

BR7801647



SEPARAÇÃO DE ACTÍNIO-227 DE SEUS DESCENDENTES
PELA TÉCNICA DE RESINAS CATIONICAS

Maria José Coutinho Nastasi

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 013

MARÇO/1976

**SEPARAÇÃO DE ACTÍNIO 227 DE SEUS DESCENDENTES
PELA TÉCNICA DE RESINAS CATIONICAS**

Maria José Coutinho Nastasi

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" -- Orientador Prof. Dr. Fausto Walter de Lima.
Apresentada e defendida em 26 de novembro de 1970,
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JANEIRO/1976.

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

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

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

ÍNDICE

	Página
SUMÁRIO	1
CAPÍTULO I	
Introdução	1
CAPÍTULO II	
Revisão dos Principais Métodos de Separação do Actínio	4
CAPÍTULO III	
Parte Experimental	7
III.1 – Purificação do Actínio-227	7
III.1.1 – Reagentes e Aparelhagem	7
III.1.2 – Procedimento para a Purificação	8
III.1.2.1 – Condicionamento, Carga e Lavagem da Coluna de Resina	8
III.1.2.2 – Eluição do Actínio-227 e do Tório-227	9
III.2 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório em Resina Cationica nos Meios Nítrico e Nítrico-Perclórico	9
III.2.1 – Reagentes e Aparelhagem	9
III.2.2 – Procedimento para a Determinação	10
III.2.2.1 – Operações Prévias	10
III.2.2.2 – Operação de Estabelecimento do Equilíbrio Entre a Solução e a Resina	11
III.2.2.3 – Contagem	11
III.2.2.4 – Cálculos	12
CAPÍTULO IV	
Resultados	12
IV.1 – Purificação do Actínio-227	13
IV.1.1 – Curvas de Carga e de Eluição	13
IV.1.2 – Exame, por Meio de Contagem Total, das Frações Retiradas nas Diversas Etapas do Processo	14
IV.1.3 – Exame, por Meio de Espectrometria das Radiações Emitidas, das Frações Retiradas nas Diversas Etapas do Processo	15
IV.2 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório	15

	Página
IV.2.1 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica – Solução de Ácido Nítrico	15
IV.2.2 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica – Mistura de Ácido Nítrico e Ácido-Perclórico	17
CAPÍTULO V	
Discussão e Conclusões	21
APÊNDICE	
Características Nucleares dos Nuclídeos da Série Actínio	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

SEPARAÇÃO DE ACTÍNIO-227 DE SEUS DESCENDENTES PELA TÉCNICA DE RESINAS CATIONICAS

Maria José Coutinho Nastasi

RESUMO

Um método de separação baseado no princípio de troca iônica foi empregado para isolar o actínio-227 de seus descendentes que também são radioativos.

O material de partida consistiu na mistura de actínio-227 e todos os nuclídeos que se formam a partir dele em consequência do decaimento radioativo.

São apresentados o método utilizado para a realização da purificação bem como os critérios usados para avaliar a pureza dos produtos obtidos.

A escolha adequada do meio em que é feita a operação de carga da resina trocadora de íons, permite que somente o actínio-227 e apenas um dos seus descendentes, o tório-227, sejam fixados na resina, passando todos os demais radioisótopos ao efluente.

A mistura de todos os radionuclídeos no meio constituído por ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N é inicialmente percolada por uma coluna de resina cationica. Em seguida os dois isótopos que ficaram retidos, isto é, actínio-227 e tório-227, são seletivamente eluídos utilizando-se, sucessivamente, solução de ácido nítrico 6N para a retirada do actínio-227 e solução de ácido oxálico 7% para a eluição do tório-227.

Foi constatado que a eluição parcial do tório-227, que ocorre ao iniciar passagem da solução de ácido nítrico 6N, não interfere com a eluição do actínio-227.

O controle da operação de eluição foi realizado por meio de contagem da atividade total devida às radiações gama dos radioisótopos presentes nas frações retiradas. A verificação da pureza dos produtos obtidos (actínio-227 e tório-227) foi efetuada através de análise por meio de espectrometria de partículas alfa.

Também foram determinados os coeficientes de distribuição do tório nos sistemas constituídos por resina cationica e solução de ácido nítrico, bem como resina cationica e mistura de ácido nítrico e ácido perclórico.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O actínio-227, radionuclídeo natural, é um dos membros da chamada "série do actínio". Esta é uma das séries naturais de isótopos radioativos e que é caracterizada pelo fato de que os números de massa de seus membros obedecem ao termo geral $(4n + 3)$, onde n é um número inteiro.

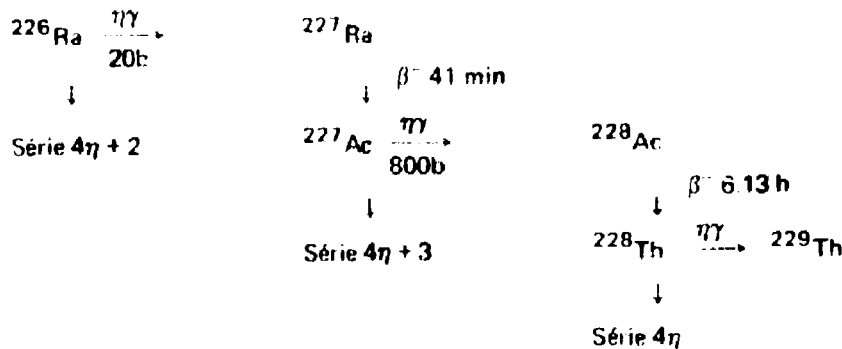
Em sua totalidade a série do actínio é constituída pelos seguintes nuclídeos: urânio-235; tório-231; protactínio-231; actínio-227; tório-227; frâncio-223; rádio-223; astato-219; radônio-219; bismuto-215; polônio-215; astato-215; chumbo-211; bismuto-211; polônio-211; tálio-207 e chumbo-207. Todos, com exceção do último que é estável, são radioativos e geneticamente relacionados, uma vez que cada um, exceção feita ao termo inicial da série, é formado pela desintegração do antecedente.

