

FAUSTO W. LIMA

1331
INSTITUTO DE ENERGIA

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE
PRODUTOS FORMADOS NA FISSÃO
DO TORIO 232



São Paulo
1956

FAUSTO W. LIMA

1331
INSTITUTO DE ENERGIA

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE
PRODUTOS FORMADOS NA FISSÃO
DO TORIO 232



São Paulo
1956

Tese apresentada à Congregação da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para o concurso de Docência-livre da Ca-
deira de "Físico-Química e Eletroquímica".

I N D I C E

PREFÁCIO 1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Introdução 6

CAPÍTULO II

FISSÃO

HISTÓRICO E ASPECTOS QUÍMICOS DO PROBLEMA

Introdução 11
Os Trabalhos de Fermi 13
Os Trabalhos de Otto Hahn 15
Trabalhos Consequentes dos de Hahn e Strassmann . . . 19

CAPÍTULO III

ESTUDO DA SÉRIE RADIOATIVA 4n

Introdução 25
A Série Tório ou 4n 26

CAPÍTULO IVPURIFICAÇÃO DO NITRATO DE TÓRIO USADO
E PREPARO PARA O BOMBARDEIO

Introdução	28
Purificação	29
Bombardeio de Tório	30

CAPÍTULO VEXPERIÊNCIAS PRELIMINARES PARA
CONSTATAÇÃO DA FISSÃO DO TÓRIO 232

Introdução	32
As Experiências	32
Cálculo da Quantidade de Elementos Formados na Fissão de Tório 232	36

CAPÍTULO VISEPARAÇÃO DE CÉRIO, BÁRIO, ESTRÔNCIO
E ZIRCÔNIO FORMADOS NA FISSÃO DO TÓRIO 232

Introdução	40
Esquema Adotado para a Separação	41
Separação dos Elementos do Grupo Bário, Estrôncio e Cério por Meio de Resinas Iônicas	46

	pag.
Coletor automático de Amostras	48
As Separações	49
Uso da Resina Iônica para Separação do Sulfato de Bário e Sulfato de Estrôncio	50
Síntese da Resina	51
Determinação da Capacidade Trocadora da Resina	51
Determinação da Quantidade Mínima de Resina Necessária para a Separação do Sulfato de Estrôncio	52
Separação do Zircônio	52
Controle da Contaminação, das Várias Preparações, pelo Tório e seus Descendentes	53
Contaminação do Cério	54
Contaminação do Bário e do Estrôncio	55
Contaminação do Zircônio	56
Possibilidade de não Equivalência Química do Elemento e seu Carregador Isotópico	56
Preparo das Amostras para Determinação da Atividade	57
Controle da Sensibilidade do Aparelho Contador	58

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO DAS MEIAS-VIDAS E ENERGIA DAS PARTÍCULAS

E RADIAÇÕES EMITIDAS PELOS ELEMENTOS SEPARADOS

Introdução	59
Meia-Vida do Bário	59
Meia-Vida do Estrôncio	60
Meia-Vida do Cério	61
Meia-Vida do Zircônio	61
Energia das Radiações e Partículas	61
Zircônio, Curvas de Absorção	62
Estrôncio, Curva de Absorção	63
Cério, Curvas de Absorção	64
Bário, Curvas de Absorção	64

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

P R E F Á C I O

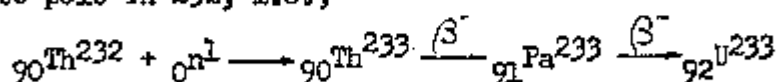
Thorium is likely to become a more important fuel than uranium (J.V. DUNWORTH (10)).

Ao aproximar-se a realização do Congresso de Genebra (*) notou-se que os periódicos científicos que se ocupam com energia nuclear, começaram a trazer menções muito mais frequentes sobre a utilização prática do tório como combustível nuclear. - No próprio Congresso um número razoável de trabalhos sobre tório foram apresentados, seja sobre ataque químico a minérios, extração com solventes, metalurgia, preparo como combustível, etc. Por outro lado, dados vitais para o uso do tório, como por exemplo determinação recente da secção de choque para fissão, não parecem ter sido apresentados. O número de Setembro de 1955 de *Nucleonics* traz um sumário das determinações da secção de choque para neutrons lentos para U-235, Pu-239, U-233 mas nenhuma referência à secção de choque para neutrons rápidos para o Th-232, como se o problema ou não fosse interessante, ou fosse interessante de mais para publicação, convindo antes que ficasse secreto. GLASSTONE (17), às páginas 82 de "The elements of Nuclear Reactor Theory" menciona em uma nota de rodapé que "for security reasons, the treatment in this book is restricted to thermal reactors". Já WALTER H. ZINN (60) do "Argonne National Laboratory" manifesta-se como favorável a um maior estudo dos reatores rápidos que utilizariam materias primas fisséis existentes na natureza em quantidades muito mais abundantes que as usadas nos reatores lentos. Também ALVIN M. WEINBERG

(*) International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Agosto 1955, Genebra.

(62) de Oak Ridge, considera que "since thorium is three times as plentiful as uranium in the earth's crust, it may ultimately be the more important fuel". MURRAY (43, p.100) comentando sobre o reator rápido de Arco, Idaho, U.S.A., EBR, Experimental-Breeder Reactor, diz ser "first reactor source of practical electrical power".

É oportuno lembrar que já em Setembro de 1945, durante uma das reuniões do Seminário de Física Nuclear realizado sob os auspícios da Fundação Getúlio Vargas no Rio de Janeiro, CINTRA DO PRADO (8) levantava a questão de se dedicar mais atenção aos estudos nucleares do tório, argumentando que se não era possível a fissão direta do tório por neutrons lentos talvez fosse possível um trabalho análogo ao feito em relação ao U-238 (também não fissível por neutrons lentos) e Pu-239. Argumentava CINTRA DO PRADO que, como fora possível obter um elemento fissível, Pu-239, como consequência da absorção de um neutron lento por U-238, e transformação por emissão de partículas beta do elemento formado até chegar em Pu-239, talvez fosse possível obter-se um elemento fissível também no caso do Th-232. Como só acontecer várias vezes no desenvolvimento das idéias científicas, não despertou a devida observação de CINTRA DO PRADO. Pouco tempo depois SEABORG, GOFMAN e STOUGHTON (52) anunciavam a descoberta da fissão, por neutrons lentos, do isótopo do urânio U-233, o qual se forma, como é perfeitamente conhecido, como consequência da captura de um neutron lento pelo Th-232, i.e.,



Que os reatores rápidos poderão ser utilizados com eficiência, e talvez num futuro não muito remoto, já não constitui mais objeto de discussão. Nesse sentido pode-se fazer um paralelo com a observação feita por S. B. DICKINSON (11), Diretor de Minas da Austrália do Sul, quando do Simpósio de Energia Atômica na Austrália: "we are no longer concerned with the if in commercial atomic power, but only with the when".

Não pretendemos defender nesta tese as exce-

lências do tório como combustível nuclear ou a sua superioridade sobre o urânio, mas apenas, admitindo que é um material utilizável para a produção de energia atômica, estudar um dos seus problemas radioquímicos para sua eventual utilização. Se o material é eventualmente utilizável então é necessário o conhecimento de suas propriedades.

Dos vinte e cinco trabalhos apresentados pelo Brasil no Congresso de Genebra (Nucleonics, June 1955, p.76) oito examinam algum aspecto do tório como material para exploração de energia nuclear. O aspecto do tratamento de minérios e produção industrial de sais de tório, que já vinha sendo estudado há bastante tempo por KRUMHOLZ e colaboradores (38), é abordado em mais de um trabalho daquela relação. Estudos de fotofissão do tório, problema que já era estudado por M. SOUZA SANTOS e colaboradores no Laboratório de Física Nuclear da Faculdade de Ciências de São Paulo, são apresentados em dois trabalhos daquela lista. Problemas de geologia são focalizados em três trabalhos.

Não são de nosso conhecimento, na literatura nacional, estudos radioquímicos sobre a fissão do tório no que diz respeito à identificação dos elementos formados na fissão. Na literatura estrangeira existem os trabalhos pioneiros de OTTO HAHN e colaboradores e publicados principalmente nos anos de 1938 a 1941 e cuja revisão é feita, nesta tese, no capítulo relativo ao histórico da fissão. Nos três volumes dedicados aos estudos radioquímicos dos elementos formados na fissão, do conjunto do "Manhattan Project Technical Section, Division IV, Plutonium Project Record, 1951", há apenas um trabalho relativo ao estudo químico da fissão do tório. Foi este estudo, relatado em sete páginas, executado por oito pesquisadores e intitulado "Preliminary study of fission products of thorium", SUGARMAN e colaboradores (50). Dos onze elementos identificados neste trabalho apenas cinco o foram com certeza; os demais, de acordo com a discussão dos autores, são identificações prováveis e sujeitas portanto a contraprovas. Trabalho de data anterior a este referido, e de autoria de TURKEVICH e MIDAY (54), foi publicado em 1950 pela Comissão de Energia Atômica Americana na tendo a classificação AECG-2862. São identificados dezessete elementos neste trabalho os quais entretanto não so

frem contraprova de existência no trabalho nº 225 do "Plutonium Project Record", embora o de nº 225 seja de data posterior ao AECG-2862.

A "List of Research Reports for Sale, United States Atomic Energy Commission" de Julho de 1955 não traz mais nenhum trabalho relativo à identificação dos elementos formados na fissão de Th-232 provocada por neutrons rápidos.

A escassez de dados relativos ao problema em questão, associada à importância que o tório deverá ter no desenvolvimento dos programas de energia nuclear nacionais, foi uma das razões que nos levaram a estudar o assunto cujos resultados apresentamos na presente tese. Outro motivo do estudo foi o mesmo se enquadrar dentro dos temas em que há cerca de cinco anos vimos trabalhando e nos especializando. Com a grande e inevitável especialização atual nos vários campos da pesquisa científica somente se atende a um tema e nele se aprofundando, sem, evidentemente, relegar os demais problemas a um plano de menor importância, é possível trazer alguma contribuição, por modesta que seja, ao enorme panorama científico moderno.

- - - - -

Causou-nos viva impressão o aparecimento, há alguns meses, em algumas revistas, de uma fotografia em que aparece em u'a mesa não maior que um metro quadrado, o equipamento usado por OTTO HAHN para a descoberta da fissão em 1939. Alguns blocos de chumbo, pilhas elétricas portáteis, um circuito eletrônico rústico, constituem a parte material que, explorada habil e incansavelmente por um apaixonado pesquisador, o levou à descoberta da mais nobre conquista científica do século vinte.

Para a execução da pesquisa que é relatada na presente tese nenhum equipamento luxuoso foi usado. Procuramos nos ater ao princípio que há varios anos vem o Professor Francisco Maffei procurando inculir em nossas mentes e que consiste em, na medida do possível, procurar contar sem

pre com os próprios recursos e que convém substituir o verbo "comprar" pelo verbo "construir". É claro que, em vista do desenvolvimento técnico atual, nem tudo é mais barato ou mais simples quando montado pelo próprio pesquisador. A não ser um "Scaler", doação do Conselho Nacional de Pesquisas, e uma fonte de radio-berílio cedida por empréstimo pelo Professor M. Souza Santos, foi este trabalho executado com os recursos comuns de um laboratório de química e com aqueles equipamentos para medidas radioativas que vimos construindo nesses últimos cinco anos.

- - - - -

Agradecemos às Indústrias Orquima S/A pela doação de todo nitrato de tório necessário a este trabalho; ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências de S. Paulo pelo empréstimo da fonte de radio-berílio; ao Professor Bergtrom Lourenço pela doação de sais de zircônio; ao Professor Tarcisio Souza Santos pela laminação das folhas de cádmio que foram usadas; e à Parson, Crosland & Cia. Ltda. pela doação de Zeo Carb H.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A necessidade do conhecimento dos produtos formados na fissão de um combustível nuclear provém de várias origens.

Após um reator atômico ter funcionado alguns meses a quantidade daqueles produtos é de tal ordem que chega a interferir com a economia de neutrons do reator, pois que eles mesmos são também absorvedores de neutrons e diminuem com isso o fluxo utilizavel de neutrons. É necessário portanto a remoção, de tempos a tempos, desta "cinza" nuclear.

A remoção da cinza cria o novo problema de, ou usá-la como sub-produto, se possível, ou apenas dispor-se da mesma como material inutil. A disposição pura e simples da cinza como se fosse um mero detrito industrial não é possível, em virtude de, como é sabido, serem os produtos de fissão altamente radioativos. É necessário, portanto, o conhecimento de quais os elementos formados na fissão, qual a quantidade dos mesmos, quais as partículas e radiações emitidas, qual a energia dessas partículas e radiações e quais as meias-vidas dos varios elementos formados. O conhecimento das meias-vidas dirá qual o tempo necessário para armazenar a cinza antes de se dispor da mesma; o conhecimento da energia e natureza das partículas e radiações dará informações sobre a espessura e natureza do material de que serão construídos os recipientes para conter os produtos de fissão, bem como sobre a necessidade ou não de se trabalhar usando a técnica de controle remoto.

Deve-se explorar também a possibilidade de se utilizar os elementos de fissão e não apenas dispô-los como meros detritos. Muitos desses elementos podem ser usados.

como traçadores ("tracers") para pesquisas científicas ou tecnológicas. Esta utilização então cria o problema de separação química dos vários elementos entre si e do combustível nuclear. Estas separações químicas envolvem técnicas peculiares e em geral necessitam trabalho a controle remoto.

A utilização dos produtos da fissão não se resume apenas ao seu uso como traçadores mas procura-se, presentemente, utilizar-se diretamente as radiações emitidas para purificação de alimentos, produção de sínteses químicas, etc., campo tão vasto que chega a constituir um ramo perfeitamente definido nos estudos químicos nucleares e que é a Química das Radiações ("Radiation Chemistry").

Um dos problemas químicos principais, em relação ao funcionamento de reatores, é a recuperação do combustível nuclear e a sua purificação e para isso é indispensável o conhecimento da natureza dos elementos de fissão para que se possa aplicar técnicas químicas adequadas às várias separações necessárias.

Os trabalhos publicados sobre fissão de tório, com exceção dos de OTTO HAHN, e o de número 225 do Plutonium Project Record, já mencionados no prefácio desta tese, dizem mais respeito ao aspeto físico do problema do que ao químico.

Os trabalhos de TURKEVICH e colaboradores (54), (55) e (56), embora tragam o título de "Radiochemical studies", examinam mais o problema das quantidades relativas de elementos formados ("fission yield") (*) em função da energia dos neutrons usados para bombardeio; o aspeto físico da questão é que realmente é examinado, tanto assim que

(*) Na falta de uma uniformização de termos nucleares, em língua portuguesa, traduzir-se-á, nesta tese, "fission yield" por "rendimento de fissão", entendendo-se que se trata de "rendimento dos produtos de fissão", e não da energia desprendida no processo.

os resultados são relatados na "Physical Reviews".

Nos trabalhos de HAHN e colaboradores (22) e (23), a respeito da fissão do tório, são identificados Ba 85 min, La 36 hs, Sr (sem indicação de meia-vida), Zr 75 min e Pa 25 d.

SUGARMAN e colaboradores (50), num estudo preliminar, acusam a formação de Se, Sr 7 h, Y, Mo, Ba 86 min, Ba 12 d, La 3,5 h e La 40 h. Admitem também a possibilidade de existência de Ce, Te, Ru, Tc, Zr e Sr de meia-vida longa, sem que entretanto tenham constatado, com certeza, a presença dos mesmos.

NISHINA e colaboradores (44) identificaram, no caso do tório, Ag, Sn, Sb, Hg, Bi, Mo, Se, Au, Cu e Cd. No trabalho de NISHINA, bem como no de SUGARMAN e os de HAHN, não são determinadas a natureza das radiações e partículas emitidas bem como a energia das mesmas.

BRETSCHER e COOK (1), bem como MEITNER e FRISCH (41), encontraram elementos cujas meias-vidas não eram as mesmas quando se formavam na fissão de urânio ou na de tório.

Ao iniciarmos o estudo do problema que é relatado na presente tese duas alternativas se nos apresentavam: ou tomar um dos isótopos formados na fissão do tório e após sua identificação fazer um estudo exaustivo de suas propriedades nucleares, determinando sua meia-vida com rigor, natureza das partículas e radiações emitidas, energia das mesmas e existência de estados isoméricos; ou então procurar separar um grupo de isótopos, deixando de lado a determinação rigorosa de suas constantes nucleares, e insistindo mais na descrição das peculiaridades físico-químicas do problema. Esta segunda alternativa nos pareceu mais conizente com a natureza de um trabalho de Físico-Química.

Como bem o observou WILES (61): "Many interesting difficulties must be faced in nuclear chemical work, and fission-product chemistry is in many ways quite different from other chemical fields". Na presente tese, como em ge-

ral na química dos produtos de fissão, técnicas que podem parecer não ser muito ortodoxas, tiveram que ser usadas; por exemplo, na separação de bário e estrôncio, quando estes dois elementos se encontravam presentes em uma mistura, era mais conveniente, no nosso caso, a precipitação de ambos ions na forma de sulfato e separação posterior dos dois sulfatos, com forma será descrito em detalhes no capítulo respectivo. Tal técnica pode não seduzir muito o químico analista, mas o radioquímico verá imediatamente as vantagens que podem trazer.

Outra decisão que tivemos que tomar quanto a quais os aspetos que deveriam ser encarados neste exame de produtos de fissão de tório, era relativamente à tentativa de separação dos isótopos livres de carregadores ("carrier free") ou com carregadores ("with carriers"); i.e., se devíamos ou não juntar os isótopos não radioativos dos daqueles que se supunha formarem na fissão ou tentar a separação sem os carregadores isotópicos. Os trabalhos de química de fissão podem ser feitos, em geral, não se usando os carregadores isotópicos quando a fonte de neutrons usada é tal que as quantidades formadas dispensam o uso de carregadores, i.e., as quantidades são tais que podem, p.ex., serem precipitadas; é o que acontece quando o fluxo de neutrons é fornecido pelas próprias pilhas atômicas com cerca de 10^{12} a 10^{14} neutrons/seg. cm^2 ou com fontes de rádio-berílio muito fortes. O mesmo acontece quanto à determinação quantitativa dos elementos formados, i.e., da construção das curvas de rendimento de fissão ("fission yield") dos elementos formados. Em nosso caso dispunhamos de uma fonte de neutrons cuja emissão era de 10^6 neutrons/seg. De tal forma seria mais conveniente o trabalho usando a técnica dos carregadores isotópicos, deixando as determinações livres de carregadores para quando fosse possível dispormos de uma fonte intensa de neutrons. Pela mesma razão não foi feita nenhuma tentativa de construção das curvas de rendimento de fissão em função do número de massa.

Como consequência das considerações aqui expostas a orientação que parecia convir ao desenvolvimento do presente trabalho foi a seguinte: em virtude da fonte de neutrons usada não ser forte, o mais indicado seria procu-

rar identificar os isótopos que se formassem em maior abundância. Fazendo um paralelo com o caso do urânio e admitindo, em primeira aproximação, que os isótopos formados na fissão do tório seriam os mesmos que os formados na do urânio e, aproximadamente, nas mesmas quantidades, seria então o caso de se procurar identificar os mesmos isótopos que se formavam em maior quantidade na fissão do urânio. É evidente que se esta hipótese não se confirmasse, o modo de se iniciar a investigação teria que ser outro. Conviria também que os isótopos escolhidos tivessem meias-vidas suficientemente longas e que permitissem as separações químicas sem sofrerem uma redução muito-grande nas suas atividades. E além disso que as energias de suas radiações e partículas fossem suficientemente fortes para permitir a identificação dos elementos mesmo em quantidades muito pequenas.

Examinando a lista dos isótopos formados na fissão do urânio (*), e admitindo ainda aquele paralelismo acima referido, observa-se que zircônio, cério, bário e estrôncio seriam quatro elementos com isótopos que teriam as características acima enumeradas, i.e., meia-vida suficientemente longa para as separações químicas necessárias, energia das radiações emitidas suficientemente fortes e formando-se, no caso do urânio, em quantidades relativamente altas, i.e., de 5 a 6%.

Por esta razão decidimos investigar a existência de isótopos de zircônio, cério, bário e estrôncio bem como a possibilidade de separação dos mesmos e a determinação aproximada de suas constantes nucleares mais importantes, i.e., meias-vidas e energia das partículas e radiações emitidas. Os isótopos de meia-vida longa, desses elementos, não são investigados nos trabalhos citados acima, NISHINA (44), SUGARMAN (50) e HAHN (22) e (23), bem como não são determinadas a energia das radiações emitidas.

(*) Nuclei formed in fission: decay characteristics, fission yields, and chain relationships. Issued by the Plutonium Project, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2411 (1946).

CAPÍTULO II

FISSÃO

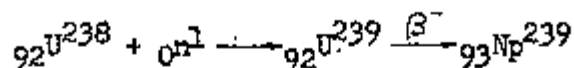
HISTÓRICO E ASPECTOS QUÍMICOS DO PROBLEMA

The importance of the roles of the physicist and the engineer in the atomic industry are generally understood, but the extent of the chemical effort involved is still too little appreciated. Nevertheless, it is a fact that plutonium production by means of natural uranium piles requires many more chemists than physicists and engineers together. Atomic power stations must be associated with vast chemical plants for the manufacture and recycling of the fissile materials and for the treatment and disposal of radioactive waste products. (E. GLUECKAUF, Chemical aspects of the atomic industry (21).

INTRODUÇÃO

Durante os anos de 1935 a 1939 o processo nuclear hoje conhecido como "fissão" foi posto em prática em vários países por um número grande de pesquisadores, a maioria dos quais não perceberam o que realmente estavam observando. Durante estes anos havia, na América do Norte e na Europa, um interesse muito grande sobre a possibilidade de se obter elementos com número atômico superior a 92, os que seriam chamados elementos transurânicos. O método usado consistia em bombardear urânio com neutrons e assim produzir um isótopo de urânio que seria radioativo e beta emi-

sor; êste então, após emissão beta-menos, transformar-se-ia no elemento 93 (que hoje tem o nome de neptúnio, Np). As equações nucleares do processo seriam



Predizia-se, na época, ser o elemento 93 um alfa emissor e em consequencia vários investigadores procuraram identificar estas partículas alfa. O que se encontrou, entretanto, foram vários elementos radioativos beta-menos emissores e com propriedades químicas extremamente semelhantes às de elementos já existentes; um deles, em particular, tinha um comportamento químico muito análogo ao do bário e por essa razão supôs-se ser um novo isótopo de rádio.

Os últimos a provocarem êste processo nuclear, antes da descoberta do fenomeno da fissão, e os primeiros a reconhecerem a sua verdadeira natureza foram OTTO HAHN e FRITZ STRASSMANN (24) os quais publicaram em Janeiro de 1939 as suas conclusões e que na época estavam em contradição com os fatos estabelecidos da Física Nuclear. Os resultados encontrados eram tão surpreendentes que até a redação do trabalho foi feita em linguagem pouco comum aos trabalhos científicos: "Wir kommen zu dem Schluss: Unsere "Radiumisotope" haben die Eigenschaften des Bariums; als Chemiker müssten wir eigentlich sagen, bei den neuen Körpern handelt es sich nicht um Radium, sondern um Barium; den andere Elemente als Radium oder Barium kommen nicht in Frage.

Als Chemiker müssten wir aus den kurz dargelegten Versuchen das oben gebrachte Schema eigentlich umbenennen und statt Ra, Ac, Th die Symbols Ba, La, Ce einsetzen. Als der Physik in gewisser Weise nahestehende "Kernchemiker" können wir uns zu diesem, allen bisherigen Erfahrungen der Kernphysik widersprechenden, Sprung noch nicht entschliessen. Es könnten doch vielleicht eine Reihe seltsamer Zufälle unsere Ergebnisse vorgetäuscht haben". (24) (*).

(*) Nós chegamos à seguinte conclusão: nossos "isótopos de

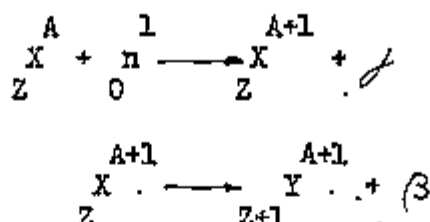
Os elementos formados, de acordo com HAHN e STRASSMANN, portanto, só poderiam ter sido formados como o resultado da separação do átomo de urânio em duas partes aproximadamente iguais.

OS TRABALHOS DE FERMI

Foi principalmente ENRICO FERMI, na Universidade de Roma, em 1934, quem visualizou a importância dos neutrons para a produção de reações nucleares. FERMI e seu grupo, constituído por AMALDI, d'AGOSTINO, PONTECORVO, RASSETTI e SEGRE, bombardearam, com neutrons, praticamente todos os elementos da classificação periódica dos elementos obtendo assim um número enorme de isótopos radioativos artificiais. Em geral, os processos de formação desses isótopos eram aqueles em que o núcleo de um elemento capturava um neutron lento, formando assim um isótopo do elemento bombardeado e com número de massa uma unidade maior que o do isótopo do qual provinha; o isótopo formado era instável e por emissão de partículas beta-menos formava o isótopo do elemento de número atômico imediatamente acima àquele que fora bombardeado. Em geral, o isótopo do elemento formado após a emissão da partícula beta era estável. As reações nucleares que representam estes fenômenos são, no caso de um isótopo de um elemento X de número atômico Z e número de massa A:

rádio" têm as propriedades de bário e nós devemos realmente dizer que, relativamente ao novo elemento, nós não estamos trabalhando com rádio, mas sim com bário.

Como Químicos nós trocaríamos os símbolos Ra, Ac e Th (no trabalho em questão) de nosso esquema por Ba, La e Ce ... (embora) como Químicos Nucleares, extremamente associados com a Física, nós não podemos decidir em tomar este passo, em contradição com todos os fatos experimentais da Física Nuclear. É possível que uma série de coincidências estranhas tenham falsificado os nossos resultados.



Continuando as experiências com os diversos elementos FERMI e colaboradores chegaram até o urânio e então supuseram que o mesmo tipo de reação iria se dar, i.e., formar-se-ia o primeiro elemento transurânico e com número atômico 93, conforme já foi indicado na introdução deste capítulo. Em verdade esta reação, captura de um neutron pelo urânio-238 e formação subsequente do neptúnio-239, também se processava em realidade; entretanto, o processo realmente importante que estava tendo lugar era o que mais tarde seria descoberto por HAHN e STRASSMANN, i.e., a fissão do átomo de urânio.

Supondo FERMI e colaboradores que havia se formado o elemento 93 tentaram então sua separação química. O elemento 93 vindo imediatamente após o urânio, de acordo com a classificação periódica, deveria ter propriedades químicas análogas às dos elementos de número atômico 25, 43 e 75, i.e., manganês, tecnício e rênio. Por essa razão, FERMI e seu grupo (12) juntaram à solução de urânio, previamente bombardeada por neutrons, um sal de manganês precipitando-se em seguida, o MnO_2 . Junto com o precipitado de MnO_2 foram detectadas duas atividades com meias-vidas respectivas de 13 minutos e 90 minutos, atividades estas não encontradas no urânio ou seus descendentes.

Comparando o resultado encontrado com os obtidos previamente quando do bombardeio dos demais elementos da classificação periódica, pareceria razoável atribuir-se aquelas atividades de 13 minutos e 90 minutos a isótopos do elemento 93 o qual FERMI esperava que ia se formar.

O trabalho de FERMI, entretanto, não foi acei

to por todos pesquisadores do assunto. IDA NODDACK (45) criticou o trabalho de FERMI argumentando que vários elementos são coprecipitados pelo MnO_2 (aliás, o MnO_2 é usado em Radioquímica como um excelente "arrastador", bem como o hidróxido férrico e o de alumínio). Sugriu IDA NODDACK que o átomo do urânio bombardeado poderia partir-se e formar elementos de números atômicos menores, e que em consequência uma prova indiscutível da formação dos elementos transurânicos só seria obtida quando se tivesse mostrado que o suposto elemento 93 não era nenhum dos elementos da classificação periódica. Contrariavam, entretanto, as observações de IDA NODDACK, fatos estabelecidos da Física Nuclear e em consequência não foram levados a sério, não influenciando nos desenvolvimentos posteriores.

OS TRABALHOS DE OTTO HAHN

Neste estágio dos trabalhos dois grandes radioquímicos interessaram-se pelos mesmos: OTTO HAHN e LISE MEITNER. O primeiro trabalho de HAHN e MEITNER relativamente aos supostos elementos transurânicos consistiu em examinar se os elementos de meia-vida 13 minutos e 90 minutos eram isótopos do elemento de número atômico 91, protoactínio (25). O trabalho seria fácil pois desde a descoberta do protoactínio (em 1917), HAHN já estava familiarizado com suas propriedades sendo aliás o descobridor de um de seus isótopos, o de meia-vida de 6,7 horas (26, p. 17); como consequência desse trabalho ficou provado que não se tratava do elemento 91.

De acôrdo com o desenvolvimento científico da época, e com seus trabalhos sobre o protactínio, HAHN achou possível que o elemento de meia-vida 13 minutos fosse realmente um transurânico, conforme o dizia FERMI.

Entretanto, após mais alguns anos de trabalhos, HAHN, MEITNER e agora em colaboração com STRASSMANN, observaram a formação de um grande número de elementos radioativos artificiais que pareciam originar-se direta ou indiretamente do suposto isótopo do urânio que se formava

quando do bombardeio com neutrons e portanto existiriam mais de um transurânico (26, p. 18). Esquemas de desintegrações radioativas foram imaginados levando a elementos de número atômico até 96.

X Em 1937 e 1938 CURIE e SAVITCH (5) identificam um elemento radioativo com meia-vida de 3,5 horas formado no bombardeio do urânio com neutrons lentos. De acordo com CURIE e SAVITCH o elemento não era actínio mas parecia ter as propriedades de um terra-rara; parecia-se com lantânio e só podia ser separado do mesmo por cristalização fracionada. Não completamente convencidos CURIE e SAVITCH admitiram ser o elemento 3,5 horas um outro transurânico. HAHN e STRASSMANN tentaram, então, obtê-lo (27). As conclusões desse último trabalho foram de que o átomo de urânio bombardeado, U-239, sofreria duas emissões alfa (decréscimo de quatro unidades no número atômico) dando, como resultado, tres isótopos de rádio, beta ativos; estes isótopos de rádio-transformar-se-iam em actínio por emissão de partículas beta:



X Os três isótopos de rádio eram explicados como estados isoméricos. De acordo com as próprias palavras de HAHN (26, p. 20): "The conclusion that radium isotopes had been produced was the only one possible since, according to the chemical properties, only barium and radium could be considered. Barium was, according to the physical viewpoint of the time, impossible, and thus only radium was left" (*). A formação de rádio nas condições descritas era bastante surpreendente: não se conhecia desintegrações por emissão de partículas alfa como consequência da absorção de neutrons de baixa energia

A separação desses elementos radioativos for-

(*) Note-se que já se começava a falar em bário e que se aproximava a descoberta da fissão.

dados pelas duas emissões alfa e uma beta foi feita juntan-
do-se um sal de bário para funcionar como carregador (é sa-
bido que o bário é excelente carregador para o rádio). En-
tretanto, HAHN e colaboradores não precipitaram o bário na
forma de sulfato, o qual tem uma superfície muito grande e
adsorve um grande número de ions que eventualmente estejam
na solução. De acordo com HAHN (26, p. 20) foi STRASSMANN
quem sugeriu a precipitação na forma de cloreto de bário em
ácido clorídrico concentrado; nestas condições o cloreto de
bário cristaliza-se muito bem e precipita não contaminado
por outras substâncias, com exceção de rádio. Aproximava-
se cada vez mais-a descoberta da fissão.

Acontece que as misturas de bário-rádio obti-
das apresentavam uma atividade extremamente fraca em virtu-
de de, segundo HAHN, haver muito pouco rádio e uma grande
quantidade de bário o qual absorvia as radiações emitidas
pelo rádio. O passo lógico seguinte seria separar o rádio
do bário que fora juntado como carregador e assim poder exa-
minar a radioatividade do rádio sem a absorção das radia-
ções por parte do bário. Esta separação nada teria de di-
fícil pois, embora trabalhosa, era perfeitamente exequível e
OTTO HAHN estava perfeitamente familiarizado com esta téc-
nica, tendo mesmo estabelecido as leis que governam a forma-
ção de cristais mistos de rádio e bário (28, Cap. IV).

As separações tentadas resultaram em completo
fracasso. x

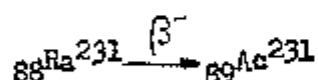
HAHN (26, p. 21) justificou a impossibilidade
de separação em virtude de ser extremamente pequena a quan-
tidade de rádio: eram apenas alguns milhares de átomos de-
tectáveis por um contador Geiger-Müller, mas arrastados com-
pletamente pelo bário em virtude da semelhança de proprie-
dades.

Para verificar esta última hipótese HAHN pre-
parou misturas de bário-rádio usando isótopos naturais de
rádio, mas misturas com quantidades ínfimas de rádio atin-
gindo mesmo o limite mínimo de indicação num contador Gei-
ger. Tinha assim, HAHN, u'a mistura perfeitamente análoga
aquela que não conseguira separar.

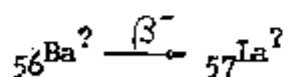
Esta mistura bário-rádio, feita com os isótopos naturais de rádio, foi submetida ao mesmo processo de separação anterior e que falhara na mistura bário-rádio artificial (o proveniente da suposta desintegração alfa do urânio 239). A separação deu resultado positivo, i.e., foi possível separar-se o bário do rádio natural, o que mostrava que o insucesso na mistura bário-rádio artificial não era devido à pouca quantidade de rádio!

Continuando com a série de investigações HAHN e colaboradores juntaram isótopos naturais de rádio aos supostos isótopos artificiais de rádio e experimentaram a mesma separação de u'a mistura bário-rádio. Resultado: os isótopos naturais de rádio separavam-se do bário e os artificiais, que provinham das supostas desintegrações alfa, não se separavam.

Já admitindo a possibilidade de ser o "rádio artificial" o próprio bário, HAHN considerou: se for rádio, o elemento que se forma por emissão de partículas beta é o actínio:



se for bário, o elemento que se forma tem que ser o lantânio:



Seguindo esta ordem de idéias o grupo de HAHN juntou actínio e lantânio ao descendente do suposto rádio artificial. Em seguida efetuaram a separação dos dois: o descendente do "rádio" artificial acompanhou o lantânio.

Ficou portanto demonstrado que o suposto rádio artificial era na verdade um isótopo artificial de bário; o lantânio só poderia provir, por desintegração beta, do bário, mas nunca do rádio.

Uma série de contraprovas finais foram feitas. O isótopo, já agora identificado como bário, foi purificado e misturado com um pouco de bário inativo. A quarta parte desta mistura bário artificial (radioativo)-bário inativo foi guardada como padrão e as outras três quartas partes foram submetidas ao seguinte ciclo de transformações químicas: cloreto de bário —> succinato de bário —> nitrato de bário —> carbonato de bário —> cloreto de bário.

A atividade deste último cloreto de bário foi medida e comparada com a do padrão (também na forma de cloreto): dentro dos erros experimentais era igual a três vezes a do padrão.

A cristalização de tantos sais, e tão diferentes, não produziu a separação do bário inativo (carregador) e do bário ativo.

A primeira comunicação ao mundo científico destas observações foi feita em 6 de Janeiro de 1939 (24) e de acordo com HAHN (26, p. 23), "were in opposition to all the phenomena observed up to the present in Nuclear Physics".

Como o número de massa do bário é muito menor que o do urânio HAHN sugeriu que um outro elemento também se formava, de tal forma que os dois números de massa somados dariam o do urânio: "Dis-Summe der Massenzahlen Ba + X, (elemento 43), also Z.B. 138 + 101, ergibt 239!" (24).

Tinha sido descoberta a fissão (6 de Janeiro de 1939).

TRABALHOS CONSEQUENTES DOS DE HAHN E STRASSMANN

Numa comunicação à revista inglesa Nature, datada de 16 de Janeiro de 1939 e publicada em 18 de Fevereiro de 1939, MEITNER e FRISCH (41) sugeriram uma interpretação dos resultados encontrados por HAHN e STRASSMANN, sugerindo esta que veio a constituir a correta interpretação dos fatos. De acordo com MEITNER e FRISCH, a primeira vista, os

resultados de HAHN e STRASSMANN pareciam muito difícil de serem compreendidos. A formação de elementos com número atômico muito inferior ao do urânio tinha sido considerada antes mas fora sempre rejeitada por razões físicas e por a evidência química não ser nada positiva. E concluíam: "It seems possible that the uranium nucleus has only small stability of form, and may after neutron capture, divide itself into two nuclei of roughly equal size". A este processo de divisão de um núcleo pesado em duas partes aproximadamente iguais, MEITNER e FRISCH deram o nome de "fissão" (Kernspaltung, fission nucleaire, fission, fissão).

A presença de elementos muito mais leves que o urânio, tais como o bário e o lantânio, poderia assim ser explicada.

Indicaram ainda MEITNER e FRISCH que em virtude da relação alta neutron-protons naquêles elementos leves formados na fissão, êles seriam instáveis e procurariam atingir a estabilidade por emissão de partículas beta-menos. Sabe-se hoje que, no caso de elementos formados na fissão do urânio 235, até seis transformações sucessivas podem dar-se por emissão de partículas beta-menos.

MEITNER e FRISCH (41) mostraram também que uma libertação extraordinariamente alta de energia deveria ter lugar nesse processo e que os elementos leves formados teriam energia cinética suficiente para atravessar uma camada fina de urânio ou percorrer cerca de 2 a 3 centímetros no ar, como hoje é sabido. A demonstração experimental desse fato foi feita, praticamente contemporaneamente, por JO-LIOT (33) e FRISCH (13).

Em 26 de Janeiro de 1939 o físico dinamarquês NIELS BOHR comunicou os resultados de FRISCH e MEITNER durante uma conferência que fez em um Congresso em Washington, D.C., U.S.A. (15, p. 347), resultando daí uma série de confirmações das experiências feitas na Europa. Confirmações com experiências físicas, principalmente, e não químicas, foram obtidas nos Estados Unidos. Não cabe, neste capítulo em que se examina o aspeto químico do problema da fissão, a descrição dessas experiências de Física Nuclear, mas em

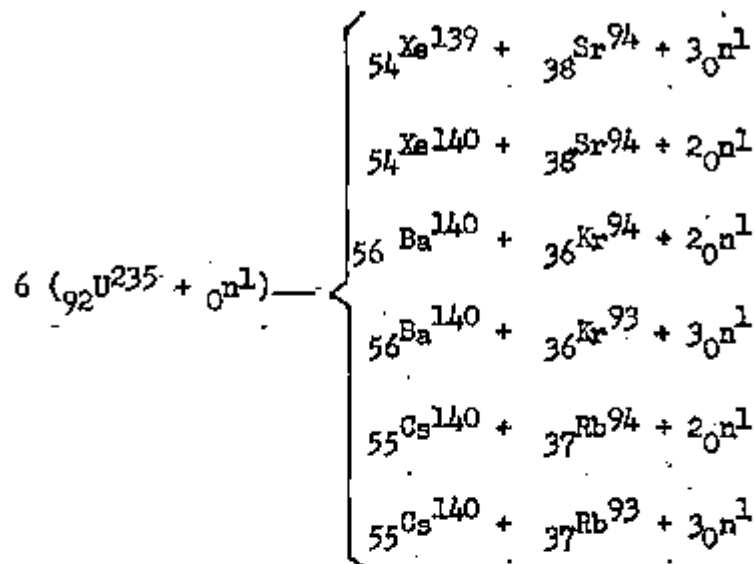
síntese pode-se dizer que todas elas provaram que enormes quantidades de energia eram desprendidas quando do processo da fissão, conforme o previram MEITNER e FRISCH (41).

Além disso foram identificados vários outros elementos na fissão do urânio, entre os quais bromo, criptônio, estrôncio, molibdênio, rubídio, antimônio, telúrio, iodo, xenônio e césio, sendo que a maioria dos trabalhos de identificação estava terminada um mês após a data da descoberta da fissão (15, p. 348).

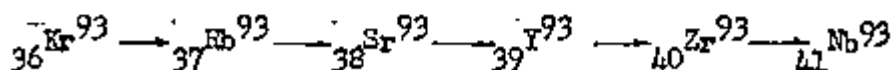
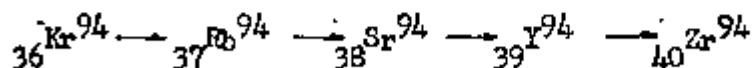
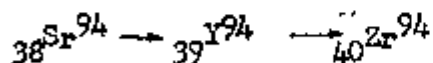
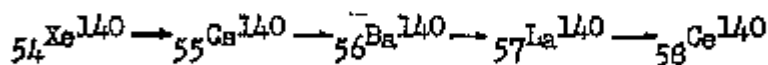
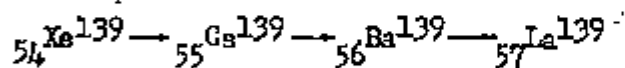
No mesmo Congresso realizado em Washington, FERMI mencionou a possibilidade de que houvesse a emissão de neutrons no processo de fissão e pouco depois von HALBAN, JOLICOT e KOWARSKI (28) e (29), em França, demonstraram experimentalmente a existência desses neutrons, sabendo-se hoje ser de 2,5, em média, o número de neutrons libertados na fissão do urânio 235, fato que torna possível a reação em cadeia nos reatores nucleares e bombas atômicas.

Em Setembro de 1939 BOHR e WHEELER (2) mostraram teoricamente que, no caso do urânio, quando se usava neutrons de baixa energia para o bombardeio, dava-se a fissão do isótopo U-235; no caso do tório 232 ou do urânio 238, a fissão se dava somente com neutrons de alta energia (a partir de 1 Mev).

A soma de conhecimentos adquiridos até então permitiram concluir que um mesmo elemento que aparecia na fissão poderia formar-se diretamente da fissão ou como consequência das desintegrações beta-menos dos elementos formados diretamente. Supondo que os neutrons libertados sejam dois ou três pode-se ter, p.ex., as reações seguintes, como consequência da fissão:



Os elementos formados diretamente desintegram-se por emissão beta-menos, cada um com a meia-vida própria, segundo as reações:

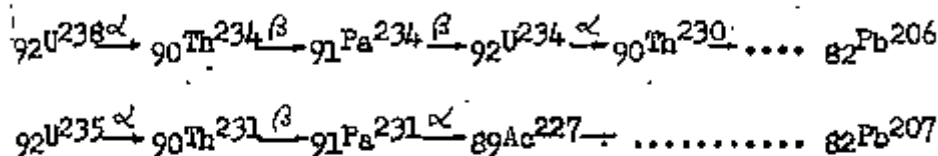


Além da emissão de partículas beta, MEITNER (42), e também vários outros investigadores, verificaram a

emissão de radiação gama de várias energias.

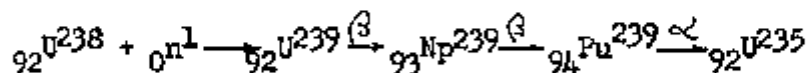
Em resumo, os processos nucleares que podem ocorrer no urânio são:

1 - As conhecidas transformações radioativas naturais:



2 - A fissão nuclear resultando na formação de isótopos artificiais dos elementos de número atômico de 30 a 64, inclusive; há emissão de neutrons neste processo tornando possível uma reação em cadeia.

3 - Captura de um neutron lento resultando daí a formação dos elementos transurânicos:



O processo 3 entra em competição com o processo 2, pois consome neutrons que poderiam ser usados para fissão. É uma questão de tecnologia o evitar competição para facilitar, o mais possível, a reação em cadeia.

Os trabalhos análogos feitos com o tório, e cuja revisão interessa a esta tese, foram discutidos no Capítulo I.

A revisão histórica, conforme dito no início do capítulo, foi feita dando-se mais ênfase ao aspecto químico; uma revisão introdutória em que o aspecto físico é discutido em mais detalhe é apresentada por TURNER (57), e, em obra antiga, trata-se de um artigo extremamente bem feito.

VILAR (59a) examina, em excelente monografia, o problema aproveitamento da energia nuclear, estudando-o no asp que mais interessa ao engenheiro.

CAPÍTULO III

ESTUDO DA SÉRIE RADIOATIVA $4n$

INTRODUÇÃO

Todos elementos químicos existentes na natureza, com número atômico superior a 83, são radioativos.