Além de ocorrer naturalmente nos minérios de urânio, o actínio-227 pode também ser obtido artificialmente, e, em realidade, a produção deste isótopo é efetuada pela irradiação de rádio-226 em

reatores com altos fluxos de nêutrons térmicos (da ordem de 5×10^{14} n/s.cm²), segundo as reações:



Isto é, o rádio-227 formado desintegra-se por emissão de partículas beta, com meia-vida de 41 minutos, e dá origem ao actínio-227. Outrossim, deve ser considerado que o próprio actínio-227, formado pela desintegração do rádio-227, estando exposto ao fluxo de nêutrons, também sofre ativação. A seqüência total das reações que ocorrem durante a irradiação é dada no esquema seguinte:



A outra maneira possível de conseguir actínio 227 é isolá-lo de protactínio-231, uma vez que este, por emissão de partículas alfa, se transforma no primeiro. Esta, porém, não é uma fonte importante para a sua obtenção, visto que, além de o protactínio ocorrer escassamente, seria necessário um período de tempo considerável para permitir o crescimento do actínio.

Portanto, a obtenção do actínio-227 puro, quer quando se dispõe do produto natural quer quando o isótopo é fabricado artificialmente, envolverá um processo de separação com a finalidade de isolá-lo dos radioisótopos que naturalmente o acompanham, no primeiro caso, e, no segundo caso, do radionuclídeo que serviu como alvo de irradiação para sua produção, bem como dos seus descendentes.

A ocorrência de actínio-227 nos minérios de urânio, que foram a primeira fonte para sua obtenção, é extremamente pequena, sendo que uma tonelada de pechblenda contém 0,15 miligramas de actínio⁽¹⁾. Assim sendo, no presente o actínio-227 é obtido artificialmente, pois embora sua separação de fontes naturais possa ser realizada, continua sendo uma tarefa difícil, devido à presença de quantidades apreciáveis de elementos de terras raras no mesmo minério.

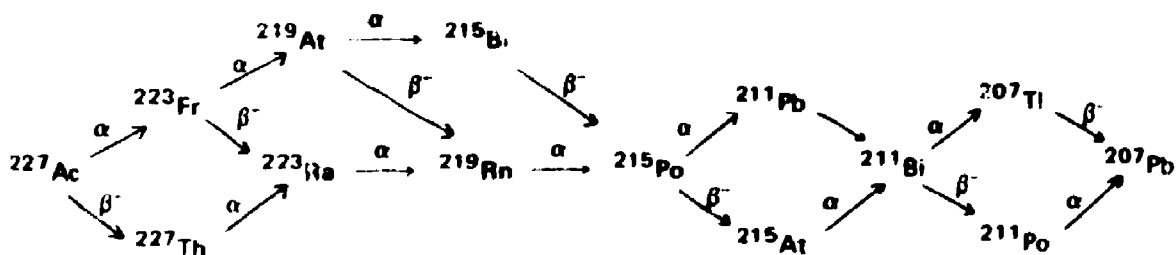
O actínio-227 é o único isótopo do elemento de número atômico 89 cuja meia-vida é suficientemente longa para permitir manipulações químicas normais. Porém, não só para o estudo de suas propriedades químicas, físicas e nucleares é importante que o actínio-227 seja obtido sob a forma pura, pois as aplicações tecnológicas deste nuclídeo vem adquirindo bastante importância e também essas aplicações exigem o material em alto grau de pureza.

O desenvolvimento de geradores isotópicos de calor, largamente utilizados nas missões espaciais, está ligado à demanda de fontes de energia diversas das clássicas e até aqui usadas. O actínio-227 é um dos radionuclídeos de características adequadas para servir como combustível para um gerador isotópico, onde a energia de desintegração é convertida em forma utilizável de energia, principalmente eletricidade.

Quando o actínio-227 se destina a esta finalidade é de maior importância que sua separação do tório-228, formado pela irradiação do próprio actínio-227, durante sua produção, seja excepcionalmente boa. O motivo disto é evitar os problemas que os descendentes do tório-228, por serem emissores de radiação gama, causarão, se estiverem presentes, ainda que ao nível de traços⁽²⁾.

O actínio-227 é usado, em mistura com berílio, como fonte de nêutrons. Para esta finalidade é mais interessante o uso daquele radioisótopo do que o uso do rádio visto que este elemento emite raios gama penetrantes que exigem blindagem para proteção dos operadores. Também para esta aplicação do actínio-227 é de boa conveniência o seu uso sem outros elementos que não o berílio-puro, pois do contrário os elementos presentes como impureza irão absorver os nêutrons produzidos, diminuindo o fluxo útil daquelas partículas.