Esses elementos são incluídos em três grupos e formam as chamadas séries radioativas naturais. Uma delas tem o urânio 238 como genitor ("parent") e apresenta quatorze transformações (oito por emissão de partículas alfa e seis por emissão de partículas beta) atingindo, após as transformações, um isótopo estável de chumbo, chumbo 206. Esta série é denominada Série Urânio. Como os números de massa mudam por quatro unidades em cada emissão alfa e não mudam nas emissões beta, os membros desta série têm o seu número de massa diferindo de múltiplos de quatro e podem ter os números de massa representados por $4n + 2$, onde n é um número inteiro. Por esta razão a Série Urânio é também chamada Série $4n + 2$.

Outra série natural é a Série Tório ou Série $4n$, em que o genitor é o tório 232 sendo o chumbo 208 o isótopo final e estável da série.

A terceira série é chamada Série Actínio-urânio ou Série $4n + 3$, sendo o genitor o urânio 235 e o isótopo final chumbo 207.

Reações nucleares artificiais deram origem à Série $4n + 1$ que inclui vários elementos transurânicos e cujo genitor é o curio 241 e o isótopo estável final bismuto 209 (14, p. 15). PEPPARD (47) e colaboradores encontra-

ram elementos da Série $4n + 1$ na monazita brasileira.

A SÉRIE TÓRIO OU $4n$

Para que se possa bem compreender as eventuais interferências nos trabalhos de radioquímica, causadas pelos descendentes do tório 232 quando este elemento é usado e para que se possa imaginar processos de purificação do tório 232 de seus descendentes, convém um exame desta Série.

A Figura III-1 indica o esquema de desintegrações desta série segundo a conhecida Tabela de Segré, em que nas abcissas são colocados os números de prótons (ou número atômico) de cada elemento e nas ordenadas os números de nêutrons dos isótopos dos vários elementos, conforme é sabido; ao longo das diagonais da direita para esquerda (e de baixo para cima) ficam, portanto, os isóbaros. Os símbolos químicos dos elementos, atualmente adotados, estão escritos nas abcissas, juntamente com os números atômicos; os símbolos dos nomes históricos dos mesmos elementos como P.ex., ThX, ThA, ThE, etc., estão colocados dentro do quadro de cada isótopo. A tendência hoje é abandonar os símbolos antigos e usar os modernos com os respectivos números de massa.

Observando-se a Figura III-1 nota-se, portanto, que todo tório é acompanhado de impurezas constituídas pelos descendentes rádio, actínio, radônio, polônio, bismuto, chumbo e tálio. As quantidades relativas desses rádio elementos depende da idade da preparação de tório, i.e., de quando o tório foi separado do minério; serão tanto menores quanto mais recente a separação. KIRBY e KREMER(35) e (36) publicaram tabelas que permitem o cálculo, nas séries radioativas naturais, da quantidade de cada isótopo existente em função da idade.

Note-se que, numa preparação de tório, ter-se-á presente partículas alfa, beta e radiações gama.

No caso do estudo dos elementos formados na

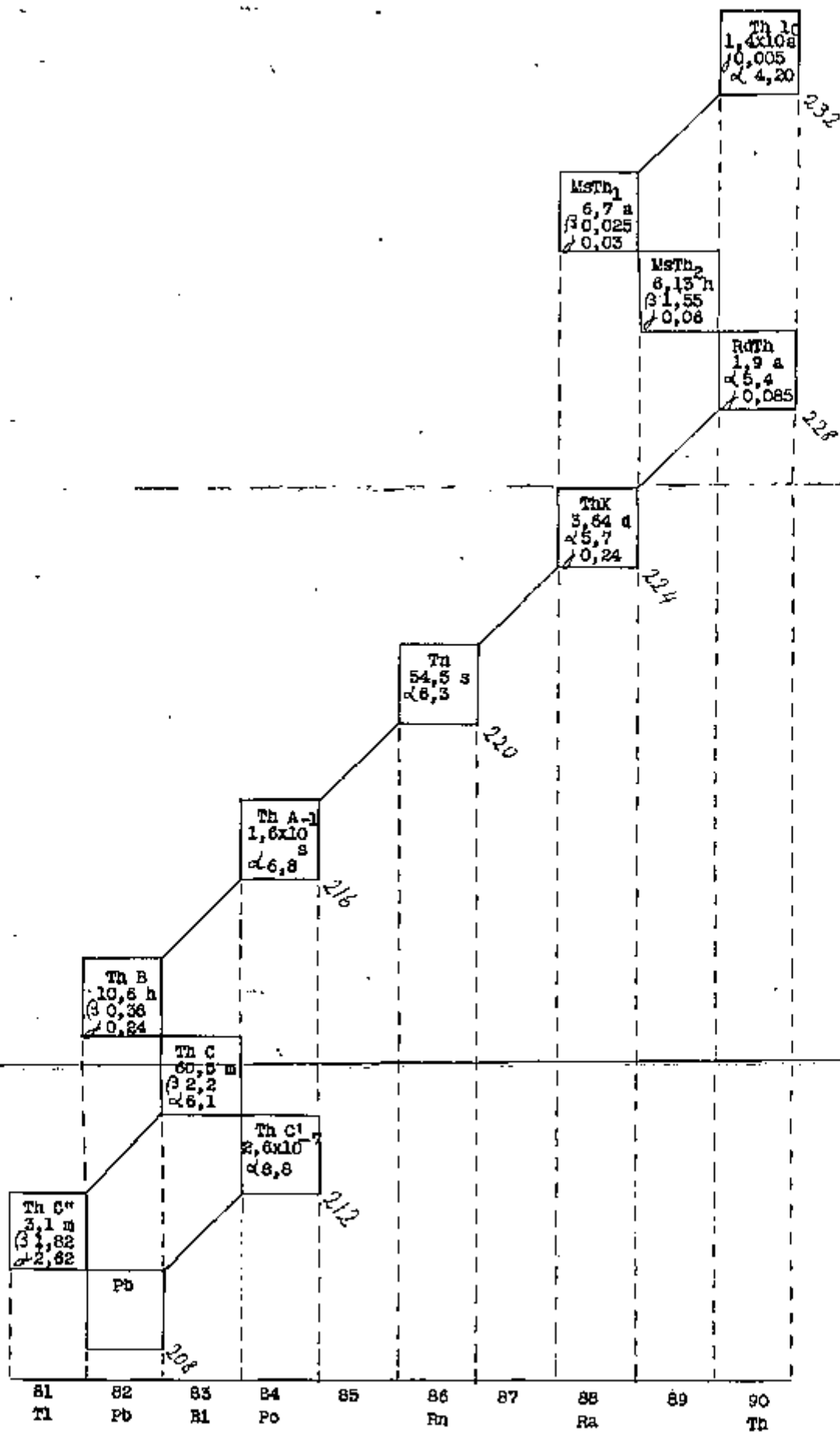


Figure III-1
A Série Tório ou 4n

fissão do tório deve-se saber as possíveis interferências dos descendentes naturais com os elementos de fissão - para não se chegar a conclusões falsas. Assim, p.ex., o rádio (RaTh_1 e ThK) interfere com as separações de bário e estrôncio; o chumbo (ThB) também interfere, ainda que menos que o rádio, com as separações de bário e estrôncio; o actínio (AcTh_2) interfere com as separações de lantânio; o radônio interfere com a separação de produtos gasosos como o criptônio e o xenônio. Em geral estas interferências se dão por coprecipitação, conforme já foi mostrado por LIMA (39, p. 30 e seg.).

Como consequência da possibilidade dessas interferências surge a necessidade, ou pelo menos a conveniência, de se eliminar o mais possível os descendentes do tório antes de submetê-lo a bombardeio, especialmente se o sal de tório já foi preparado há muito tempo. Mesmo que o tempo de bombardeio seja longo compensa sempre a purificação, pois a quantidade de descendentes que se regeneram durante o bombardeio é sempre menor que a existente inicialmente.

Os trabalhos de purificação do sal de tório usado serão descritos no capítulo seguinte.

CAPÍTULO IV

PURIFICAÇÃO DO NITRATO DE TÓRIO USADO

E PREPARO PARA O BOMBARDEIO

INTRODUÇÃO

O nitrato de tório usado nas experiências, e fornecido pelas Indústrias Orquima S/A, era extremamente puro e apresentava a análise que consta na Tabela IV-1.

Terras raras	não encontrado
Fe (Fe_2O_3)	0,001 %
P_2O_5	0,0005 %
SO_3	0,8 %
SiO_2	não encontrado

Tabela IV-1

Análise do Nitrato de Tório Usado nas Experiências

Como em todo trabalho de radioquímica, pode-se admitir um grau de impureza razoavelmente alto em materiais estáveis; mas o controle rigoroso tem que ser feito sobre as impurezas radioativas. A eliminação das impurezas radioativas, no caso os descendentes do tório 232, tem que ser feita pelo radioquímico antes do trabalho específico a ser realizado.

PURIFICAÇÃO

O princípio da purificação consiste em arrastar, com carregadores convenientes, os vários descendentes radioativos do tório que constam da Tabela III-1.

Cerca de 650 gramas de nitrato de tório, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foram dissolvidos em água juntando-se em seguida 3,0 gramas de nitrato de bário e 3,0 gramas de nitrato de chumbo. O bário e o chumbo foram então precipitados usando-se a quantidade equivalente de ácido sulfúrico. A solução de nitrato de tório, na qual se formara os precipitados de sulfato de bário e de chumbo, foi mantida em agitação por meia hora, deixando-se então em repouso por uma hora. Os precipitados foram separados por filtração e lavados a um contador Geiger; o precipitado (mistura de PbSO_4 e BaSO_4) apresentava-se altamente ativo e a determinação da meia-vida do produto ativo indicou 3,6 dias, o que mostra o arrastamento do rádio pelos precipitados de sulfato de bário e de chumbo.

A solução resultante foi submetida ao mesmo tratamento mais duas vezes; a atividade encontrada no terceiro precipitado de sulfato de bário e de chumbo era extremamente baixa, indicando uma remoção praticamente completa de chumbo; a atividade do precipitado foi examinada durante várias horas tendo diminuído com a meia-vida de 10,6 horas, o que indica também a remoção do rádio pela primeira e segunda precipitações dos sulfatos de bário e chumbo. A eliminação do rádio resulta na conseqüente eliminação de radônio, polônio, bismuto, chumbo e tálio, conforme o indica a-Figura III-1.

Resta a eliminação do actínio (ver Figura III-1). Esta foi feita juntando à solução de nitrato de tório, já livre do rádio e seus descendentes, 5,0 gramas de nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; o lantânio, que está na mesma coluna que o actínio na classificação periódica, tem as propriedades químicas muito análogas às do actínio e é um

excelente arrastador do mesmo. Em seguida, à solução de nitrato de tório foram juntados 3,5 litros de uma solução saturada de carbonato de amônio. Forma-se de início um precipitado de carbonato de tório o qual se dissolve quando o resto da solução de carbonato de amônio é juntado. O lantânio, entretanto, precipita-se na forma de carbonato e arrasta consigo o actínio. O precipitado de carbonato de lantânio-actínio foi separado da solução por centrifugação usando-se uma centrífuga "Sharples Super Centrifuge", de alimentação contínua, e com cerca de 15 000 rpm. O processo de purificação com lantânio foi repetido mais duas vezes, sendo que o terceiro precipitado de carbonato de lantânio já não apresentava mais nenhuma atividade.

Em seguida a solução de carbonato de tório foi tratada com ácido nítrico concentrado até a precipitação do tório na forma de carbonato básico ($\text{ThCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (50). O carbonato básico de tório foi em seguida secado ao redor de 35 a 40°C; não convém secagem em temperatura mais alta em virtude de parte do carbonato se transformar em óxido de tório, que é insolúvel em carbonato de amônio e o qual será usado para redissolução do carbonato básico.

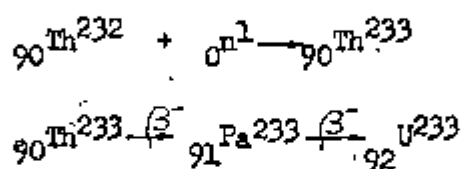
Todas as drogas usadas para a purificação do nitrato de tório, bem como as usadas na separação dos elementos de fissão, eram de origem "Baker's" Analysed, C.P."

BOMBARDEIO DO TÓRIO

O carbonato básico de tório, obtido no processo de purificação descrito, foi colocado em um bequer "Pyrex" de 800 ml. No centro da massa de carbonato de tório colocou-se a fonte de rádio-berílio a qual estava dentro de um tubo de vidro "Pyrex" com cerca de 5 cm de altura por 2 cm de diâmetro. A fonte de rádio-berílio estava completamente cercada pelo carbonato de tório para se aproveitar ao máximo o fluxo de neutrons.

Sendo o tório fissil por neutrons rápidos(40), procurou-se um meio de eliminar os neutrons lentos que even

tualmente viessem a se formar por choques com a massa de carbonato de tório. Para isso envolveu-se o bequer com uma folha de cádmio que, como é sabido, tem uma alta secção de choque de absorção para neutrons lentos, com cerca de 0,5mm de espessura. O uso do vidro "Pyrex", quer para o bequer, quer para o tubo que envolvia a fonte de rádio-berílio, também facilita a absorção de neutrons lentos, pois o vidro "Pyrex" contém boro cuja secção de choque de absorção para neutrons lentos também é elevada. Dessa maneira evita-se a captura de neutrons lentos pelo tório o que faria com que surgissem elementos indesejáveis, não de fissão, complicando o processo de separação. Os elementos que se formariam dessa captura seriam:



O carbonato de tório foi então bombardeado por espaço de tempo que variou de 10 dias a um mês. Uma das experiências, para confirmação de existência do bário e estroncio, foi feita usando-se nitrato de tório em vez de carbonato. Isto em nada modifica o aspeto da questão, só diferenciando o tratamento subsequente, do sal de tório, para a separação desejada.

CAPÍTULO V

EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES PARA CONSTATAÇÃO DA FISSÃO DO TÓRIO 232

INTRODUÇÃO

Antes de serem iniciadas as experiências da separação dos elementos de fissão seria conveniente o exame da exequibilidade das mesmas contando apenas com uma fonte de neutrons de fluxo não muito intenso.

Para isso foram planejadas experiências análogas às executadas por JOLLIOT (33) e BRETSCHER e COOK (1), em que se tira partido da grande energia cinética dos elementos de fissão, procurando coletá-los em superfícies colocadas próximas ao tório que está sendo fissionado.

AS EXPERIÊNCIAS

Cerca de 100 a 150 gramas de sulfato de tório foram colocados em uma placa de Petri e a superfície do sal foi tornada o mais horizontal possível por meio de uma espátula de metal. A uma distância de cerca de 3 mm colocaram-se lâminas de vidro de dimensões aproximadas 2cm x 5cm, com as superfícies maiores paralelas à placa de Petri.

Foram preparadas duas placas análogas. Em uma delas colocou-se, sob a placa, a fonte de rádio-berílio e a outra, que serviria de prova em branco, ficou somente com o sulfato de tório e as lamínas de vidro. A Figura V-1 indica a disposição adotada. Ambas as placas foram deixadas, em salas separadas, por uma noite.

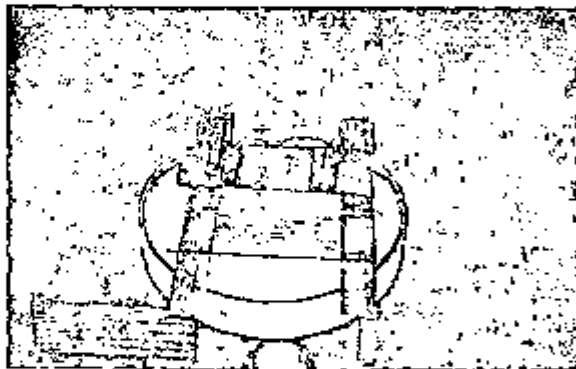


Figura V-1

Dispositivo usado para demonstração da fissão, por neutrons rápidos, de tório 232. A fonte de neutrons está sob a placa de Petri.

No dia seguinte removeram-se as lâminas de vidro e levaram-se-as ao contador (*). Ambas as lâminas indicavam, aproximadamente, a mesma atividade, i.e., cerca de 2000 impulsos por minuto (ipm), o que mostrava que o radônio que se desprendia do sal de tório e se adsorvia nas lâminas de vidro interferia com as determinações. Que se tratava de elementos descendentes do radônio foi verificado medindo-se a meia-vida do depósito ativo acumulado no vidro, obtendo-se 10,6 horas, i.e., a meia-vida de chumbo 212. Como os produtos de fissão que eventualmente se acumulassem na placa de vidro seriam em pequena quantidade, a atividade dos mesmos ficaria mascarada pela dos descendentes do radônio. Tinha-se pois que imaginar um dispositivo que permitisse a passagem dos elementos de fissão mas não do radônio, de tal forma que a lâmina de vidro coletasse apenas os primeiros.

A solução poderia ser recobrir a lâmina de vidro com uma película suficientemente fina que permitisse a passagem dos produtos de fissão, com alta energia cinética, mas que retivesse o gás radônio.

Para isso foi preparada uma solução de parlódio em acetato de amila (1 g por 100 ml de acetato) e mergulhavam-se por alguns segundos as lâminas de vidro na solução de parlódio. Em seguida as lâminas eram postas a secar ficando recobertas por uma fina-camada de parlódio.

Com estas lâminas recobertas pelo parlódio foram repetidas as provas em branco, i.e., a lâmina era colocada próxima ao sulfato de tório, a uma distância de 3 mm, e deixada por uma noite, sem a fonte de rádio-berílio. No dia seguinte removia-se a lâmina e a mesma era levada ao contador, encontrando-se uma atividade ao redor de 2000 ipm, o que indicava, como nas experiências anteriores, a adsorção do radônio no parlódio e sua transformação posterior em chumbo 212. Para se remover o parlódio colocava-se uma fita

(*) Todas as medidas de radioatividade foram efetuadas com a aparelhagem já descrita na referência (39).

Durex sobre a lâmina de vidro, recoberta com o parlódio, e retirava-se em seguida a própria fita Durex; o parlódio saía aderido ao Durex e nenhum produto ativo ficava na lâmina de vidro, o que era constatado pela determinação de sua atividade.

Tinha-se pois um meio de evitar a adsorção do radônio na lâmina de vidro. Restava saber se os produtos de fissão teriam energia suficiente para atravessar o parlódio.

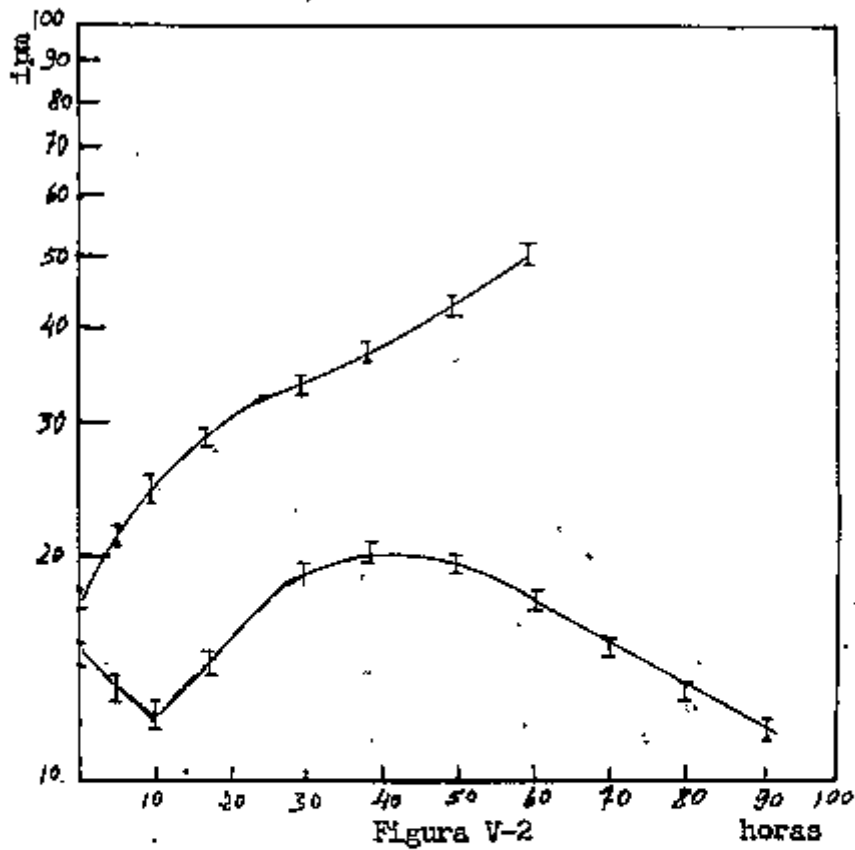
As experiências com a fonte de rádio-berílio presente foram repetidas, usando-se as lâminas recobertas com parlódio, sempre acompanhadas de provas em branco. Após de 12 a 24 horas de bombardeio, as lâminas de vidro eram retiradas de sobre o tório e levadas ao contador após remoção do parlódio: as provas em branco deram sempre atividade nula e as em que se usou a fonte de rádio-berílio uma atividade que variava, imediatamente após a interrupção do bombardeio, de 15 a 40 ipm, em função do tempo que durou o bombardeio.

Provas em branco, usando somente as lâminas de vidro recobertas com parlódio, e a fonte de neutrões, ser o sulfato de tório, deram resultados negativos, i.e., a atividade das lâminas era nula.

O conjunto de experiências e provas em branco provaram que as lâminas não eram ativadas pela fonte de neutrões, que o radônio não atravessava o parlódio e que os elementos produzidos na fissão tinham energia cinética para percorrerem 3 mm no ar, atravessarem a película de parlódio e aderirem-se à lâmina de vidro.

Não se fez nenhuma tentativa de separação dos elementos acumulados na lâmina de vidro. A atividade total foi seguida obtendo-se curvas com o aspeto das que estão indicadas na Figura V-2.

Tendo sido constatado, qualitativamente, a possibilidade de observar-se o fenómeno da fissão do tório nas condições em que estávamos trabalhando e com os recur-



Atividade total dos produtos de fissão, do tório 232, coletados em lâminas de vidro

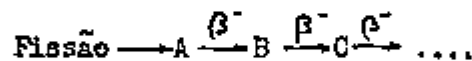
cas de que dispunhamos, conviria fazer um cálculo aproximado da quantidade de elementos que se formariam quando do bombardeio de massas maiores de tório e assim prevermos a viabilidade das separações ou não.

CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ELEMENTOS FORMADOS NA FISSÃO DO TÓRIO 232.

O cálculo a ser feito aqui é essencialmente aproximado e com a finalidade exclusiva de ver se a quantidade de elementos que se formam em uma dada massa de tório e com a fonte de neutrons usada, é tal que permita uma separação química e identificação dos elementos.

O cálculo será feito admitindo-se que sejam válidas, para o caso, as relações que permitem saber-se qual a quantidade que se forma de um dado elemento de fissão, em um reator nuclear, após funcionamento desse reator por um certo período de tempo (16, p. 121).

Considere-se o elemento A de fissão:



Seja η o seu rendimento de fissão ("fission yield"), Σ a secção de choque macroscópica de fissão para o tório 232 e ϕ o fluxo de neutrons rápidos; a velocidade de formação ("rate") de A, devido à fissão, será (16, p. 121):

$$\eta \Sigma \phi \text{ nucleos/cm}^3 \cdot \text{seg}$$

Indicando, para simplificar, por A não apenas o símbolo do elemento formado mas também o número de átomos de A, por centímetro cúbico, num dado instante, e por λ a sua constante de desintegração, a velocidade de desintegração de A é:

$$-\lambda A$$

Balaceando o crescimento de A com a sua de integração tem-se:

$$dA/dt = - \lambda A + \gamma \Sigma \phi$$

Após um tempo t (tempo de saturação), quando a velocidade de formação de A, devido à fissão, for igual à sua velocidade de desintegração, dA/dt será nulo e indicando por A_0 a quantidade de A neste instante tem-se:

$$\lambda A_0 = \gamma \Sigma \phi \quad (V-1)$$

Logo, $\gamma \Sigma \phi$ dará a atividade do elemento A, por centímetro cúbico, no instante do equilíbrio, e portanto a quantidade de A existente após o tempo t de bombardeio. Se o bombardeio é interrompido num tempo T menor que o de saturação t a quantidade existente de A será:

$$A = A_0 (1 - e^{-\lambda T}) \quad (V-2)$$

A título de exemplo a equação (V-2) será aplicada para o caso do bário, admitindo, conforme foi dito no Capítulo I, que o rendimento de fissão deste elemento no caso do tório e do urânio seja mesmo, i.e., 6,1% (48), e que a meia-vida do bário seja também a mesma qualquer que seja o elemento fissionado. O tempo de bombardeio foi tomado como igual a um mês. A quantidade de tório usada foi de 232 gramas em tório, i.e., $6,02 \times 10^{23}$ átomos de tório 232. A secção de choque microscópica para fissão de tório 232 por neutrons rápidos foi a dada por LANDENBURG e colaboradores (40), i.e., 0,1 barns. Resulta daí que a secção de choque macroscópica é (16, p. 109):

$$\Sigma = 0,1 \times 10^{-24} \times 6,02 \times 10^{23} / V \text{ cm}^{-1}$$

em que V é o volume, em centímetros cúbicos, ocupados pelos 232 gramas de tório.

A fonte de rádio-berílio usada, com 100 millicuries de rádio, produz cerca de $1,6 \times 10^6$ neutrons/seg (com energia média de 4,4 Mev e máxima de 12 Mev) (*) o que dá um fluxo de $3,2 \times 10^4$ neutrons/seg cm^2 a uma distância de 2 cm da fonte suposta puntiforme. A atividade de saturação $\gamma \Sigma \phi$ será, em desintegrações por minuto (dpm) por centímetro cúbico:

$$\lambda_{A_0} = \gamma \Sigma \phi = \frac{7050}{V} \text{ dpm/cm}^3$$

ou na massa total de tório, $\lambda_{A_0} = 7050$ dpm.

Sendo o bombardeio feito durante 30 dias apenas e não o tempo suficiente para saturação, a atividade no fim do bombardeio será dada pela relação (V-2), com

$$\lambda = 0,693/12 \quad e \quad T = 30, \text{ i.e., } \lambda A = 5800 \text{ dpm.}$$

Esta seria a atividade para o bário quando o tempo de bombardeio a que foi exposto um átomo-grama de tório é de 30 dias. É uma atividade razoável e que permitiria a separação do bário caso as hipóteses simplificadoras feitas estivessem certas. Entretanto, para os demais elementos cuja separação fora programada no Capítulo I, obter-se-ia quantidades ou atividades muito menores em virtude das meias-vidas serem longas (ou supostas longas) e portanto o tempo necessário para saturação, i.e., o tempo de bombardeio deveria ser longo também, e não apenas de um mês, como o foi para o caso do bário. Isto indicaria que, a não ser o bário, dificilmente seria possível a separação e identificação dos outros elementos, i.e., cério, estroncio e zircônio. E realmente foi o que supuzemos de início.

(*) Radioelements and Accessories, Catalog B, Eldorado Mining and Refining (1944) Ltd., Ottawa, Canadá, p. 8-14.

Entretanto, as relações usadas (V-1) e (V-2) são para o caso de reatores trabalhando em regime com um fluxo de neutrons constante. Acontece que no caso presente o fluxo de neutrons é muito maior que o suposto, $3,2 \times 10^4$ neutrons/seg. cm^2 , e que é dado pela fonte de rádio-berílio, pois deixaram de ser considerados os neutrons produzidos na fissão de cada átomo de tório. Se se considera de 2 a 3 neutrons produzidos por fissão, e mantendo presente a fonte de rádio-berílio, o fluxo cresce em progressão geométrica e será maior que $3,2 \times 10^4$ neutrons/seg. cm^2 . Na esperança de que esta hipótese estivesse certa é que foi feito o bombardeio das massas grandes de tório, cerca de um átomo-grama. Conforme será visto, foi possível a separação e identificação daqueles elementos que, a um primeiro exame, formar-se-iam em quantidades muito pequenas.

CAPÍTULO VI

SEPARAÇÃO DE CERIO, BÁRIO, ESTRÔNCIO E ZIRCÔNIO FORMADOS NA FISSÃO DO TÓRIO 232

INTRODUÇÃO

O tratamento químico de um combustível nuclear, após o mesmo ter sido usado por algum tempo, visa principalmente a sua recuperação. De acordo com a opinião de HENRY D. SMYTH (51) a energia nuclear será utilizada ou não, com vantagem, para produção de energia elétrica dependendo do sucesso que os químicos e engenheiros químicos tenham em desenvolver processos baratos para purificar e tornar aproveitável o combustível nuclear.

O aparecimento, no combustível, da "cinza" de fissão, i.e., dos produtos de fissão, impedem o uso total da carga inicialmente colocada no reator. É necessário, de tempos a tempos, suspender o funcionamento do reator, limpar o combustível das "cinzas" e tornar a preparar esse último para ser usado novamente. Portanto, o processo ideal seria aquele que logo de início já separasse de um lado o combustível e do outro os produtos de fissão; estes últimos então seriam submetidos a tratamentos específicos que seriam função do elemento, ou elementos, em particular cuja separação fosse desejada.

Um dos processos que é usado no caso dos reatores nucleares, é o da extração por solventes orgânicos após dissolução do combustível. Um solvente orgânico que fosse seletivo apenas para o combustível nuclear e não para os produtos de fissão, ou vice-versa, seria extremamente útil. O fosfato de tributíla, entre outros solventes, em mistura com querozers, tem sido usado largamente pois tem a propriedade

de dissolver sais de urânio, plutônio e tório mas não dissolve, ou dissolve muito pouco, os produtos de fissão. Em síntese, o combustível nuclear usado é dissolvido em ácido nítrico e em seguida faz-se a extração, da solução ácida, com o fosfato de tributílica; os produtos de fissão ficam na fase aquosa e o combustível nuclear na fase orgânica de onde é recuperado. Este processo tem sido usado em Oak Ridge, para recuperação de tório e do urânio 233, de acordo com GRESKY (18).

Para as separações de laboratório é, muitas vezes, mais conveniente o uso do método clássico de precipitações. No caso do presente trabalho foi tentado, preliminarmente, a separação por extração com eter etílico, e no qual o nitrato de tório é bastante solúvel, de acordo com HALL e TEMPLETON (31). Entretanto, como as massas de nitrato de tório eram razoavelmente grandes, cerca de meio quilo, a quantidade de eter a ser usada seria muito grande, apesar da solubilidade favorável do nitrato de tório no eter.

Por essa razão foi decidido trabalhar usando reações de precipitação, procurando separar, logo de início, os elementos de fissão em estudo de um lado e o tório de outro; com o esquema que foi adotado não foi possível esta separação ideal, mas conseguiu-se uma separação de três dos elementos propostos (cério, estrôncio e bário) ficando apenas um (zircônio), junto com o tório, para separação posterior.

ESQUEMA ADOTADO PARA A SEPARAÇÃO

Levando em conta que o tório bombardeado o fora na forma de carbonato básico, solúvel em carbonato de amônio, tirou-se partido da insolubilidade dos carbonatos de cério, bário e estrôncio.

O carbonato básico de tório foi removido do bequer, onde estivera sendo bombardeado conforme descrito no Capítulo IV, e tratado com cerca de dois litros de solução saturada de carbonato de amônio, o que acarretou a dis-

solução do carbonato de tório.

Foi então preparada, a parte, uma solução contendo os carregadores bário, estrôncio e cério (ceroso) na forma de cloretos (*), na concentração de 0,05 gramas de cada sal por mililitro de solução; a solução de sal de zircônio, o qual iria servir de carregador para o zircônio eventualmente formado na fissão, foi preparada a partir de um nitrato de zircônio (***) e na concentração 0,01 g/ml; continha, além disso, esta última solução de 0,01 g/ml de nitrato de ítrio (***) o qual iria servir como um "carregador de retenção" ("hold back carrier") para evitar a coprecipitação do ítrio, eventualmente formado na fissão, com o cério.

Tomou-se 50 ml da solução de zircônio os quais foram juntados à solução de carbonato de tório; o nitrato de zircônio é solúvel em excesso de carbonato de amônio (58) e (3), de forma que não se produz precipitado permanente.

Em seguida, submetendo-se a solução de carbonato de tório a agitação constante, juntaram-se 15 ml da solução contendo os carregadores bário, estrôncio e cério. Precipitaram-se, dessa forma, os carbonatos correspondentes desses ions os quais foram filtrados e em seguida postos em solução com ácido clorídrico. O cério foi separado do bário e do estrôncio por precipitação desses dois na forma de sulfato ou pela técnica das resinas iônicas. Os sulfatos de bário e de estrôncio eram separados por resina, conforme se verá.

A solução contendo o tório e o zircônio foi

(*) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $SrCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2 \cdot 7H_2O$

(**) $ZrO_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$; o sal de zircônio doado pelo Prof. Bargstrom Lourenço e o de ítrio pelo Prof. Paulo Krumholz; ambos quimicamente puros.

então tratada com ácido nítrico concentrado até precipitação do carbonato básico de tório; juntou-se, então, vagarosamente, mais ácido nítrico até dissolução do carbonato básico. Esta solução foi tratada com uma solução saturada de ácido oxálico até precipitação total do tório, o que era verificado tomando-se alíquotas da solução que continha o tório e fazendo-se verificações a parte com a solução saturada de ácido oxálico. Após a precipitação do tório juntava-se ainda um excesso de solução de ácido oxálico para manter o zircônio em solução, o qual é solúvel em excesso de ácido oxálico (58) e (3).

Dessa maneira tinha-se já uma primeira separação, com os produtos ainda não perfeitamente puros e possivelmente contaminados pelo tório, do grupo formado pelo bário, estrôncio e cério de um lado e do zircônio do outro.

O esquema geral da separação está indicado na Figura VI-1. O tratamento específico de cada ion para purificação completa do tório ou seus descendentes, bem como de um ion e os demais do mesmo grupo, será indicado quando se discutir cada elemento em particular.

Além desse esquema de separação, adotado quando o tório era bombardeado na forma de carbonato básico, outro também era usado quando o tório era bombardeado na forma de nitrato; nesse caso separavam-se apenas o bário e o estrôncio para confirmação dos resultados obtidos em outros bombardeios. O cério e o zircônio, em todas as separações feitas, foram separados segundo o esquema da Figura VI-1.

Ao terminar o bombardeio do tório, quando na forma de nitrato, esse era dissolvido na mínima quantidade de água e os carregadores bário e estrôncio eram juntados à solução, como antes. Em seguida juntava-se ácido nítrico concentrado (um litro para cada 500 g de nitrato de tório (*) à solução e mantinha-se a mesma a cerca de 50°C durante quatro horas. Os cristais que se formavam, a esta baixa

(*) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

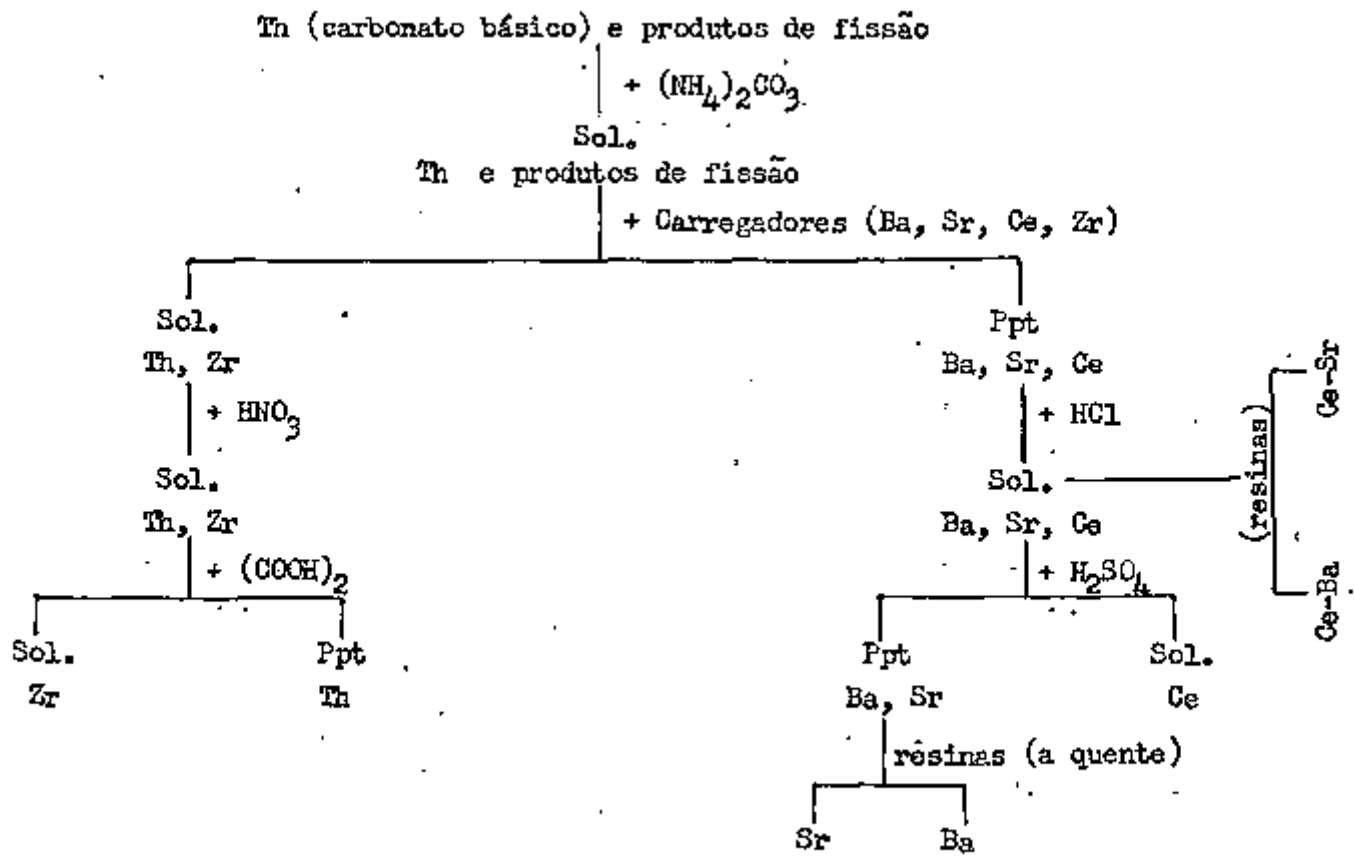


Figura VI-1
Esquema da Separação do Bário, Estrôncio, Cério e Zircônio,
formados na Fissão do Tório 232

temperatura, eram separados das águas-mães, por decantação, e redissolvidos em ácido nítrico concentrado; nessas condições dissolvia-se apenas o tório e precipitavam-se o bário e o estrôncio na forma de nitratos e que são insolúveis em ácido nítrico concentrado.

Decantava-se a solução e separavam-se assim os cristais de nitrato de bário e estrôncio os quais eram redissolvidos na mínima quantidade de água e novamente reprecipitados com ácido nítrico concentrado. Os precipitados eram separados da solução por centrifugação e repetia-se o processo de redissolução com água e reprecipitação com ácido por mais duas vezes.

A vantagem de precipitar-se o bário e o estrôncio com o ácido nítrico concentrado é de ser muito menor a coprecipitação do rádio nessas condições do que com a precipitação dos carbonatos correspondentes.

Os cristais de nitratos de bário e de estrôncio obtidos na terceira centrifugação, e separados do ácido nítrico, eram lavados com álcool para eliminação do ácido e em seguida dissolvidos em água. A solução juntava-se cerca de 20 mg de cloreto férrico (*) e precipitava-se o ferro na forma de hidróxido por meio de hidróxido de amônio livre de gás carbônico (o CO_2 precipitaria o bário e o estrôncio). A finalidade desta precipitação do hidróxido férrico é de coprecipitar os descendentes do tório os quais iriam contaminar o bário e o estrôncio; (como se sabe o hidróxido férrico é um excelente agente de coprecipitação sendo largamente usado, em radioquímica, com essa finalidade).

O bário e o estrôncio eram separados do hidróxido férrico por filtração, repetindo-se o processo de precipitar-se o hidróxido férrico, como antes, por mais duas vezes.

Finalmente precipitavam-se o bário e o estrôncio na forma de sulfatos os quais eram separados posteriormente pelo uso de resinas iônicas, conforme será visto.

(*) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO BÁRIO, ESTRÔNCIO E CÉRIO
POR MEIO DE RESINAS IÔNICAS

As primeiras tentativas de separação desses três elementos, no presente trabalho, foram feitas procurando adaptar a técnica de GÖTTE e PÄTZE (19), que conseguiram magníficas separações de elementos de fissão do urânio, por cromatografia-em fita de papel. Os R_f (*), determinados por GÖTTE e PÄTZE, do bário, estrôncio e cério, são, respectivamente, 0,26, 0,42 e 0,57 quando o solvente usado é uma mistura formado por 30% de álcool etílico, 30% de álcool metílico e 40% de ácido clorídrico 2N. Seria pois de esperar, em vista dos valores dos R_f , que seria possível a separação dos três elementos em questão, quando em maiores quantidades, se se usasse coluna de polpa de papel. Foi então tentada a separação usando uma coluna de 2 cm de diâmetro e 20 cm de altura, com o solvente acima descrito, e usando-se cerca de 0,5 g de cada, de cloreto de bário, de estrôncio e de cério; adotaram-se estas quantidades pois que seriam, aproximadamente, as existentes quando da separação efetiva dos mesmos elementos formados na fissão. Como se tratava de provas em branco, para fixação do método a seguir, não se usaram o bário, estrôncio e cério formados na fissão, mas sim sais sem os isótopos radioativos.

Os volumes escoados da coluna foram coletados em várias frações de 10 ml cada, usando-se um total de 500 ml de solvente. Em cada uma das frações foi examinada, qualitativamente, a existência de cada elemento; o bário e o estrôncio por coloração de chama e o cério por precipitação com hidróxido de amônio e água oxigenada (58, p. 567). Observou-se que, com as quantidades usadas de sais, i.e., 0,5 g de cada, a separação não era ideal como se poderia es

(*) A definição de R_f já foi dada em trabalho anterior (39, p. 18).

perar dos valores muito diferentes dos respectivos R_f . Havia, realmente, alguma separação, mas a porcentagem de material puro, de cada um dos íons, era muito pequena. Isso vinha mostrar que, para o caso de pequenas quantidades de material, como nas separações em fita de papel feitas por GÖTTE e PÄTZE (19), o método era excelente; mas no caso de cargas maiores, mesmo em colunas de polpa, as separações deixavam muito a desejar, a menos que se diminuísse consideravelmente a carga. Isto, entretanto, não interessava, pois que as quantidades de carregadores que se juntavam ao tório submetido a fissão era da ordem de 0,5 a 1,0 g de cada sal. Com esta quantidade de material ficava afastada a idéia de separação em coluna de polpa de papel.

Entretanto, alguns pesquisadores vinham obtendo bons resultados associando a técnica de resinas iônicas com a da cromatografia de partição, procurando tirar - partido da troca iônica resina-íon e da distribuição do mesmo íon, entre dois-solventes não miscíveis. Assim é que KEMBER, MACDONALD e WELLS (37), conseguiram boa separação de cobre e níquel usando Zeo Karb 225 e em eluente formado por u'a mistura de 90% de acetona, contendo 4% de ácido clorídrico concentrado, e mais 10% de água (as porcentagens são em volume). CARLSON (7) conseguiu separar zinco, cobre, cobalto, manganês e níquel usando Dowex 50 e como eluente metil-propilcetona e porcentagens variáveis de ácido clorídrico. Em geral essas separações, em que se usam resinas iônicas e solventes orgânicos, são explicadas da seguinte maneira: (a) a presença de ácidos minerais no solvente orgânico provocaria alguma dissociação do complexo cation-resina, dependendo a extensão da dissociação da maior ou menor afinidade do cation pela resina; (b) os cations liberados da resina poderiam formar complexos com o solvente orgânico e dessa maneira serem eluidos da coluna com maior ou menor facilidade dependendo da constante de estabilidade do complexo; (c) dois metais formando, ambos, complexos solúveis no solvente seriam separados por partição (entre o solvente eluidor e o sistema resina-solvente).