O estudo do esquema de desintegração do actínio-227, que vem sendo feito por pesquisadores do Centro Nacional de Energia Nuclear "Juan Vigón", em Madrid⁽³⁾, exigia método de purificação daquele isótopo de modo que apenas as suas radiações pudessem ser detectadas. Mesmo partindo do actínio-227 puro, sem a presença de seus antecessores urânio-235, tório-231 e protactínio-231, rapidamente se formam os descendentes do actínio-227, de acordo com o esquema apresentado em seguida.



Como as meias-vidas do frâncio-223 e do tório-227 são relativamente curtas, isto é, 22 minutos e 18,2 dias, respectivamente, em pouco tempo surgem, em quantidades apreciáveis, todos os descendentes do actínio-227 constantes do esquema acima, cujas radiações iriam interferir na detecção das radiações emitidas pelo actínio-227, dificultando assim o estudo do esquema de desintegração que se desejava conhecer.

O método de purificação do actínio-227 a ser adotado deveria, portanto, na medida do possível, permitir uma separação contínua dos seus descendentes. Esta técnica de separação contínua de descendentes, à medida que vão se formando, já fora usada por Vera, Gaeta e Dominguez⁽⁴⁾, quando do estudo do espectro de raios gama do neptúnio-237. Esta separação foi conseguida, com resinas aniônicas, por eluição do seu descendente, o protactínio-233, com a mistura de ácido clorídrico 12N e ácido fluorídrico 0,3N. Desta maneira ficava retido na coluna, em estado puro, o neptúnio-237, o que permitia o estudo das suas radiações.

O objetivo do presente trabalho consistiu em isolar o actínio-227 de seus descendentes, utilizando um método de execução simples e rápida e que fornecesse o produto desejado em elevado grau de pureza, permitindo ainda a realização de uma purificação contínua.

A purificação do actínio tem sido efetuada por métodos baseados em diferentes princípios. Danon⁽⁵⁾ apresenta uma comunicação onde a separação do actínio é realizada por cromatografia em papel. Também a eletroforese foi aplicada por Bachmann⁽⁶⁾ com a finalidade de obter actínio puro.

Conforme será visto mais detalhadamente no Capítulo seguinte, em alguns casos os métodos baseados no princípio de extração por solvente podem também ser de utilidade para a purificação e posterior determinação do actínio.

Considerando a finalidade a que se destinava o actínio-227 no caso presente, e os requisitos que o método usado para a separação devia apresentar, a escolha recaiu sobre um procedimento baseado no princípio de troca iônica. Isto porque os métodos que oferecem os melhores resultados quanto aos aspectos de simplicidade de execução e rapidez, são precisamente os que utilizam a troca iônica.

CAPÍTULO II

REVISÃO DOS PRINCIPAIS MÉTODOS
DE SEPARAÇÃO DO ACTÍNIO

O objetivo deste Capítulo não foi o de uma revisão bibliográfica completa sobre o assunto mas sim o de identificar o método que melhor preenchesse as condições exigidas pela finalidade a que se destinava a purificação.

A descoberta do actínio data do final do século passado⁽⁷⁾, porém, até aproximadamente 1950, o elemento não era conhecido sob forma pura. Até então, a única fonte de actínio de que se dispunha era a natural e consistia no minério de urânio, sendo que para separar o actínio do minério era aproveitada a semelhança existente entre suas propriedades químicas e as dos lantanídeos. Assim, empregando métodos químicos comuns o actínio era incorporado, de acordo com Hagemann^{(1), p.20}, à fração de terras raras que era separada do minério. Em seguida, considerando que, de todos os lantanídeos, o lantânio é aquele ao qual quimicamente mais se assemelha o actínio, por meio de uma cristalização fracionada, ou precipitação fracionada, aqueles dois elementos eram juntamente separados dos demais elementos de terras raras.

Entretanto, por meio de procedimentos clássicos, actínio e lantânio não podiam ser isolados entre si, sendo que o melhor que se conseguia era um enriquecimento no teor de actínio. As preparações mais ricas em actínio proveniente de fontes naturais, são as que foram obtidas por Marie Curie⁽⁸⁾ e que consistiam em alguns miligramas de óxido de lantânio contendo, aproximadamente, 1% e 10% de actínio. A técnica utilizada foi a precipitação fracionada dos oxalatos, a partir de soluções diluídas de ácido nítrico.

Os métodos empregados para a separação do actínio evoluíram, pois, à medida que novas técnicas e novos reagentes foram surgindo, foram sendo aplicados para esta finalidade. Assim é que, atualmente, os métodos de maior importância para separação do actínio-227 são os que se baseiam nos princípios de extração por solvente e de troca iônica.

A obtenção do actínio-227 a partir da irradiação de rádio-226, conforme demonstrada por Peterson⁽⁹⁾, além de fornecer níveis mais altos de atividade do que os obtidos a partir das fontes naturais, apresenta a vantagem de não requerer a tediosa separação da fração de terras raras do minério de urânio. Após tal separação é necessário isolar o actínio de massas muito maiores daqueles elementos, o que é bastante difícil devido justamente à semelhança das propriedades químicas do actínio e dos elementos de terras raras. Quando o actínio é obtido artificialmente a separação necessária envolve elementos de propriedades químicas diferentes, sendo assim mais facilmente obtida.

Hagemann⁽¹⁰⁾ apresenta um procedimento que usa extração por solvente, aproveitando a propriedade que a tenoil-trifluoro-acetona (TTA), em sua forma enólica, tem de formar quelatos com íons metálicos, que, sendo neutros e não polares, são solúveis em benzeno. Utilizando a solução de TTA 0,25M em benzeno, é feita a extração seletiva do actínio sendo o pH da solução maior do que 6. Nestas condições o rádio não é extraído e o tório pode ser separado anteriormente quando o pH da solução é 1.