.. Levando em conta o excelente resultado encontrado por GÖTTE e PÄTZE (19) usando a mistura álcool metílico, etílico e ácido clorídrico, em fita de papel, e que

esta mistura não dera resultado positivo, no presente trabalho, quando se trabalhou com coluna de polpa de papel e com uma carga razoavelmente grande; e levando em conta ainda os trabalhos recentes de KEMMER e colaboradores (37) e de CARLSON (7), com os solventes orgânicos associados. A cromatografia por resinas iônicas foi tentada então, neste trabalho, a separação usando a mistura álcool etílico, metílico e ácido clorídrico e resinas iônicas (Zeo Kar H).

Foi então montada uma coluna com 1,20 m de comprimento e diâmetro de 0,8 cm usando-se Zeo Karb H na granulção média de 0,5 mm (material seco).

Coletor automático de amostras

Foi também construído um coletor automático de amostras, análogo ao de POLLARD e MC OMBIE (49), e constituído por duas placas circulares de alumínio, de diâmetro igual a 22 cm e colocadas paralelamente por intermédio de um eixo central e perpendicular a ambas. Na periferia das placas foram feitos orifícios circulares de 2 cm de diâmetro e os quais se correspondiam. Estas placas eram então colocadas em um recipiente contendo água, apoiando-se o eixo perpendicular às mesmas no fundo do recipiente, e de tal forma que a placa superior ficava, aproximadamente, ao nível da água. O eixo central ficava suspenso por um barbante o qual agia como mola quando o mesmo era enrolado, dando um movimento de rotação às placas. Nos orifícios feitos na periferia das placas eram colocados tubos de ensaio os quais flutuavam quando vazios. Dava-se "corda" previamente no barbante que segurava o eixo central e prendendo um dos tubos de ensaio por um dispositivo adequado (no caso usava-se uma lâmina de gillette com a aresta contra o tubo de ensaio, a uma distância de cerca de um centímetro da boca do tubo); quando o tubo de ensaio recebia um certo volume de líquido, afundava um pouco na água onde flutuava completamente quando vazio e desprendia-se da gillette; havendo "corda" no barbante os discos giravam, levando os tubos de ensaio, até o tubo seguinte ao que recebera o líquido ser novamente travado pela gillette. A Figura VI-2 indica o apa-

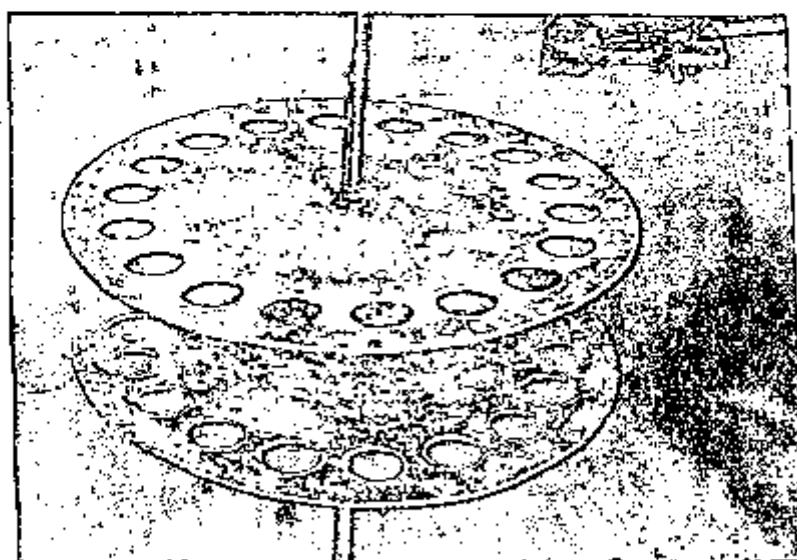
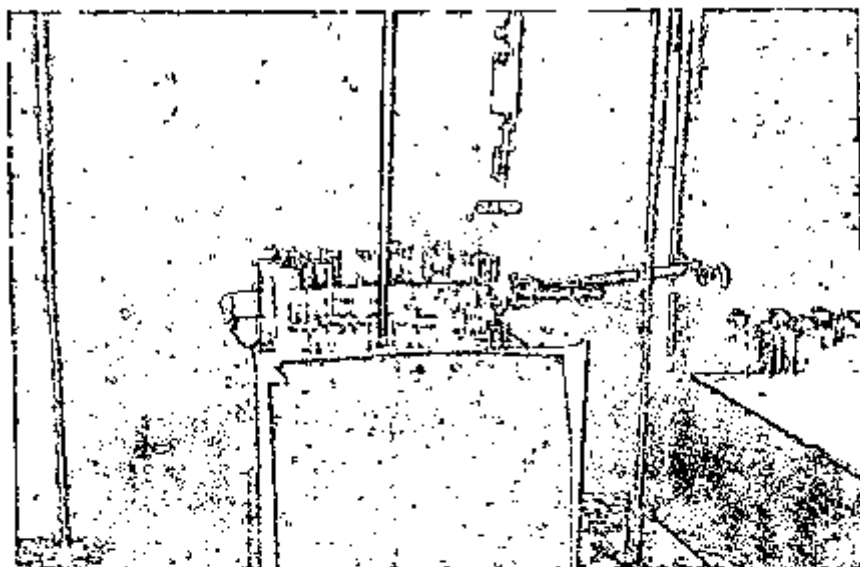


Figura VI-2
Coletor automático de amostras para as separações em resinas

relho usado.

As separações

Com o dispositivo indicado na Figura VI-2 foi tentada a separação.

Usaram-se os mesmos sais, e nas mesmas quantidades, já experimentados nas colunas de polpa de papel, i.e., 0,5 g de cada um dos cloretos de bário, estrôncio e cério; 10 ml de solução dos três ions foram colocados no topo da coluna. Em seguida passaram-se pela mesma cerca de 50 ml de mistura formada por 30% de álcool metílico, 30% de álcool etílico e 40% de água; esta mistura não elui os ions mas condiciona a coluna eliminando o excesso de água nela existente. Em seguida começou-se a eluição com a mistura 30% álcool etílico, 30% álcool etílico e 40% ácido clorídrico 2N. As várias frações coletadas nos tubos de ensaio eram analisadas qualitativamente em cada tubo.

Após a eluição de cerca de 30 ml de líquido começaram a surgir o estrôncio e o cério juntos; após a passagem de cerca de 260 ml não havia mais indicação dos dois ions no eluido. Continuou-se a eluição até completar 500ml sendo que o bário não foi eluido. Mudou-se então o eluidor para uma solução de ácido clorídrico 2N (sem os solventes orgânicos) quando então foi eluido todo o bário, e mais algum cério, em cerca de 100 ml.

Ficou então constatado: que era possível uma boa separação do estrôncio e bário; e que havia uma má separação estrôncio-cério e bário-cério. Isso, entretanto, não afetava a separação em questão no presente trabalho, pois o cério que acompanhava quer o estrôncio, quer o bário, era separado posteriormente por precipitação dos sulfatos de bário e de estrôncio.

Esta então foi uma das técnicas adotadas para a separação dos mesmos ions formados na fissão do tório, preparando-se três amostras para contagem de acordo com as técnicas.

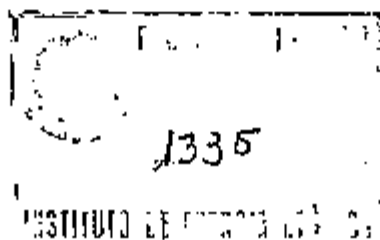
nicas já descritas por LIMA (39). O bário e o estrôncio foram contados na forma de sulfato e o cério, na de carbonato.

USO DA RESINA IÔNICA PARA SEPARAÇÃO DO SULFATO DE BÁRIO E SULFATO DE ESTRÔNCIO

Uma separação alternativa para o grupo cério, estrôncio e bário consiste em precipitar estes dois últimos na forma de sulfatos separando-os do cério. A separação posterior dos dois sulfatos é então feita, de maneira extremamente simples, utilizando-se de uma técnica de trabalho em resinas iônicas e que não parece vir tendo a atenção que merece. Esta técnica foi posta em prática pela primeira vez por OSBORN (46); consiste a mesma em manter em agitação a quente e por tempos variáveis, dependendo das substâncias a separar, suspensões de substâncias usualmente consideradas insolúveis e as resinas. -

Foi observado por OSBORN (46) que o estrôncio era adsorvido quantitativamente por uma resina catiônica (a qual não é identificada no trabalho de OSBORN) quando uma suspensão de 0,25 g de sulfato de estrôncio em 100 ml de água era agitada por 20 minutos, a 70°C, com a resina; a quantidade de hidrogênio-ion libertada da resina era equivalente ao estrôncio-adsorvido. Já com o sulfato de bário eram necessárias 12 horas para a adsorção quantitativa do mesmo número de equivalentes de bário.

Foi então tentada a técnica de OSBORN, no presente trabalho, para a separação do sulfato de bário e de estrôncio. O Zeo Karb N, usado com eficiência para as separações em coluna, não se mostrou conveniente para a separação a quente. Por esta razão, foi então feita a preparação de uma resina fenolsulfônica de acordo com o indicado por TOPP e PEPPER (59). -



Síntese da resina

Foi primeiramente preparado o ácido p-fenol sulfônico aquecendo-se um mol de fenol com 1,2 moles de ácido sulfúrico concentrado, a 100°C, por duas horas. Em seguida a mistura foi resfriada juntando-se à mesma 2 moles de aldeído-fórmico. Forma-se um produto de cor vermelho escura, sólido, o qual foi resfriado, quebrado em pequenos pedaços e lavado com carbonato de sódio até eliminação completa de todo ácido; o excesso de carbonato foi eliminado por lavagem com água e em seguida a resina foi secada ao ar e moída num almofariz, fazendo-se após isso a classificação granulométrica.

A resina era sempre usada na forma hidrogênio, tratando-se para isso a forma sódica da resina com ácido clorídrico 2N. O excesso de ácido era eliminado por lavagem com água.

Determinação da capacidade trocadora da resina. A determinação da capacidade trocadora, expressa em ion bário, foi feita colocando-se em presença 10 g de resina seca com 1,5 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ e 100 ml de água e agitando-se durante meia hora. Após este tempo a resina foi colocada numa coluna de 2 cm de diâmetro e o excesso de cloreto de bário, que não se adsorvera, eliminado por eluição com água. O bário adsorvido foi eluído com ácido clorídrico 2N até não mais haver indicação de bário no eluído; o bário que saiu com o ácido clorídrico foi então dosado resultando uma capacidade de adsorção da resina de dois miliequivalentes de ion bário por grama de resina seca. A experiência foi repetida adotando-se outros tempos de agitação da resina com a solução, i.e., quinze minutos, uma hora, duas e três horas dando sempre o mesmo resultado.

As experiências preliminares com a resina mostraram ser a mesma excelente; a sua capacidade trocadora é a mesma da maioria das resinas encontradas comercialmente; é fácil a sua classificação granulométrica o que resulta em

não se encontrar resinas nos líquidos de eluição; conserva-se muito bem durante muito tempo registando a um número indefinido de ciclos: adsorção, eluição, lavagem, regeneração e lavagem; e, em especial, pode ser usada a quente (70°C), servindo em particular para as separações que tinhamos em mente.

Determinação da quantidade mínima de resina necessária para a separação do sulfato de estrôncio. Em quatro frascos colocaram-se, em cada, 0,25 g de sulfato de estrôncio e quantidades crescentes de resina seca, i.e., 5, 10, 15 e 20 gramas e 100 ml de água em cada; os frascos foram mantidos a 70°C e em agitação por meia hora e em seguida dosou-se o estrôncio adsorvido na resina do mesmo modo que já foi explicado anteriormente. Em todos os frascos o estrôncio foi removido quantitativamente. Por esta razão adotou-se, como margem de segurança, como sendo necessário 7 g de resina seca para 0,25 g de sulfato de estrôncio.

As nossas experiências foram repetidas com o sulfato de bário não se encontrando adsorção nenhuma de bário na resina nem após tres horas de agitação e a 70°C, o que indicava a possibilidade de separação dos dois sulfatos. Esta também foi então outra técnica adotada para a separação no grupo bário, estrôncio e cério; este era separado previamente, conforme se viu, pela precipitação dos sulfatos de bário e estrôncio.

SEPARAÇÃO DO ZIRCÔNIO

O processo de separação do zircônio, apresentado neste trabalho, consiste numa síntese dos dois processos que foram adotados no "Plutonium Project" para a separação dos isótopos de zircônio formados na fissão do urânio-235, e os quais receberam a denominação de "processo do fosfato", BRADY e ENGELKEMEIR (4) e "processo do oxalato", STEINBERG (53).

Em ambos os processos o zircônio e seu descen

dente, nióbio, são separados em conjunto dos demais produtos de fissão e do urânio; posteriormente separa-se então o zircônio do nióbio.

No presente trabalho não interessava a separação do zircônio e nióbio; pelo contrário, conviria que os dois fossem separados juntos e, na medida do possível, nas quantidades correspondentes às existentes no equilíbrio ... Zr Nb pois que assim seria possível determinar-se a meia-vida do zircônio sem ser necessário esperar-se o nióbio crescer até a quantidade de equilíbrio.

O método baseia-se em que: (a) ambos os elementos formam complexos solúveis com o ácido oxálico (53); (b) o oxalato de tório que se forma é insolúvel em excesso de ácido oxálico e serve, ao mesmo tempo, para "lavar" ("scavenging") a solução dos seus próprios descendentes; (c) ambos os elementos são precipitados na forma de fosfatos (4) (*).

Após a precipitação do tório com ácido oxálico filtrava-se o precipitado; o zircônio era então precipitado da solução de oxalato de zircônio adotando o processo indicado por HILLEBRAND e colaboradores (32, p. 570). por meio de monohidrogênio fosfato de amônio e ácido sulfúrico; o precipitado não se forma imediatamente, mas, aquecendo-se, o zircônio vai se precipitando.

CONTROLE DA CONTAMINAÇÃO, DAS VÁRIAS PREPARAÇÕES, PELO TÓRIO E SEUS DESCENDENTES

Apesar do tório ter sido purificado de seus

(*) O nióbio está, no caso, em concentração sub-microquímica e seu produto de solubilidade não seria atingido; entretanto o mesmo se precipita com o fosfato de zircônio de acordo com a regra de FAJANS, conforme já foi exposto em outro trabalho, LIMA (39, p. 32). (nota: A noção de quantidade de sub-microquímica já foi definida em outro trabalho (39, p. 6).

descendentes estas se regeneram durante o tempo de bombardeio; em verdade a quantidade formada é muito menor, mesmo após um mes de bombardeio, que a existente antes da purificação; mesmo assim há a possibilidade de interferencia da atividade dos descendentes do tório com a dos produtos de fissão. Por esta razão foi julgado conveniente fazer provas em branco do processo da separação cujo esquema está na Figura VI-1, bem como da separação do bário e estrôncio pelo ácido nítrico concentrado. Para isso o mesmo esquema foi aplicado no caso de um carbonato de tório que não fosse bombardeado; por conseguinte, toda atividade encontrada nos vários precipitados, i.e., no bário, estrôncio, cério e zircônio (que agora não tinham os isótopos formados na fissão) seria devida à contaminação pelos descendentes do tório. Os resultados encontrados serão relatados relativamente a cada íon em particular.

Contaminação do cério

O cério, separado do bário e do estrôncio pela precipitação desses dois cations na forma de sulfato (ve Figura VI-1), foi em seguida precipitado com excesso de carbonato de amonio e em seguida filtrado; o carbonato de cério, levado ao contador, indicava contaminação por um elemento de meia-vida longa, provavelmente tório que se coprecipitara. Foi necessário a redissolução do carbonato de cério, com ácido clorídrico, e reprecipitação do carbonato de cério mais duas vezes para se eliminar toda atividade que de início o acompanhava. Uma pequena contaminação da ordem de 5 a 15 impulsos por minuto, i.e., da mesma ordem que as contagens em branco ("background") ainda permanecia; esta atividade, entretanto, era apenas uma pequena porcentagem da atividade encontrada no produto de fissão e não influiu apreciavelmente nos resultados.

Por essa razão, quando foi da separação do cério formado na fissão, a mesma técnica foi adotada, precipitando-se e dissolvendo-se o carbonato de cério por cinco vezes. Dessa maneira, praticamente toda atividade encontra-

da no cério era devida ao seu isótopo formado na fissão.

Contaminação do bário e do estrôncio

As provas em branco feitas com o bário e o estrôncio mostraram que se dava a contaminação desses dois elementos pelo rádio 224 e 228.

A descontaminação era levada a efeito da seguinte maneira: antes de se efetuar a precipitação dos sulfatos de bário e estrôncio para separá-los do cério, quando os mesmos ainda estavam na forma de cloretos (ver Figura VI-1), juntava-se à solução uma suspensão de sulfato de bário que fora preparada juntando-se 80 ml de água a 10 g de sulfato de bário. Para a quantidade de bário e estrôncio usada como carregadores, i.e., 0,5 g dos cloretos, usava-se de 2 a 3 ml de suspensão.

É sabido que um precipitado pré-formado de sulfato de bário é também um excelente arrastador de rádio, JUCKER e TREADWELL (34). A suspensão de sulfato de bário era mantida em contato com o bário e estrôncio (bem como o cério) contaminados pelo rádio durante meia hora e com agitação. Em seguida filtrava-se este sulfato de bário e repetia-se o mesmo tratamento até o sulfato de bário não acusar mais atividade. Precipitava-se então o bário e o estrôncio que passaram no filtrado, com ácido sulfúrico, e efetuava-se a contagem do precipitado. Após três tratamentos com a suspensão de sulfato de bário o estrôncio e o bário que estavam contaminados não apresentavam mais nenhuma atividade, o que indicava a remoção do rádio, chumbo e bismuto que contaminavam o bário e o estrôncio.

Esta mesma técnica de "lavar" a solução com um precipitado pré-formado de sulfato de bário foi adotada quando da separação dos isótopos de bário e estrôncio formados na fissão.

O rádio pode também ser separado pela técnica da precipitação do hidróxido férrico, conforme já foi des-

crito. As provas em branco, feitas no estrôncio e bário precipitados com ácido nítrico concentrado, mostraram ser a técnica de "lavagem" com o hidróxido férrico também eficiente para remoção dos contaminantes.

Contaminação do zircônio

As provas em branco feitas com o zircônio mostraram que o mesmo não se apresentava contaminado, o que aliás era de se esperar pois o bário e o estrôncio removeriam, como aliás aconteceu conforme foi visto, os descendentes do tório quando da precipitação dos carbonatos de bário, estrôncio e cério. A contaminação possível do zircônio seria pelo próprio tório; entretanto, a separação dos dois era feita pela precipitação do tório com ácido oxálico e mantendo-se o zircônio em solução. Dessa maneira a coprecipitação de elementos existentes em sub-microquantidades (descendentes do tório) dar-se-iam com o próprio tório e não com o zircônio.

POSSIBILIDADE DE NÃO EQUIVALÊNCIA QUÍMICA DO ELEMENTO E SEU

CARREGADOR ISOTÓPICO

Um dos problemas comuns da Radioquímica é o da não equivalência química do elemento existente em quantidade sub-microquímica e o de seu isótopo juntado, em quantidades ponderáveis, para tornar possível as reações de precipitação. P.ex., se um dado elemento, em quantidades sub-microquímicas, está num certo estado de oxidação é necessário juntar-se o seu carregador isotópico também no mesmo estado de oxidação; do contrário o elemento em quantidade sub-microquímica poderá seguir reações completamente diferentes das de seu isótopo e não acompanhar este último nas suas separações químicas. Interpretações absolutamente errôneas podem surgir nesses casos.

No presente trabalho tais faltas de equiva-

lência não surgiram conforme será discutido. Observando-se o esquema da Figura VI-1 nota-se que antes de juntar-se os carregadores Ba, Sr e Ce, na forma de cloretos, os seus isótopos radioativos estariam na forma de carbonato; entretanto, as quantidades existentes desses isótopos eram extremamente pequenas e os limites de solubilidade dos respectivos carbonatos não seriam atingidos. Dessa maneira eles existiriam como ions que só se precipitariam quando houvesse na solução quantidades suficientes de ions, que era o que aconteceria quando se juntavam os respectivos carregadores.

Quanto ao zircônio de fissão o mesmo deve estar na forma de carbonato de zirconilo (ver Figura VI-1), em virtude de se encontrar atividade alta acompanhando o precipitado final de zirconio; o carregador zirconio, como foi visto, foi juntado na forma de ion zirconilo.

PREPARO DAS AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE

Os elementos bário, estrôncio e cério, separados na coluna de resinas iônicas, (ver-esquema Figura VI-1) eram preparados para contagem precipitando-se o bário e o estrôncio na forma de sulfatos e o cério na de carbonato.

No caso da separação do sulfato de bário e sulfato de estrôncio pela resina iônica, a quente, o sulfato de bário, e que não era adsorvido na resina era separado desta por filtração em algodão de vidro; ficava retido no algodão a resina com o estrôncio adsorvido. Tirava-se o estrôncio da resina por eluição com ácido clorídrico 2N e em seguida precipitava-se o mesmo na forma de sulfato.

O zircônio era preparado, para contagem, por precipitação na forma de fosfato.

A técnica de filtração dos precipitados e sua montagem para determinação da radioatividade, foi a mesma já descrita por LIMA (39, p. 44 e Figs. IV-4 e IV-5).

CONTROLE DA SENSIBILIDADE DO APARELHO CONTADOR

Algumas das medidas das várias amostras foram feitas durante mais de um mês e por essa razão tornava-se necessário acompanhar qualquer variação na sensibilidade do aparelho.

O processo adotado foi o mesmo já descrito por LIMA (39, p. 41), efetuando-se medidas periódicas com um padrão aferido e de meia-vida conhecida e fazendo-se as correções quando necessárias.

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO DAS MEIAS-VIDAS E ENERGIA DAS PARTÍCULAS E RADIAÇÕES EMITIDAS PELOS ELEMENTOS SEPARADOS

INTRODUÇÃO

Após a separação dos elementos em estudo o passo seguinte consiste na determinação de suas características nucleares e que, no caso presente, são as meias-vidas, o tipo das radiações e a energia das mesmas.

Conforme foi discutido no Capítulo I procurar-se-ia identificar apenas os elementos de meia-vida não curta, i.e., acima de algumas horas. Por essa razão as amostras, após montadas para contagem segundo a técnica já descrita, só eram levadas ao contador depois de cerca de três a quatro horas; assim, alguma atividade de meia-vida curta, eventualmente existente, já teria caído a valor suficientemente baixo.