Por meio desse procedimento foi possível obter-se actínio com pureza acima de 95%, após três ciclos de extração. Desta maneira é que foram conseguidos os primeiros miligramas de actínio sob forma de composto puro.

Farr et al.⁽¹¹⁾ apresentam um procedimento segundo o qual foram obtidos 2 miligramas de actínio-227, que se baseia tanto na extração com solvente usando TTA, como na troca de íons usando resina catiônica. Para isso rádio-226 é irradiado com nêutrons térmicos e dissolvido em solução de ácido clorídrico 0,1N sendo o tório extraído com solução de TTA. Percolando a solução clorídrica 0,1 normal,

que contém o rádio-226 e o actínio-227, por uma coluna de resina Dowex 50, ambos são retidos. Sua eluição é posteriormente efetuada, sendo o rádio 226 eluído com solução de ácido nítrico 4N e o actínio-227 com solução de ácido nítrico 6N.

Considerando o actínio-227 sob o aspecto de proteção radiológica verifica-se que o actínio-227 é dos mais perigosos radionuclídeos existentes, sendo seu nível máximo de incorporação anual, estabelecido pela "International Commission on Radiological Protection", dos mais baixos. Este isótopo está entre os mais estritamente controlados. Em consequência disto, e considerando ser o actínio-227 um dos descendentes do urânio-235, especial atenção é dada ao controle dos efluentes das usinas de urânio, com relação à presença daquele radioisótopo. Os métodos usados para sua determinação naqueles efluentes devem ser sensíveis e ao mesmo tempo livres da interferência da maioria das impurezas, radioativas ou não, que também estejam presentes.

A natureza de tais efluentes é bastante complexa, pois além do urânio e seus descendentes, aí também podem ser encontrados ferro, alumínio, manganês, vanádio, molibdênio, cálcio, magnésio, cobre e zircônio. É freqüente também a presença de lantânio, cério, praseodímio e neodímio, muito embora estes últimos em concentrações abaixo de 50 partes por milhão. Deve-se ter em mente, entretanto, que mesmo pequenas quantidades de elementos de terras raras podem vir a causar problemas com relação à montagem das fontes para contagem e determinação da atividade do actínio.

Petrow e Allen⁽¹²⁾ apresentam um método de análise bastante sensível e que permite determinar o actínio-227 em concentrações correspondentes a uma atividade da ordem de 60 desintegrações por minuto e por litro. Este é também um método que usa extração por solvente, sendo o agente extrator o ácido di-2-etil-hexil-fosfórico. Ao final da extração o actínio já está livre da maioria dos íons que inicialmente o acompanhavam, porém, o chumbo, o grupo das terras raras leves, cálcio e manganês ainda se encontram presentes. Numa etapa seguinte é realizada nova extração com solvente, usando agora u'a amina quaternária (aliquat-336), para retirar o chumbo. Finalmente, a separação do actínio das terras raras é levada a cabo por meio de operação em resina catiônica.

Os procedimentos utilizados para as separações entre elementos em geral, baseados no princípio de troca iônica, são caracterizados pela rapidez e simplicidade de sua execução. Ainda mais importante é o fato de permitirem, ao mesmo tempo, a obtenção dos produtos desejados com elevado grau de pureza, o que é essencial, principalmente quando se trata de estudar suas propriedades, notoriamente aqueles de caráter nuclear.

O sucesso alcançado na separação dos elementos de terras raras entre si, por meio dos métodos baseados na troca iônica⁽¹³⁾, levou vários autores ao estudo da possibilidade de obtenção do actínio em forma pura, aplicando os referidos métodos para isolá-los dos elementos de terras raras que sempre o acompanhavam no minério de urânio.

Usando resina catiônica IR-1, que se mostrara eficiente para a individualização dos lantanídeos, Mac Lane e Peterson⁽¹⁴⁾ lograram separar os isótopos lantânio-140 e actínio-228 utilizando como eluente uma solução de citrato de amônio 0,25M e pH 3,09 para o primeiro isótopo e 3,76 para o segundo.

O bom resultado alcançado nesta separação, não refletia apenas mais um sucesso do uso das resinas trocadoras de íons em procedimentos analíticos, porém, vinha mostrar que, a partir de então, a purificação do actínio-227 deixaria de depender dos métodos clássicos de precipitação ou cristalização fracionadas, de execução bastante laboriosa. Esses métodos passariam assim a ter somente importância histórica, cedendo lugar a esta nova técnica de características altamente favoráveis à aplicação aos processos de purificação, qual seja a de troca iônica.

A determinação dos coeficientes de distribuição em resina catiônica, para actínio, lantânio e rádio, em soluções de diferentes concentrações de ácido clorídrico e ácido nítrico, mostram que com ácido nítrico são obtidos fatores de separação maiores do que com ácido clorídrico⁽¹⁵⁾

Baseados nesses resultados Hagemann e Andrews^(15,16) apresentam um método para a separação do actínio de seus descendentes usando resina catiônica (Dowex-50, forma H⁺). Tal método consiste no seguinte: a mistura de todos os radioisótopos em solução de ácido nítrico 2N é percolada pela coluna de resina a qual em seguida é lavada com volume adequado da mesma solução. Nestas condições somente actínio e tório ficam retidos. Em seguida o actínio é eluído com solução de ácido nítrico 4N, permanecendo retido na coluna o tório. Usando este procedimento os autores obtiveram a separação de 1,8 miligramas de actínio-227 a partir da irradiação de um grama de rádio.

Cabell⁽¹⁷⁾, necessitando obter actínio-227 puro para determinar sua seção de choque de captura de nêutrons, apresenta um procedimento para sua purificação. A mistura de actínio-227 e seus descendentes em meio clorídrico (ácido clorídrico 2N) é inicialmente percolada por uma coluna de resina catiônica (Dowex-50, forma H⁺) mantida à temperatura constante de 60°C. A separação é realizada eluindo inicialmente o chumbo, bismuto e frâncio com solução de ácido clorídrico 2N quente, a seguir o rádio com solução de ácido nítrico 3N e finalmente o actínio-227 com solução de ácido nítrico 4N permanecendo o tório na coluna.

Para a realização de estudos sobre o decaimento radioativo do actínio-227, Novikova et al.⁽¹⁸⁾ apresentam um método para sua purificação utilizando apenas soluções de ácido nítrico de concentrações variáveis como eluente da resina catiônica usada, KU-2, forma H⁺. Assim, o rádio-223 é eluído com solução de ácido nítrico 2N, o actínio-227 com solução de ácido nítrico 4N e o tório-227 com solução de ácido nítrico 5N.

Usando resina catiônica, Huys e Baetsle⁽¹⁹⁾ estudam a separação de rádio-226, actínio-227 e tório-227 através de seus análogos químicos bário 133, lantânio-140 e tório-232.

Os autores mostram que devido à pequena diferença existente entre os coeficientes de distribuição, em resina Dowex-50-X8, para o bário e o lantânio em solução nítrica, este meio não é propício para sua separação pois o valor máximo do fator de separação é 10. Utilizando a mesma resina os autores estudam também os coeficientes de distribuição em meio perclórico e mostram que em solução de ácido perclórico 12N, o fator de separação entre Ba²⁺ e La³⁺ (os íons equivalentes a Ra²⁺ e Ac³⁺) é 10³. Conjuntamente com estes resultados, os valores para os coeficientes de distribuição do tório no sistema resina catiônica-ácido perclórico, apresentados por Nelson⁽²⁰⁾, mostram que tório e actínio podem ser facilmente separados de rádio usando solução de ácido perclórico de concentração entre 8 e 12 normal.

A separação posterior entre tório e actínio deve ser feita em outro meio porque em solução de ácido perclórico seus coeficientes de distribuição são relativamente próximos (o fator de separação é de aproximadamente 20). Assim é que os autores apresentam o seguinte esquema de separação: a carga da coluna de resina catiônica (Dowex-50W-X8), mantida a 60°C, é feita com a mistura de rádio, actínio e tório em solução de ácido perclórico 12N. Nestas condições fixam-se o actínio e o tório, encontrando-se o rádio no efluente. O actínio é em seguida eluído com solução de ácido nítrico 3N e posteriormente o tório com solução de ácido sulfúrico 6N.

Baseado em seus estudos sobre a adsorção dos elementos nos sistemas formados por resina catiônica e solução de ácido clorídrico ou solução de ácido perclórico, Nelson⁽²¹⁾ apresenta um procedimento para a separação do actínio-227 de seus descendentes e também do protactínio-231, seu precursor. Após a dissolução do hidróxido de protactínio em ácido fluorídrico, a mistura dos radioisótopos em solução de ácido clorídrico 0,5N e ácido fluorídrico 0,5N é percolada em resina catiônica Dowex-50-X4 mantida à temperatura constante de 50°C. Nesta primeira etapa é feita a separação do protactínio dos demais radioisótopos por meio da eluição do primeiro com a mesma mistura ácida que foi usada durante a carga. Em seguida o actínio, rádio e tório, que haviam ficado retidos na resina, são eluídos conjuntamente por meio da mistura de ácido clorídrico 6N e ácido fluorídrico 1N. Esta fração que contém o actínio é submetida à evaporação com ácido perclórico e o resíduo é retomado com a mistura de ácido perclórico 8,5N, ácido clorídrico 0,5N e ácido fluorídrico 0,1N quente, sendo então percolada em resina catiônica Dowex-50 X4, mantida à temperatura de 50°C. Lavando a coluna com a

mesma mistura ácida usada na carga, são inicialmente separados o frâncio, chumbo, bismuto e rádio. A seguir o actínio e o tório, que haviam ficado retidos, são eluídos respectivamente com solução de ácido nítrico 6N e com a mistura de ácido clorídrico 6N - ácido fluorídrico 1N.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Este Capítulo foi dividido em duas partes. A primeira se refere à realização da purificação do actínio-227 e a segunda à determinação dos coeficientes de distribuição do tório em resina catiônica nos meios nítrico e nítrico-perclórico. Tais coeficientes foram determinados na tentativa de explicar a eluição parcial do tório com ácido nítrico, que ocorre anteriormente à eluição do actínio.