Em geral as amostras foram contadas durante sessenta dias. Como as mesmas estavam cobertas por papel de celofane, conforme descrito (39, p. 44), não havia alteração nas mesmas durante os tempos de medida.

MEIA-VIDA DO BÁRIO

A curva obtida para o bário que foi separado consta da Figura VII-1.

Conforme se vê pelo aspecto da curva durante os primeiros dias de contagem, há ainda uma pequena contamina-

ção pelo rádio; isto entretanto não interfere com a determinação da meia-vida do bário pois após cerca de 7 dias a atividade devida ao rádio já é desprezível. Resulta do gráfico o valor de 12,2 dias para o bário formado na fissão do tório (*).

Do aspecto da curva conclui-se que o lantânio formado por desintegração beta do bário, se for radioativo, tem meia-vida menor que a do bário; do contrário a curva teria o aspecto típico de quando o descendente tem meia-vida maior que o genitor (veja-se, p.ex., FRIEDLANDER (14,p.115).

MEIA-VIDA DO ESTRÔNCIO

A curva correspondente para o estrôncio é a da Figura VII-2. Nota-se também uma contaminação pelo rádio; a atividade aumenta, nos primeiros dias, devido ao crescimento do chumbo e bismuto e depois decresce até o rádio, e seus descendentes, terem se desintegrado completamente com a formação de chumbo estável (ver Figura III-1).

A meia-vida encontrada foi de 55 dias.

A mesma observação feita no caso do bário relativamente à meia-vida de seu descendente, é válida para o estrôncio, i.e., o ítrio dele formado terá, se for radioativo, meia-vida menor que 55 dias.

(*) Note-se que não se afirma com isso que é o único bário formado na fissão, por neutrons rápidos, do tório 232; outros podem existir com meias-vidas maiores ou menores, mas não se procurou identificá-los no presente trabalho. A mesma observação vale para os demais elementos, i.e., estrôncio, cério e zirconio.

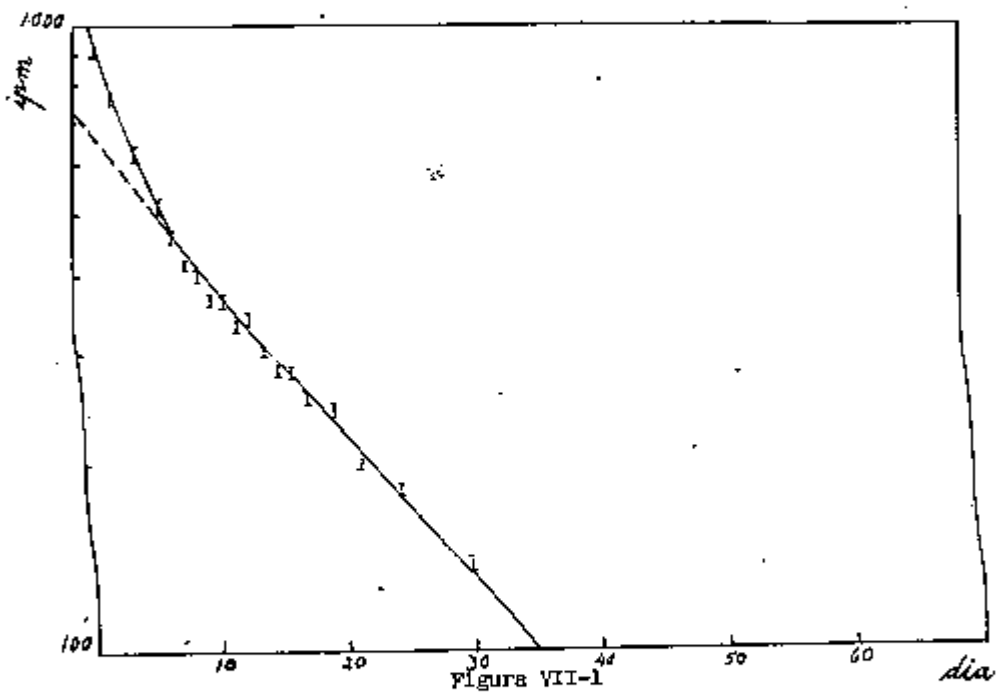


Figura VII-1
Decréscimo da atividade do bário em função do tempo.

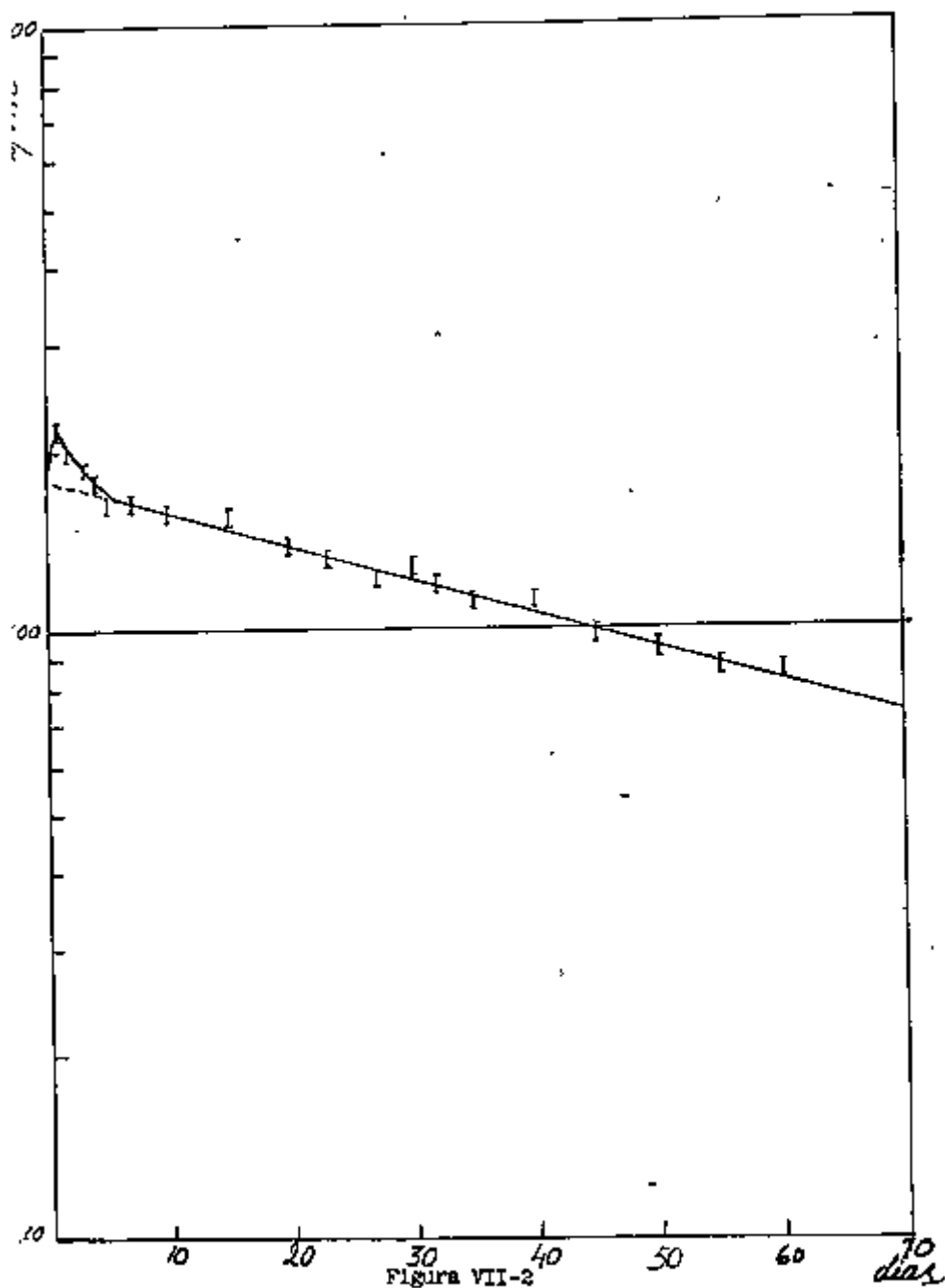


Figura VII-2
 Decréscimo da atividade do estrôncio em função do tempo.

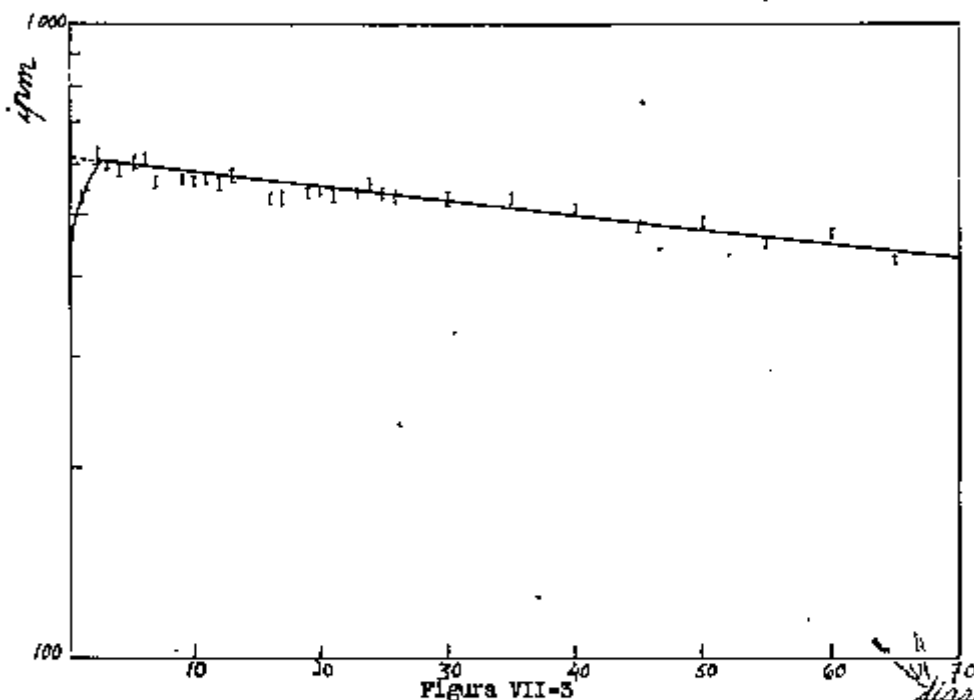


Figura VII-3
 Decréscimo da atividade do cário em função do tempo.

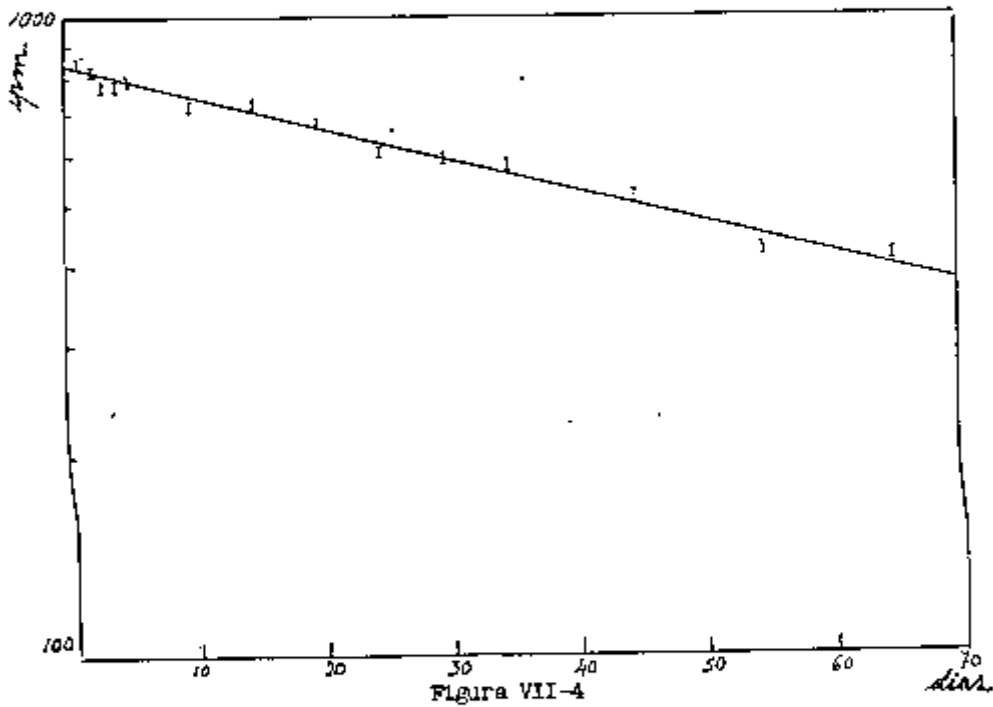


Figura VII-4
 Decréscimo de atividade do zircônio em função do tempo.

MEIA-VIDA DO CÉRIO

Observando-se a curva para o cério, na Figura VII-3, conclui-se que o praseodímio não é arrastado quantitativamente.

A curva para o cério apresenta de início um aumento de atividade em virtude do praseodímio, que se forma da desintegração beta do cério, não o acompanhar quantitativamente quando da separação do cério. Após o sistema $Ce \rightarrow Pr$ ter entrado em equilíbrio o decrescimento de atividade se dá com a meia-vida do cério; essa, determinada a partir do coeficiente angular da curva da Figura VII-3, resulta ser de 139 dias. O descendente do cério, praseodímio, terá meia-vida menor que 139 dias.

MEIA-VIDA DO ZIRCÔNIO

O zircônio, formado na fissão de tório 232 por neutrons rápidos, e separado neste trabalho, tem a meia-vida igual a 62 dias, Figura VII-4.

Note-se que o nióbio, formado como consequência da desintegração beta do zircônio, foi coprecipitado quantitativamente com o zircônio, conforme foi predito quando da discussão sobre a separação do zircônio, Capítulo VI. Se a coprecipitação não fosse quantitativa a atividade cresceria primeiramente, passaria por um máximo, como no caso do cério, e depois cairia com a meia-vida do zircônio.

O nióbio, proveniente do zircônio, terá meia-vida menor que 62 dias.

ENERGIA DAS RADIAÇÕES E PARTÍCULAS

A determinação da energia das radiações e par

tículas, emitidas pelos vários isótopos separados, foi feita pelo método de absorção. No caso da energia das partículas beta adotou-se o método de FEATHER (20) e (14a) usando como padrão, para construção do analisador de FEATHER, uma amostra de RaDEF (fornecida, com certificado, por "Tracerlab Inc., Boston, Mass."); Os absorvedores usados eram de alumínio. A contagem foi feita adotando-se a mesma geometria para o padrão e para o material em estudo.

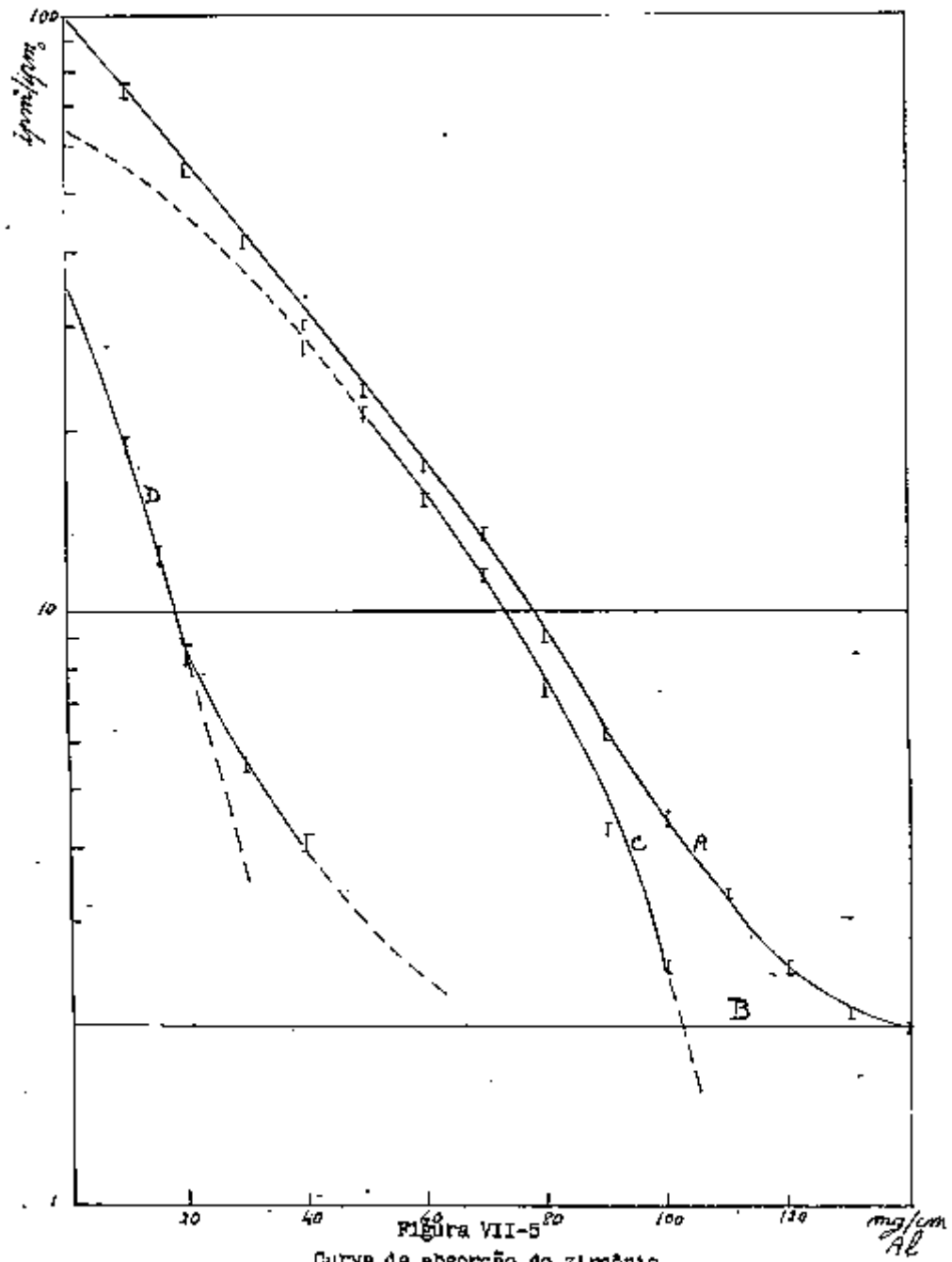
No caso da determinação da energia das radiações gama foram usados absorvedores de chumbo; um absorvedor de alumínio (900 mg/cm²) foi colocado próximo ao tubo Geiger para eliminar os eletrons secundários, emitidos dos absorvedores de chumbo, em virtude da interação dos raios gama com o chumbo.

Todas as curvas de absorção só foram determinadas quando já não havia mais atividade estranha contaminando o material como no caso do bário e do estrôncio onde havia um pouco de rádio como contaminante; no caso do cério esperou-se o tempo necessário para que o equilíbrio Ce → Pr fosse estabelecido, i.e., após dois dias de preparada a amostra.

ZIRCÔNIO. CURVAS DE ABSORÇÃO

A curva de absorção traçada para a determinação da energia das partículas beta do zirconio, está na Figura VII-5. A curva foi traçada subtraindo-se, para cada ponto, o valor da contagem em branco ("background"). Note-se que há a contribuição de uma radiação gama. Da curva total A subtraiu-se a contribuição devida à radiação gama (curva B) obtendo-se a curva C que foi extrapolada até absorvedor zero. Subtraindo-se, ponto por ponto, a curva C da curva total A obtém-se a curva D.

Aplicando-se o método de FEATHER (20) e (14a) às curvas C e D obtém-se os "alcances" ("range") de..... 120 mg/cm² e 40 mg/cm² (absorvedores de alumínio), respectivamente. Do gráfico alcance-energia (20) obtém-se os



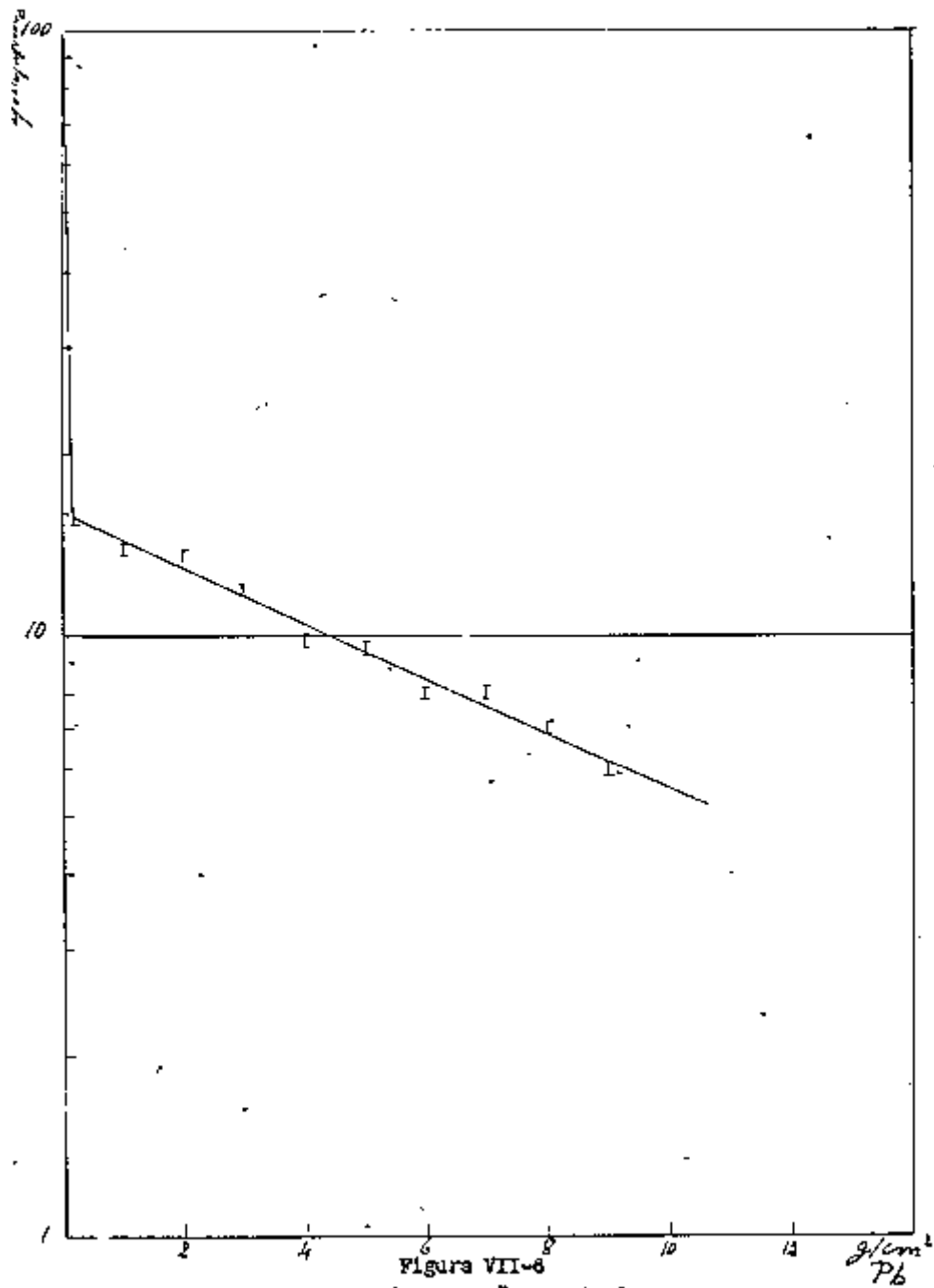


Figura VII-6
Curva de absorção do zircônio.

valores 0,4 Mev e 0,2 Mev, respectivamente, para a energia máxima das partículas beta correspondentes.

A determinação da energia dos raios gama foi feita de acordo com a curva da Figura VII-6, usando-se absorvedores de chumbo. A "meia-espessura" ("half-thickness") i.e., a espessura necessária para reduzir a radiação gama a metade, é de 6,5 g/cm²; a curva meia-espessura-energia(20) dá para a radiação gama emitida o valor 0,75 Mev.

A existência de partículas beta da energia máxima 0,4 Mev e 0,2 Mev indica a presença de dois isótopos radioativos, que seriam um isótopo do zircônio e um isótopo de seu descendente, i.e., nióbio. Como não foi feita a separação dos dois não se pode dizer, a priori, qual dos dois isótopos emite a radiação beta de 0,4 Mev e a de 0,2 Mev.

O zircônio de 65 dias, formado na fissão do urânio, emite partículas beta de 0,4 Mev e o nióbio de 35 dias, de 0,15 Mev (48). Portanto, é provável que as partículas beta de maior energia, no caso do tório, sejam devidas ao zircônio e as de 0,2 Mev ao nióbio.

Relativamente à radiação gama encontrada conclui-se que ou apenas um dos isótopos é gama emissor, ou ambos emitem radiações gama de, aproximadamente, mesma energia e que no caso é de 0,75 Mev. É mais provável esta última hipótese, pois no caso do urânio o zircônio de 65 dias e o nióbio de 35 dias emitem raios gama de 0,7 Mev e 0,8 Mev, respectivamente.

ESTRÔNCIO. CURVA DE ABSORÇÃO

A curva de absorção do estrôncio, obtida com absorvedores de alumínio é a da Figura VII-7.

Não há a presença de radiação gama. O alcance, determinado pelo método de FEATHER, é de 690 mg/cm²; a energia correspondente, tirada do gráfico alcance-energia(20) é de 1,5 Mev. Não há também, a presença de partículas beta.

de outra energia.

CÉRIO. CURVAS DE ABSORÇÃO

A Figura VII-8 é a curva de absorção obtida, com absorvedores de alumínio, para o caso do cério. Nota-se a presença de radiação gama, curva A, e de duas curvas correspondentes a dois isótopos beta emissores, curvas B e C. O alcance da curva C é de 40 mg/cm^2 , o que dá a energia máxima de 0,2 Mev. A curva B tem um alcance de 1500 mg/cm^2 resultando a energia de 3 Mev para as partículas beta correspondentes a esta curva.

No caso da fissão do urânio há a produção de um cério de meia-vida compreendida entre 275 a 300 dias (48) cuja energia das partículas beta é 0,4 Mev; este cério dá origem a um praseodímio de meia-vida igual a 18 minutos e com partículas beta de 3,1 Mev. Portanto, é possível que no caso da fissão do tório, a energia de 0,2 Mev corresponda ao cério e a de 3 Mev ao seu descendente o praseodímio.

A curva obtida com os absorvedores de chumbo é a da Figura VII-9. A meia-espessura é de $0,5 \text{ g/cm}^2$ o que dá para a radiação gama o valor 0,2 Mev. Não há indicação de outra radiação gama.

No caso da fissão do urânio (48) há a produção de um cério-28 dias com gama de 0,2 Mev; o cério-275 a 300 dias não tem radiação gama, mas tem o praseodímio-18 minutos, descendente do cério-275 a 300 dias, e com energia também de 0,2 Mev.

BÁRIO. CURVAS DE ABSORÇÃO

A curva de absorção para o bário, Figura VII-10, obtida experimentalmente com os absorvedores de alumínio, dá um alcance de 400 mg/cm^2 ao qual corresponde a energia de 1,0 Mev. Há a presença de uma radiação gama.

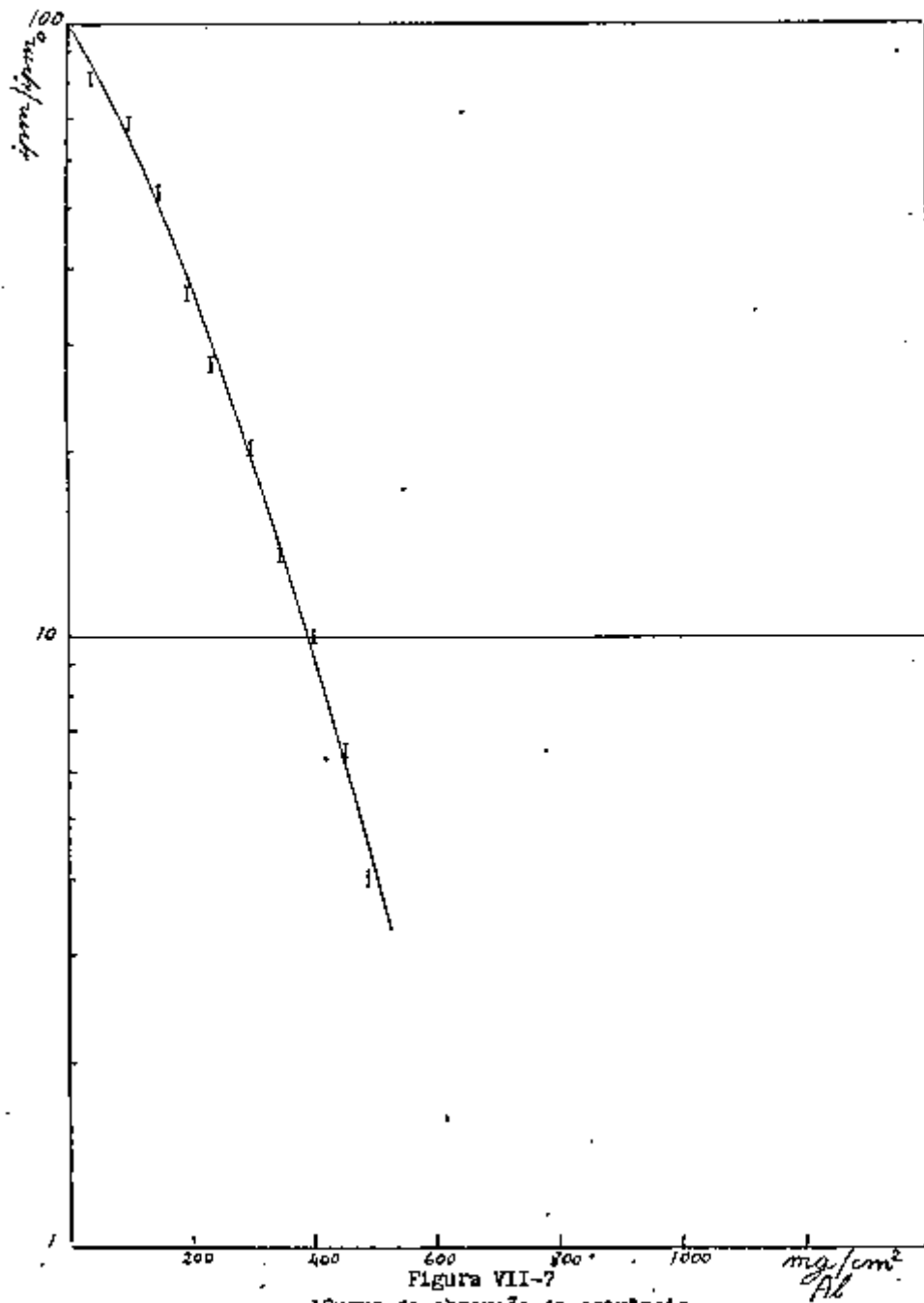


Figura VII-7
 Curva de absorção do estrôncio.

mg/cm²
 Al

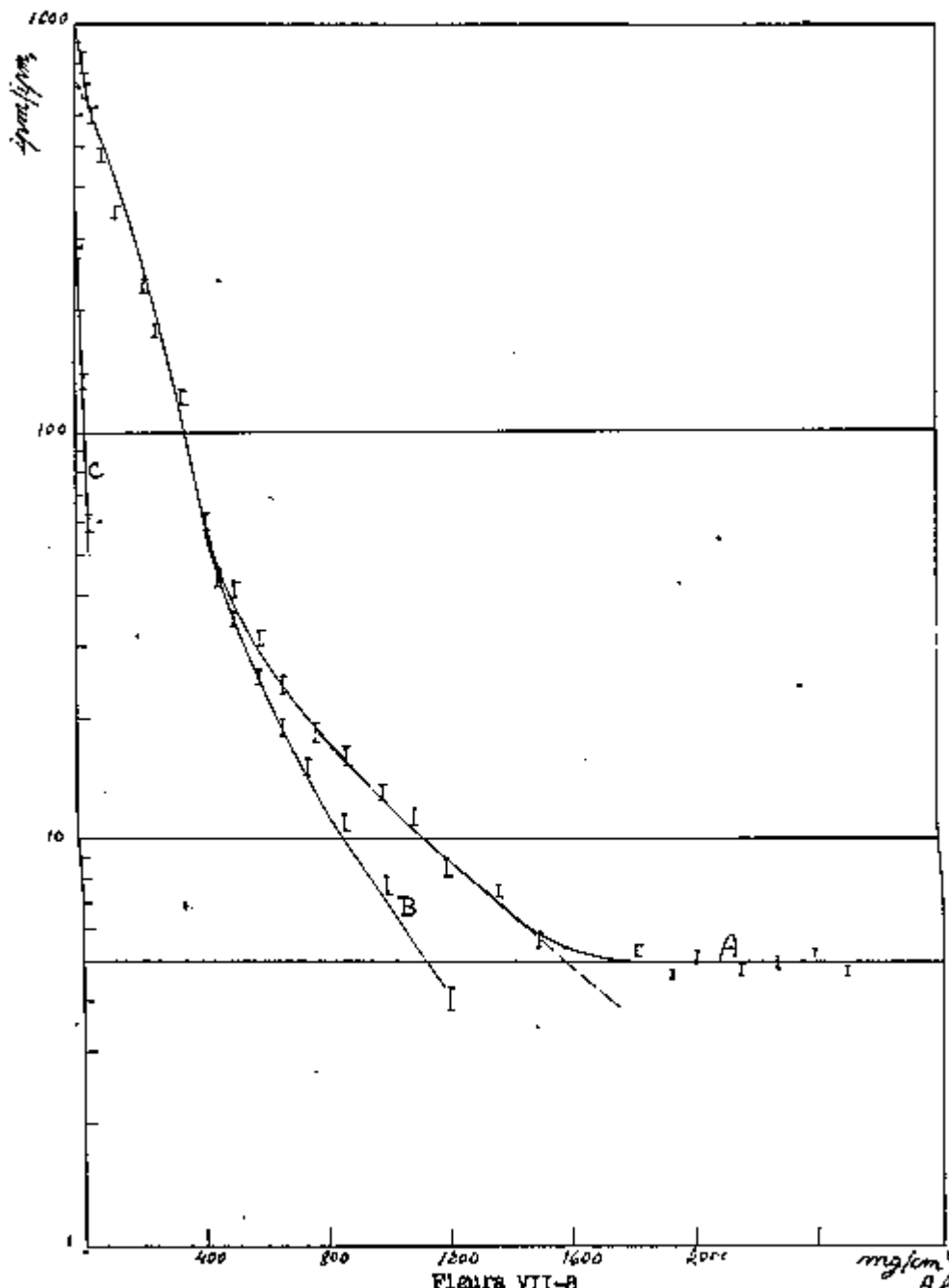
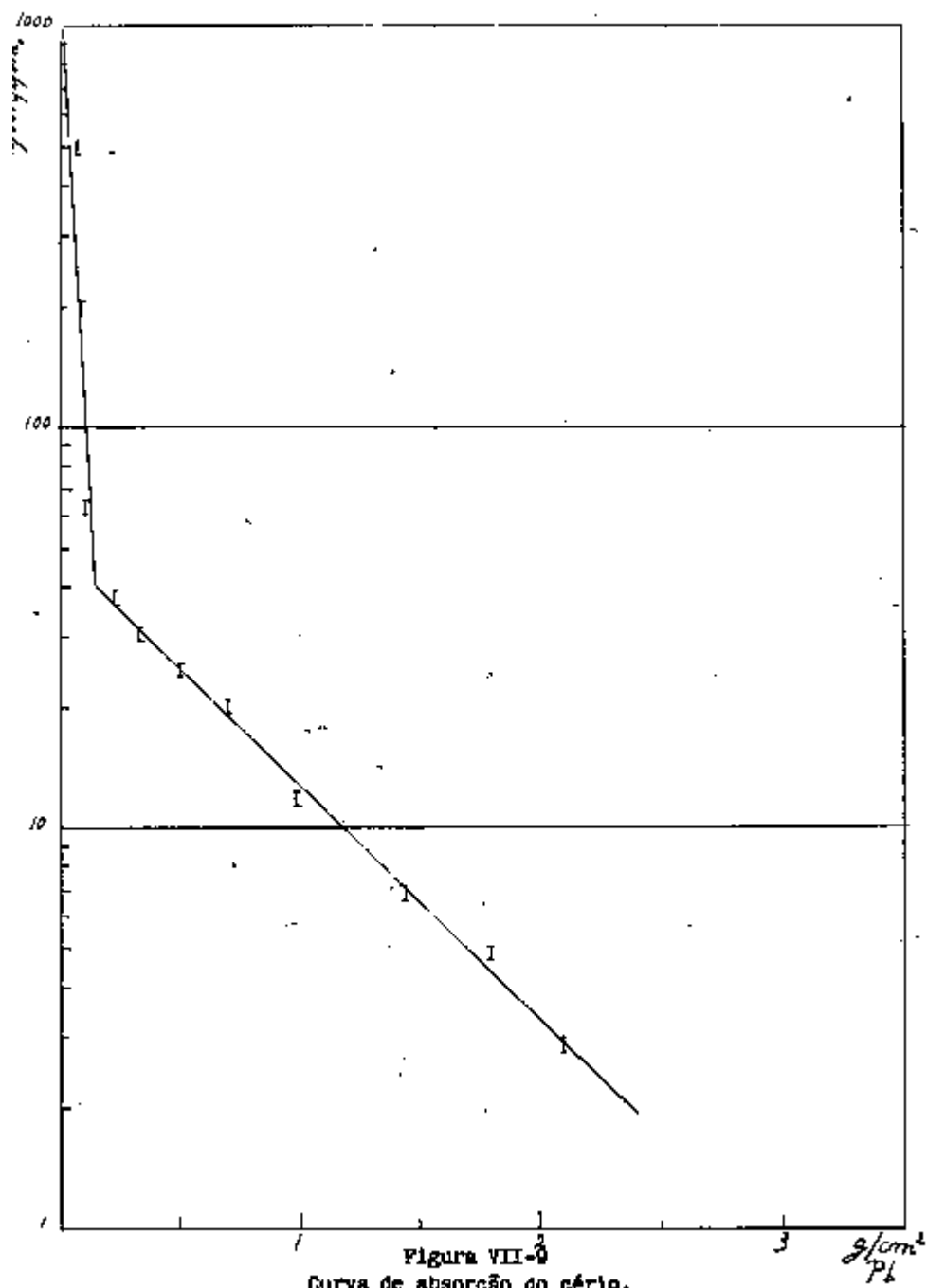


Figura VII-8
Curva de absorção do cério.

mg/cm²
A.C.



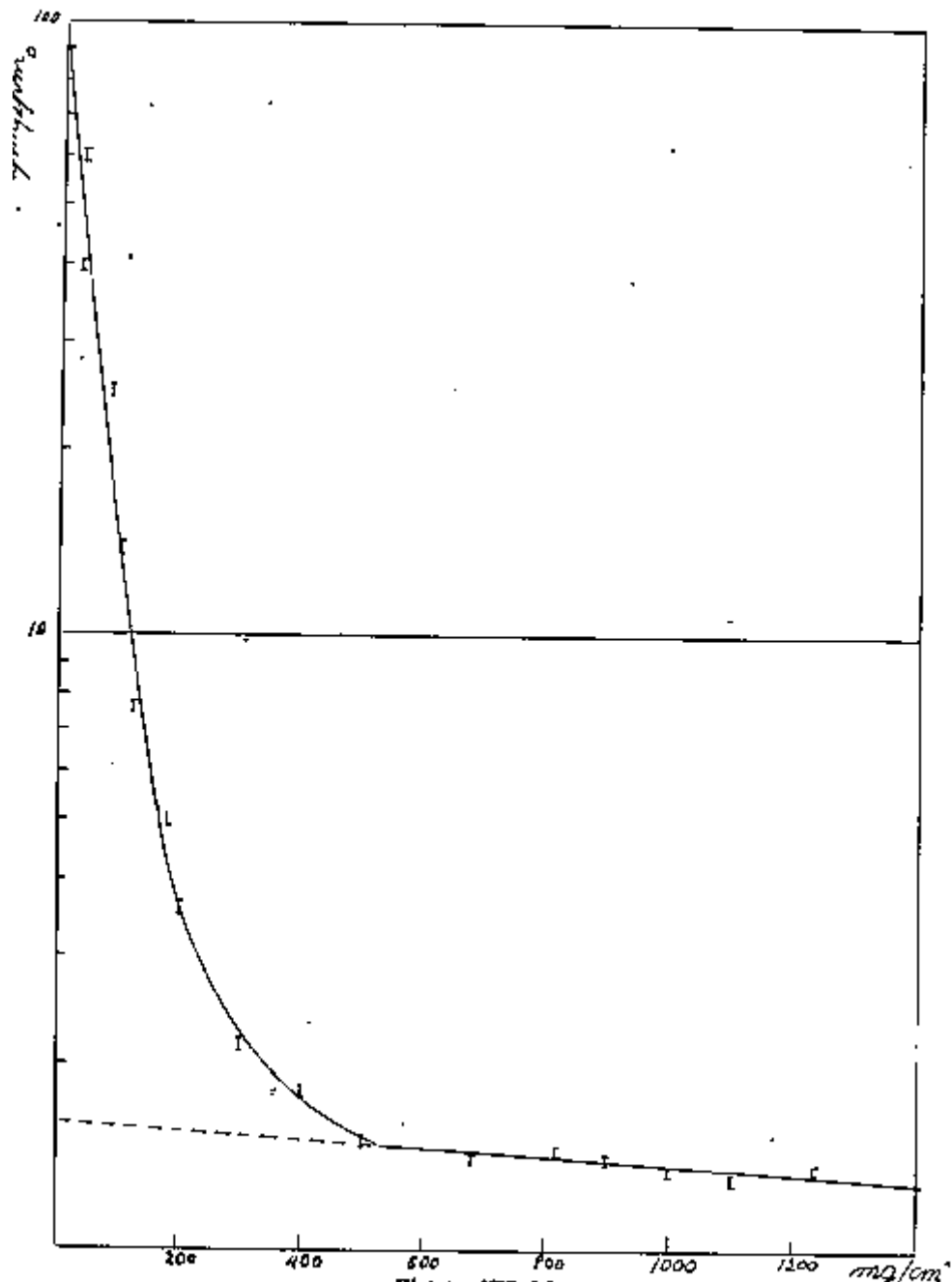


Figura VII-10
 Curva de absorção do bário.