III.1 - Purificação do Actínio-227

III.1.1 - Reagentes e Aparelhagem

- a) - Solução de Actínio-227 - Foi preparada por dissolução de nitrato de actínio cristalizado em solução de ácido nítrico 4N, obtendo-se uma solução 2×10^{-6} N de actínio, sendo sua atividade específica $1,5 \times 10^{-2}$ mCi/ml. O actínio-227 era proveniente de "The Radiochemical Centre" - Amersham, Inglaterra.
- b) - Mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N (Merck).
- c) - Solução de ácido nítrico 6N (Merck).
- d) - Solução de ácido oxálico 7% em $H_2C_2O_4$. Para sua preparação foi usado $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Merck).
- e) - Resina catiônica Bio-Rad AG-50W-X8 100-200 "mesh" (forma H^+).
- f) - Coluna de vidro de diâmetro interno igual a 0,70 centímetros e altura de 30 centímetros, dotada de camisa externa para circulação de água à temperatura de $50^\circ C$.
- g) - Tubos de plástico para contagem.
- h) - Vidros de relógio com diâmetro de 2,8 centímetros.
- i) - Termostato circulador de água. "Tecamtempette TE1".
- j) - Equipamento de Contagem
 - A - Conjunto para contagem de radiações gama formado por:
 - 1) - Detector: Cristal de $Nel(Tl)$ plano com dimensões: 3 x 3 polegadas;
 - 2) - Sistema eletrônico "Phillips" associado ao detector consistindo de:

- a) – Fonte de alta tensão PW4025;
 - b) – Fonte PW4198 – “Scaler” PW4231;
 - c) – Fonte PW4210 – “Timer” PW4261;
 - d) – Fonte PW4210 – Amplificador PW4270 – “Ratemeter” PW4242.
- B – Conjunto para espectrometria de raios gama, formado por:
- 1) – Analisador de impulsos multicanal “Intertechnique Selecteur Type SA-40” de 400 canais.
 - 2) – Detector de Ge(Li) de procedência RCA;
 - 3) – Sistema eletrônico acoplado ao detector consistindo de:
 - a) – Pré-amplificador – Ortec – Modelo 103XL;
 - b) – Amplificador – Ortec – Modelo 203 – “Low Noise”;
 - c) – Fonte de alta tensão “Tracer-lab” fornecendo até 2 500 volts;
 - 4) – Sistema criogênico acoplado ao detector, consistindo de:
 - a) criostato de aço inoxidável com volume de aproximadamente 22 litros, funcionando à base de nitrogênio líquido.
 - b) sistema de vácuo, formado por uma bomba rotatória e uma bomba difusora.
- C – Conjunto para espectrometria de partículas alfa formado por:
- 1) – Analisador de impulsos multicanal “Intertechnique Selecteur Type SA-40” de 400 canais;
 - 2) – Detector semiconductor de barreira de superfície de Si-Au de procedência ORTEC, sendo sua resolução de 20 keV.
 - 3) – Sistema eletrônico acoplado ao detector consistindo de:
 - a) – Pré-amplificador – Ortec – Modelo 101.
 - b) – Amplificador – Ortec – Modelo 201 – “Low Noise”.
 - 4) – Bomba de vácuo comum.

III.1.2 – Procedimento para a Purificação

III.1.2.1 – Condicionamento, Carga e Lavagem da Coluna de Resina

A coluna de vidro empregada para a realização de todas as subseqüentes experiências tinha diâmetro interno de 0,70 centímetros, sendo provida de torneira inferior de teflon e ainda de camisa externa para a circulação de água termostaticada, 50°C, temperatura em que todas as operações foram realizadas.

Nesta coluna foi colocada resina catiônica Bio-Rad AG-50W-X8 100-200 "mesh" (forma H^+), pré-condicionada com a mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N, até uma altura de 8,5 centímetros, sendo portanto o volume do leito de resina de 3,3 centímetros cúbicos. A fim de conter a resina dentro da coluna, foram colocadas, em sua extremidade inferior, raspas de teflon, e, na parte superior do leito da resina, uma pequena mecha de lã de quartzo, para evitar que grãos de resina ficassem flutuando na camada de líquido, sempre existente sobre a resina.

O preparo da solução de carga foi efetuado da seguinte forma: aproximadamente um mililitro da solução nítrica de actínio-227 e seus descendentes, foi completamente evaporado sob lâmpada de raios infra-vermelhos. O vidro de relógio onde foi feita esta evaporação foi em seguida lavado com diversas porções de aproximadamente 2 mililitros cada, da mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N, perfazendo um volume total de 9 mililitros. Ao final da lavagem, praticamente toda a atividade devida às radiações alfa e beta havia sido removida. O controle desta remoção foi feita por meio de um monitor portátil para indicação da presença de partículas alfa e beta.

A solução assim obtida foi percolada através da coluna de resina, sempre mantida à temperatura de $50^{\circ}C$, à uma velocidade de 0,5 mililitros por minuto. No meio em que foi feita a carga somente o actínio-227 e o tório-227 são fixados na resina, encontrando-se no efluente todos os demais descendentes do actínio-227.

Terminada a carga, foi feita a lavagem da coluna com a mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N, a fim de retirar completamente os radioisótopos que não se fixam. A velocidade de percolação, no caso da lavagem, foi a mesma que no caso anterior, e tanto durante a carga como durante a lavagem foram recolhidas frações de 0,5 mililitros.

III.1.2.2 -- Eluição do Actínio-227 e do Tório-227

Ao ser constatado que a atividade das frações de lavagem era igual à radiação de fundo do aparelho de medida e que, portanto, estavam eliminados os radionuclídeos que não se fixam, foi iniciada a eluição do actínio-227, empregando-se para isso solução de ácido nítrico 6N. Nesta etapa foram retiradas frações de 0,6 mililitros ainda à velocidade de 0,5 mililitros por minuto. Finalmente, foi eluído o tório-227 com solução de ácido oxálico 7%, sendo recolhidas frações de 0,7 mililitros à mesma velocidade que nos casos anteriores.

Para acompanhar a evolução do processo de eluição, nas três etapas, a atividade das frações retiradas foi determinada através da contagem total das radiações gama emitidas, empregando-se um detector de cintilação de NaI(Tl). A medida da atividade das frações correspondentes ao efluente da carga, à lavagem da coluna e à eluição do tório, foi efetuada imediatamente após sua retirada da coluna, porém no caso do actínio-227, somente 24 horas após sua eluição é que as respectivas frações foram contadas.

III.2 - Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório em Resina Catiônica nos Meios Nítrico e Nítrico-Perclórico

III.2.1 - Reagentes e Aparelhagem

- a) - Traçador de tório-234, livre de carregador, em solução de ácido clorídrico 2,4N, obtido a partir de nitrato ou sulfato de uranila.
- b) - Soluções de ácido nítrico de várias concentrações (Merck).
- c) - Ácido perclórico concentrado (Merck).
- d) - Resina catiônica Dowex-50W-X8 100-200 "mesh".

- e) – Frascos de polietileno com capacidade para 35 mililitros.
- f) – Agitador de frascos "JEN".
- g) – Conjunto para contagem beta consistindo de:
 - 1) – Detector: tubo Geiger-Müller.
 - 2) – Sistema eletrônico acoplado ao detector "Electronic Counter Philips PW 4038".

III.2.2 -- Procedimento para a Determinação

III.2.2.1 – Operações Prévias

a) – Obtenção do traçador de Tório-234⁽²²⁾

O traçador de tório-234 é obtido a partir de uma solução concentrada de nitrato ou sulfato de urânio. O tório é coletado com carregador de lantânio precipitando-se o fluoreto de lantânio. O precipitado obtido é lavado com água destilada e dissolvido com solução saturada de ácido bórico e ácido nítrico concentrado. A precipitação é repetida três ou quatro vezes até eliminação total do urânio.

Em seguida são precipitados os hidroxidos de lantânio e de tório que depois de lavados são dissolvidos em 20 mililitros de solução de ácido nítrico 7N passando-se a solução obtida através de uma coluna de resina aniônica Dowex-1-X8 previamente condicionada com ácido nítrico 7N. A coluna é então lavada com 80 mililitros de solução de ácido nítrico 7N e o tório é eluído com 60 mililitros de solução de ácido clorídrico 2,4N, obtendo-se desta forma, tório-234 livre de carregador.

b) – Preparo da Resina

A resina a ser utilizada (Bio-Rad AG-50W-X8 – 100-200 "mesh" – forma H⁺) foi inicialmente classificada por decantação em água, a fim de eliminar sua parte mais fina, sendo em seguida secada sob vácuo, em placa porosa, e guardada em dessecador até o momento de ser usada.

Depois de permanecer em dessecador pelo menos durante 24 horas, foram retiradas pequenas porções (da ordem de 0,1 grama) cujas massas exatas foram determinadas depois de colocá-las nos próprios recipientes de plástico, com capacidade para 35 mililitros, onde seria posteriormente estabelecido o equilíbrio do sistema constituído pela resina catiônica e a solução de traçador de tório em ácido nítrico ou na mistura de ácido nítrico e ácido perclórico.

Tendo em vista que o cálculo dos coeficientes de distribuição é feito tomando como base a massa da resina seca, foi determinado o fator de conversão da massa de resina seca ao ar para massa da resina seca em estufa à temperatura de 105°C. Para isso uma amostra retirada da quantidade total de resina preparada como descrito acima, foi secada àquela temperatura até sua massa permanecer constante, determinando-se a seguir a relação entre esta e a massa da amostra quando a resina estava apenas seca ao ar.

c) – Preparação das Soluções de Tório em Meio Nítrico e Tório em Meio Nítrico-Perclórico

Alíquotas adequadas, de aproximadamente 4 mililitros da solução clorídrica de tório-234 obtida conforme III.2.2.1.a), foram transferidas para copos de 100 mililitros e completamente evaporadas utilizando-se para tal uma chapa elétrica de aquecimento. A fim de incorporar a atividade devido ao tório, às soluções, cada um dos copos, onde foram efetuadas as evaporações, foi lavado com uma das soluções de ácido nítrico, num caso e com uma das misturas de ácido nítrico e ácido perclórico, no

outro, sendo respectivamente as concentrações e combinações de concentrações, aquelas que haviam sido selecionadas para o estudo dos coeficientes de distribuição. Os volumes usados nessas operações de lavagem foram de 50 mililitros. As concentrações das soluções de ácido nítrico puro eram: 3, 4, 5, 6, 7 e 8N. As misturas de soluções de ácido nítrico e ácido perclórico foram preparadas de tal forma que as concentrações resultantes de cada um dos dois ácidos eram, respectivamente, as que se encontram na seguinte tabela:

HClO ₄ (Normalidade)	HNO ₃ (Normalidade)				
8	0,1	1	--	--	--
6	0,1	1	3	5	--
4	0,1	1	3	5	6
2	0,1	1	3	5	6
0,1	0,1	1	3	5	6

III.2.2.2 – Operação de Estabelecimento do Equilíbrio entre a Solução e a Resina

Nos frascos de polietileno, que já continham as porções pesadas de resina, foram pipetados 10 mililitros das soluções de tório em ácido nítrico e tório na mistura de ácido nítrico e ácido perclórico. Os sistemas assim constituídos foram agitados durante 48 horas consecutivas, à temperatura ambiente, sendo para isso utilizado um sistema agitador mecânico apropriado, dotado de movimento rotatório, que permitia a agitação de todas as amostras simultaneamente.