AL

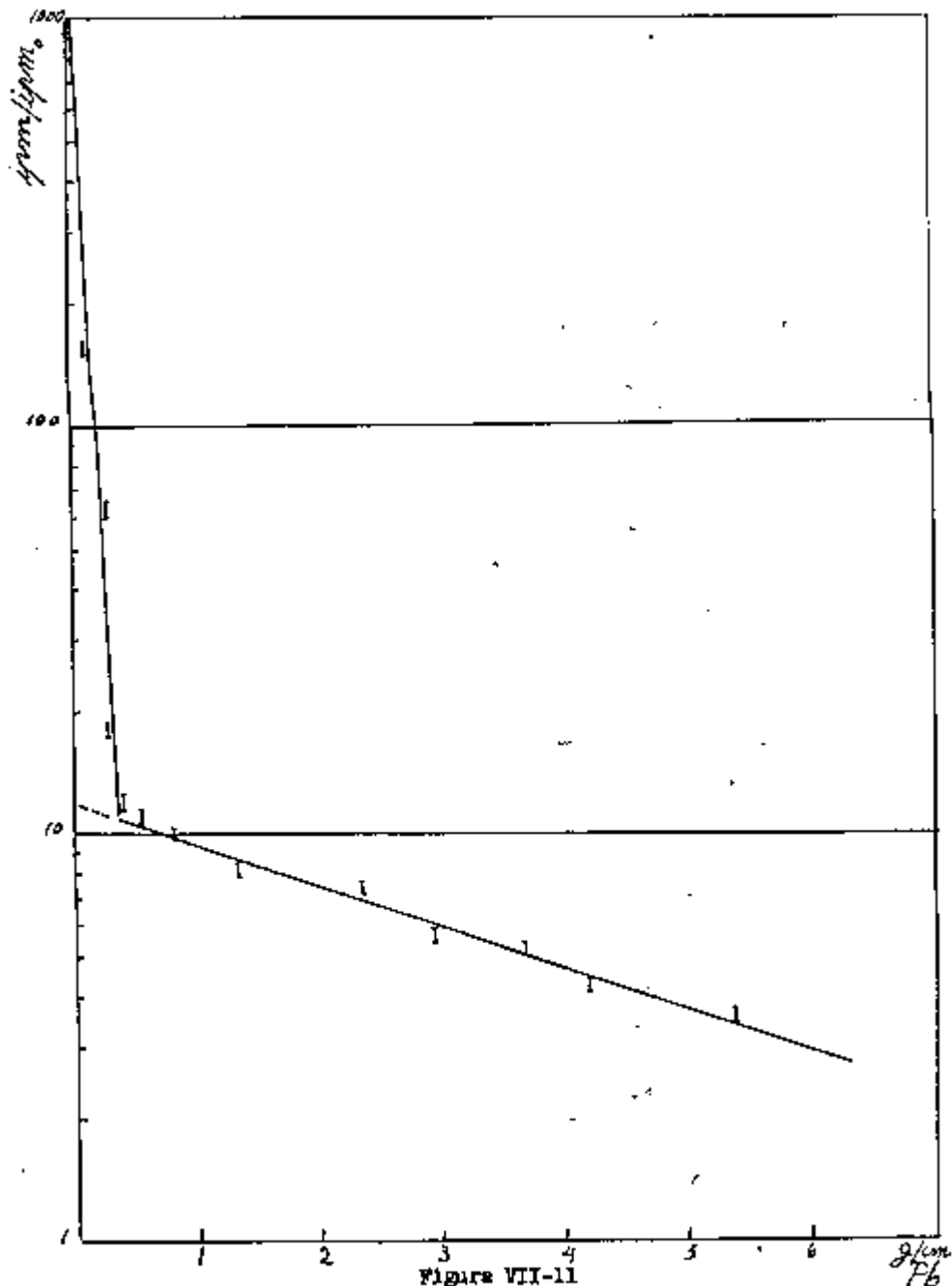


Figura VII-11
Curva de absorção do bário.

g/cm
Pb

A meia-espessura para a radiação gama, determinada com absorvedores de chumbo, Figura VII-11, é de...
 $3,0 \text{ g/cm}^2$ à qual corresponde a energia de $0,4 \text{ Mev}$.

No caso da fissão do urânio, há a produção de um bário-12,8 dias com partículas beta de $1,0 \text{ Mev}$ e radiação gama de $0,5 \text{ Mev}$; o descendente, lantânio-40 horas, emite partículas beta de $0,9 \text{ Mev}$ e gama de $0,3 \text{ Mev}$. É possível que no caso do bário produzido na fissão do tório as partículas beta emitidas pelo bário e o seu descendente, lantânio, tenham energias aproximadamente iguais; dessa maneira não se distinguem as curvas correspondentes às duas energias resultando somente a energia máxima de 1 Mev . As mesmas considerações valem para a energia da radiação gama encontrada, i.e., $0,4 \text{ Mev}$, cuja curva correspondente pode ser o resultado da superposição de duas curvas com energias muito próximas. É possível, portanto, que o bário produzido na fissão do tório, tenha uma radiação gama ao redor de $0,5 \text{ Mev}$, como no caso do urânio, e o lantânio seu descendente, uma radiação gama de $0,3 \text{ Mev}$.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os trabalhos relatados no Capítulo VI e no Capítulo VII permitem concluir que se formam, na fissão de tório-232 provocada por neutrons rápidos, além de outros, eventualmente formados, os seguintes isótopos: bário-12,2 \pm 0,6 dias; estroncio-55 \pm 3 dias; cério-139 \pm 23 dias; e zircônio-62 \pm 4 dias. A determinação da incerteza desses valores foi feita pelo método do coeficiente angular máximo e mínimo preconizado por COOK e DUNCAN (9, p. 61).

O estudo das curvas de absorção, usando absorvedores de alumínio e de chumbo, mostram que o bário 12,2 dias é beta emissor resultando portanto o elemento de número atômico imediatamente superior, i.e., lantânio. A energia máxima das partículas beta emitidas pelo bário tem o valor de 1,0 Mev. Há ainda a emissão de raios gama de energia 0,4 Mev os quais podem ser o resultado da emissão, com energias iguais, de raios gama do bário e do lantânio. A meia-vida encontrada para o bário, no caso da fissão do tório-232 provocada por neutrons rápidos, é, dentro dos erros experimentais, a mesma que a do bário encontrado na fissão, provocada por neutrons lentos, do urânio-235. Que o lantânio formado é também radioativo conclue-se da forma da curva da atividade do bário em função do tempo; u'a amostra de bário, em que a eliminação do rádio contaminante foi levada ao extremo, mostrou a sua atividade crescendo em função do tempo (o que indica a existencia de um descendente radioativo) e caindo depois com a meia-vida de 12,2 dias.

Ainda como consequência das curvas de absorção conclue-se que o estroncio-55 dias, que se forma na fissão do tório-232, é beta emissor e que a energia máxima das partículas beta é de 1,5 Mev. Não há, no caso, a presença de radiações gama. O elemento que se forma como resultado

da desintegração beta do estrôncio, i.e., ítrio, é estável, o que se conclui da forma da curva da atividade do estrôncio em função do tempo, Figura VII-2, a qual não apresenta crescimento da atividade (exceto o crescimento devido ao chumbo-212 e bismuto-212 quando há contaminação pelo rádio-224). A meia-vida do estrôncio formado na fissão do tório-232, e determinada no presente trabalho, é a mesma do estrôncio formado na fissão do urânio-235 (48), i.e., 53 dias, dentro dos erros experimentais.

Quanto ao zircônio-62 dias formado o mesmo é beta emissor. O descendente do zircônio, i.e., o nióbio, é também beta emissor. A energia máxima das partículas beta emitidas são 0,4 Mev e 0,2 Mev. No caso do urânio-235 as partículas beta do zircônio têm energia máxima de 0,4 Mev e o descendente, nióbio, 0,15 Mev (48); é razoável atribuir-se, no caso do tório, as partículas beta de 0,4 Mev ao zircônio e as de 0,2 Mev ao nióbio. Há ainda a presença de radiação gama com energia de 0,75 Mev. O valor encontrado, no presente trabalho, para a meia-vida do zircônio, i.e., 62 dias, é o mesmo que o do zircônio formado na fissão do urânio-235 e publicado no "Plutonium Project" (48), (65 dias).

O cério que se forma na fissão, por neutrons rápidos, de tório-232 é beta emissor. Resulta dessa desintegração o elemento de número atômico imediatamente superior, i.e., praseodímio, o qual também é radioativo e beta emissor; que o praseodímio formado é também beta emissor conclui-se do crescimento inicialmente observado na curva da atividade do cério em função do tempo, Figura VII-3. A determinação da energia das partículas beta dá os valores 0,2 Mev e 3 Mev. As partículas de menor energia, 0,2 Mev, são devidas ao cério, o que se verifica fazendo-se contagens imediatamente após a separação do cério quando o praseodímio ainda não cresceu suficientemente e usando um absorvedor de alumínio de 100 mg/cm²; nesta situação não se observa praticamente nenhuma atividade, o que indica serem as partículas beta emitidas pelo cério absorvidas por..... 100 mg/cm². Portanto as de 3,0 Mev são devidas ao praseodímio. Há ainda a presença da radiação gama de 0,2 Mev, a qual também é devida ao praseodímio em virtude de não se observar atividade quando se conta uma preparação recente

de cério e usando-se um absorvedor de alumínio de 100mg/cm².

Quanto à meia-vida do cério, e determinada no presente trabalho para o isótopo formado na fissão do tório-232, é de 139 dias; este valor é bastante diferente do de 275 a 300 dias encontrado no caso do urânio-235. O valor 139 dias pode ser consequência da formação de dois isótopos do cério de meias-vidas-28 dias e 300 dias, respectivamente, e os quais se formam também no caso da fissão do urânio-235.

Sintetizando a discussão até aqui apresentada conclue-se que os isótopos de bário, estrôncio, cério e zircônio formados na fissão do tório-232, provocada por neutrons rápidos, têm as mesmas características, relativamente às meias-vidas e radiações emitidas, que os formados na fissão do urânio-235 provocada por neutrons lentos. Não se pode incluir nesta observação, relativamente à meia-vida, o cério-139 dias que pode ser u'a mistura de dois isótopos de 28 dias e 300 dias de meia-vida.

Além das conclusões diretamente ligadas às propriedades nucleares dos isótopos separados cabem ainda outras, especialmente no que diz respeito às separações.

O esquema de separação adotado, e que consta da Figura VI-1, mostrou-se perfeitamente conveniente para a separação dos quatro isótopos propostos sem ser necessário empregar uma alíquota de material bombardeado para a separação exclusiva de cada isótopo desejado.

Para a separação somente do bário e do estrôncio pode-se adotar com eficiência a precipitação dos dois ions na forma de nitrato em ácido nítrico concentrado.

Relativamente ao uso das resinas iônicas no presente trabalho deve-se separar as conclusões no que diz respeito ao uso das resinas em colunas e ao uso das mesmas para separação de substâncias insolúveis.

A técnica das colunas e do uso dos eluentes orgânicos mostrou-se conveniente para a separação do bário

do estrôncio, mas não do cério e quaisquer um daqueles dois elementos. A separação dos três elementos foi levada a efeito como resultado de uma combinação da técnica clássica de precipitação e de separação em resinas, a saber: primeiramente é feita a separação do bário e do estrôncio, ambos im purificados pelo cério, por meio das resinas, e posteriormente separa-se o bário do cério e o estrôncio do cério por precipitação dos dois alcalino-terrosos na forma de sulfato. Para esse tipo de trabalho em coluna quer o Zeo Karb H, quer a resina fenolsulfônica por nós sintetizada mostraram-se igualmente úteis.

Para a separação do sulfato de bário do sulfato de estrôncio a resina fenolsulfônica foi usada. As conclusões que se tiram a respeito dessa resina é de que a mesma é excelente para trabalho; a síntese é simples, a capacidade adsorvedora é equivalente à da maioria das resinas comerciais, a classificação granulométrica é fácil e, em especial, é possível o trabalho acima da temperatura ambiente, i.e., cerca de 70°C.

Relativamente ao método em si para a separação do sulfato de bário do sulfato de estrôncio, conclui-se ser o mesmo perfeitamente exaquivel no que diz respeito à obtenção do estrôncio radioquimicamente livre do bário, e vice-versa.

O estudo do controle da contaminação das várias preparações mostrou que o esquema da Figura VI-1 é eficiente para o problema em questão. Além disso o processo de realizar-se antes das separações propriamente ditas, separações em branco, com material não bombardeado, permite avaliar até que ponto as purificações e repurificações devem ser levadas a efeito. Esta, aliás, é uma técnica que deve ser adotada em todo trabalho de radioquímica, i.e., efetuar toda operação que se vai fazer com o material radioativo, primeiramente com o isótopo não radioativo; dessa maneira verifica-se, previamente, todas as dificuldades que se terá quando do trabalho com o material radioativo.

Relativamente às experiências preliminares relatadas no Capítulo V pode-se concluir que dos eventuais

dois ou três neutrons rápidos produzidos por fissão, um pelo menos é aproveitado para causar nova fissão; se tal não acontecesse as quantidades dos quatro isótopos separados seriam muito menores que as encontradas.

A experiência descrita no Capítulo V, e cujo esquema consta da Figura V-1, constitui um meio simples de se mostrar o fenômeno da fissão podendo mesmo ser usada com finalidades demonstrativas.

A purificação descrita no Capítulo IV é eficiente para a finalidade que se tem em vista. O trabalho com material previamente purificado é muito mais simples do que com aquele não purificado; neste último caso a purificação tem que ir sendo feita à medida que se separam os produtos de fissão, o que é extremamente trabalhoso e, além disso, o resultado é duvidoso no que diz respeito às contaminações.

A técnica de se eliminar o rádio por "lavagem" da solução com uma suspensão de sulfato de bário, descrita no Capítulo VI (Contaminação do bário e do estrôncio) é eficiente. Entretanto, se a quantidade de rádio é excessiva, como a que existe no tório não previamente purificado, é necessário repetir-se a operação de lavar a solução com sulfato de bário várias vezes.

REFERÊNCIAS

- 1 BRETSCHER, E., and COOK, L.G., Transmutations of uranium and thorium nuclei by neutrons, *Nature* 143, 559 (1939).
- 2 BOHR, N., WHEELER, J.A., The mechanism of nuclear fission, *Phys. Rev.* 56, 426 (1939).
- 3 BLUMENTHAL, W.B., Toward a system of zirconium chemistry, *Ind. Eng. Chem.* 46, 528 (1954).
- 4 BRADY, E.L. and ENGELKEMER, D.W., Phosphate method for determination of zirconium and niobium activities in fission, Paper 242. *Radiochemical Studies: Fission Products*, Edited by C.D. Coryell and N. Sugarman, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1951).
- 5 CURIE, I., et SAVITCH, P., I-Sur les radioelements formés dans l'uranium irradié par les neutrons, *J. Phys.* 8, 385 (1937).
- 6 CURIE, I., et SAVITCH, P., II-Sur les radioelements formés dans l'uranium irradié par les neutrons, *J. Phys.* 9, 355 (1938).
- 7 CARLSON, G., The separation of small amounts of inorganic cations by chromatographic methods. I. Introductory experiments with inactive cations, *Acta Chem. Scand.* 8, 1673 (1954).
- 8 CINTRA DO PRADO, L. "Registros das Discussões do Seminário sobre Física Nuclear, Rio de Janeiro, Setembro de 1945".
- 9 COOK, G.B. and DUNCAN, J.F., *Modern Radiochemical Practice*, Oxford, At the Clarendon Press (1952).
- 10 DUNNORTH, J.V., in Role of Thorium, *Chem. Eng. News*, 33, 3964 (1955).

- 11 DICKINSON, S.B., South Australia's Interests in Uranium and Atomic Energy, Proceedings of Symposium Held at the New South Wales University of Technology, August (1954).
- 12 FERMI, E., Possible production of elements of atomic number higher than 92, Nature 133, 898 (1934).
- 13 FRISCH, O.R., Physical evidence for the division of heavy nuclei under neutron bombardment, Nature 143, 276 (1939).
- 14 FRIEDLANDER, G., and KENNEDY, J.W., Introduction to Radiochemistry, John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1949).
- 14a FEATHER, N., Further possibilities for the absorption method of investigating the primary beta-particles from radioactive substances, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 599 (1938).
- 15 GLASSTONE, S., Source Book on Atomic Energy, D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. (1950).
- 16 GLASSTONE, S., Principles of Nuclear Reactor Engineering, D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. (1955).
- 17 GLASSTONE, S., The Elements of Nuclear Reactor Theory, D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. (1952).
- 18 GRESKY, A.T., La separation de uranium 233 et du thorium des produits de fission par extraction a l'aide de dissolvants. Resumé, Conference Internationale sur l'Utilisation de l'Energie Atomique a des Fins Pacifiques, Geneva, August (1955).
- 19 GÖTTE, H., und PÄTZE, D., Papierchromatographische Identifizierung radioaktiver Atomarten, Z. Elektrochem. 58, 636 (1954).
- 20 GLENDENIN, E.L., Determination of the energy of beta

- particles and photons by absorption, *Nucleonics*, 2, nº 1, 12 (1948).
- 21 GLUECKAUF, E., Chemical aspects of the atomic industry *Endeavour*, 14, 83 (1955).
- 22 HAHN, O. und STRASSMANN, F., Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung, Nachweis weiterer aktive Bruchstücke bei der Uranspaltung, *Naturwiss.* 27, 89 (1939).
- 23 HAHN, O. und STRASSMANN, F., Nachweis der Entstehung Zirkonium und Protoactinium aus Thorium durch Neutronenbestrahlung, *Naturwiss.* 29, 285 (1941).
- X24 HAHN, O. und STRASSMANN, F., Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle, *Naturwiss.* 27, 11 (1939).
- 25 HAHN, O. und MEITNER, L., Über die künstliche Umwandlung des Urans durch Neutronen, *Naturwiss.* 23, 37, 230 (1935).
- 26 HAHN, O., *New Atoms*, Elsevier Publishing Co., Inc., N.Y. (1950).
- 27 HAHN, O. und STRASSMANN, F., Über die Entstehung von Radiumisotopen aus Uran durch Bestrahlen mit schnellen und verlangsamten Neutronen, *Naturwiss.* 26, 755 (1938).
- 28 HAHN, O., *Applied Radiochemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1936).
- 29 von HALBAN Jr., H., JOLLIOT, F., KOWARSKI, L., Liberation of neutrons in the nuclear explosion of uranium, *Nature* 143, 470 (1939).
- 30 von HALBAN Jr., H., JOLLIOT, F., KOWARSKI, L., Number of neutrons liberated in the nuclear fission of uranium, *Nature* 143, 680 (1939).

- 31 HALL, N.F. and TEMPLETON, C.C., The solubility of thorium nitrate tetrahydrate in organic solvents at 25°C, *J. Phys. Colloid Chem.* 51, 1441 (1947).
- 32 HILLEBRAND, W.F., LUNDELL, G.E., BRIGHT, H.A. and HOFFMANN, J.I., *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1953).
- 33 JOLIOU, F., Preuve experimentale de la rupture explosive des noyaux d'uranium et de thorium sous l'action des neutrons, *Compt. rendus* 208, 341 (1939).
- 34 JUCKER, H. und TREADWELL, W.D., Über die Mitfällung von Radium mit Bariumsulfat, *Helv. Chim. Acta* 37, 2002 (1954).
- 35 KIRBY, H.W. and KEEMER, D.A., Simplified procedure for computing the growth of radioactive decay products, *Anal. Chem.* 27, 298 (1955).
- 36 KIRBY, H.W., Decay and growth tables for the naturally occurring radioactive series, *Anal. Chem.* 26, 1063 (1954).
- 37 KEMMER, N.F., MACDONALD, P.J., and WELLS, R.A., The selective elution of metals adsorbed on cation-exchange resins by organic solvents. Part I. *J. Chem. Soc.* 2273 (1955).
- 38 KRUMHOLZ, P., Aspectos da industrialização da monazita, Trabalho apresentado no 5º Congresso Anual da A.B.M., S. Paulo, Julho (1949).
- 39 LIMA, F.W., Estudo da Coprecipitação do Sistema Bismuto-Sulfato de Chumbo com o Auxílio dos Respetivos Radioisótopos, Tese de Doutoramento, Escola Politécnica, Univ. São Paulo (1955).
- 40 LANDENBURG, R., KANNER, M.H., BARSCHALL, H., and Van VOORHIS, C.C., Study of uranium and thorium fission produced by fast neutrons of nearly homogeneous energy, *Phys. Rev.* 56, 168 (1939).

- 41 MEITNER, L., and FRISCH, O.R., Desintegration of uranium by neutrons: a new type of nuclear reaction, *Nature* 143, 239 (1939).
- 42 MEITNER, L., Beta and gama rays of the transuranium elements, *Ann. d. Physik* (5) 29, 246 (1937), in *Chem. Abst.* 31, 5672 (1937).
- 43 MURRAY, R.L., *Introduction to Nuclear Engineering*, Prentice-Hall, Inc., N.Y. (1954).
- 44 NISHINA, Y., YASAKI, T., EZOL, H., KIMURA, K., and IKA WA, M., Fission of thorium by neutrons, *Nature* 144, 547 (1939).
- 45 NODDACK, I., Über das Element 93, *Z. angew. Chem.* 37, 653 (1934).
- 46 OSBORN, G.H., Ion-exchange resins in analytical chemistry. The application of ion-exchange resins to the analysis of insoluble substances, *The Analyst* 78, 220 (1953).
- 47 PEPPARD, D.F., MASON, G.W., GRAY, P.R. and MECH, J.F. Occurrence of the $(4n + 1)$ series in nature, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6081 (1952).
- 48 Plutonium Project, Nuclei formed in fission: decay characteristics, fission yields, and chain relationships, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2411 (1946).
- 49 POLLARD, F.H. and MC OMBE, J.F.W., *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis*, London, Butterworths Scientific Publications (1953).
- 50 SUGARMAN, N., BALLOU, N.E., BURGUS, W.H., DIAL, J.B., GLENDENIN, L.E., FINSTON, H., RAVELY, M.F. and SCHLOSS, B., Preliminary study of fission products of thorium, *Radiochemical Studies: The Fission Products*, Edited by C.D. Coryell and N. Sugarman, Book 3, Paper 225, McGraw-Hill Book Co., Inc. (1951).

- 51 SMYTH, H.D., The development of nuclear power, Chem. Eng. Progr. 50, 35 (1954).
- 52 SEABORG, G.T., GOFMAN, J.W., and STOUGHTON, W.R., Nuclear properties of U-233, Phys. Rev. 71, 378 (1947).
- 53 STEINBERG, E.P., Oxalate method for determination of zirconium and niobium activities in fission, Paper 243, Radiochemical Studies: Fission Products, Edited by C. D. Coryell and N. Sugarman, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1951).
- 54 TURKEVICH, A., and NIDAY, J., Fission yield curve of Th-232 with pile neutrons, United States AECD-2862, Ju ne 16, (1950).
- 55 TURKEVICH, A. and NIDAY, J., Radiochemical studies on the fission of Th-232 with pile neutrons, Phys. Rev. 84, 52 (1951).
- 56 TURKEVICH, A., NIDAY, J. and TOMPKINS, A., Radiochemical studies on the fission of Th-232 with Li + D neutrons, Phys. Rev. 89, 552 (1953).
- 57 TURNER, L.A., Nuclear fission, Rev. Mod. Phys. 12, 1 (1940).
- 58 TREADWELL, F.P. and HALL, W.I., Analytical Chemistry, Volume I, Qualitative Analysis, John Wiley and Sons, N.Y. (1949).
- 59 TOPP, N.E. and PEPPER, K.W., Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part I. Titration curves, J. Chem. Soc. 3299 (1949).
- 59a VILAR, G.E., El Aprovechamiento de la Energia Atomica, Apartado de la Revista de Ingenieria, Montevideo, Uruguay (1954).
- 60 ZINN, W.H., Fast power reactors, Chem. Eng. Progr. 51, 444 (1955).

- 61 WILES, D.R., Nuclear fission as a problem for chemical study, Lecture given on May 22, 1954, at I.I.K.W. in Brussels (Reprint).
- 62 WEINBERG, A.M., in Role of Thorium, Chem. Eng. News 33, 3964 (1955).