III.2.2.3 – Contagem

Após a separação da resina da fase aquosa, alíquotas de 0,50 mililitros da fase aquosa foram transferidas para pequenos vidros de relógio de tamanho e forma homogêneos, e, após evaporação completa da solução sob lâmpada de raios infra-vermelhos, foi realizada a contagem de partículas beta utilizando-se um tubo Geiger-Müller.

Uma vez que, para o cálculo dos coeficientes de distribuição, conforme III.2.2.4, é necessário conhecer também a atividade das soluções antes de ser estabelecido o equilíbrio com a resina, um certo volume de cada uma das soluções contendo tório-234, conforme inicialmente preparadas, foi cuidadosamente guardado. Desta forma foi possível que as contagens das alíquotas das soluções, respectivamente, antes e depois de ser estabelecido o equilíbrio, fossem efetuadas uma imediatamente após a outra, evitendo assim as correções relativas à diminuição de atividade, devida ao decaimento radioativo do tório-234 (cuja meia-vida é de 24,1 dias), ocorrido durante o tempo em que estava sendo estabelecido o equilíbrio (48 horas).

As contagens necessárias devem ser feitas consecutivamente a fim de obter reprodutibilidade tanto das condições do sistema eletrônico como do próprio detector a ele associado. Dessa maneira são evitadas também as correções devidas ao decaimento radioativo, quando as contagens são feitas em intervalo de tempo muito dilatado.

A preparação e contagem das amostras das soluções antes de ser estabelecido o equilíbrio foram feitas de maneira perfeitamente análoga ao caso das outras amostras, isto é, alíquotas de 0,50 mililitros da solução foram transferidas para os vidros de relógio e depois de completamente evaporadas foram contadas utilizando-se um tubo Geiger-Müller.

III.2.2.4 -- Cálculo

Sendo o coeficiente de distribuição definido como:

$$K_d = \frac{\text{quantidade de soluto na resina/massa de resina}}{\text{quantidade de soluto na solução/volume de solução}}$$

então

$$K_d = \frac{\text{atividade na resina/grama de resina}}{\text{atividade da solução/mililitro de solução}}$$

Portanto, para o cálculo dos valores dos coeficientes de distribuição foi empregada a seguinte expressão:

$$K_d = \frac{(A_a - A_d) / f p}{A_d / V}$$

onde:

A_a = atividade da solução antes de ser estabelecido o equilíbrio (cpm/ml)

A_d = atividade da solução depois de ser estabelecido o equilíbrio (cpm/ml)

V = volume total da solução (ml)

f = relação entre a massa de resina seca em estufa à 105°C e a massa de resina seca ao ar.

p = massa de resina seca ao ar (g)

A atividade incorporada à resina foi, portanto, calculada pela diferença entre as atividades da solução aquosa, antes e depois de ser estabelecido o equilíbrio, respectivamente. A atividade da solução após o estabelecimento do equilíbrio foi medida diretamente.

É interessante chamar a atenção para a facilidade com que o trabalho com material marcado com isótopos radioativos pode ser levado a cabo no que diz respeito à técnica de resinas de troca iônica. A determinação dos coeficientes de distribuição e constantes de equilíbrio exigem, no caso de material não marcado, a análise química clássica dos íons presentes na fase solução e na fase resina. Para isso, no caso da resina, é necessário eluir o material a ela adsorvido e em seguida determiná-lo pelos métodos clássicos, gravimetria, volumetria, etc. Em se trabalhando com isótopos radioativos pode-se contar o material adsorvido na resina, ou o presente em solução, diretamente sem a necessidade de isolá-lo dos demais elementos presentes. Em linhas gerais, as mesmas observações são válidas para o caso de extração com solventes orgânicos, sendo possível a contagem, e portanto a determinação, dos radioisótopos presentes nas duas fases, diretamente e sem necessidade de isolá-los.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Da mesma maneira que o Capítulo anterior, este também foi dividido em duas partes que correspondem, respectivamente, aos resultados obtidos no processo de purificação do actínio-227 e aos

obtidos na determinação dos coeficientes de distribuição do tório em resina catiônica, nos meios nítrico e nítrico-perclórico.

IV.1 – Purificação do Actínio-227

O desenrolar do processo de eluição foi acompanhado através da contagem, em sistema integral, sem discriminação de energias, das radiações gama emitidas pelos diversos núclídeos ligados à presença do actínio-227.

A identificação dos radioisótopos eluídos foi efetuada através da análise, por espectrometria de partículas alfa, de alíquotas retiradas em cada uma das etapas do processo, assim como também acompanhando a variação, com o passar do tempo, da atividade total dessas alíquotas.

As alíquotas, cuja medida da atividade foi efetuada através da contagem total das radiações gama, foram levadas ao sistema de detecção nos próprios tubos onde haviam sido recolhidas durante o processo de eluição. Para a obtenção dos espectros de energias das partículas alfa as amostras foram completamente evaporadas sobre pequenos vidros de relógio, utilizando-se para tal uma lâmpada de raios infra-vermelhos. No caso das amostras de frações eluídas com ácido oxálico este foi destruído por aquecimento com ácido nítrico concentrado antes de ser realizada a medida.

IV.1.1 – Curvas de Carga e de Eluição

As curvas de carga e de eluição, que estão representadas na Figura IV-1, foram construídas a partir dos valores obtidos para a atividade devida às radiações gama de cada uma das frações retiradas durante a carga e lavagem da coluna, eluição do actínio-227 e do tório-227, em função do volume de solução percolado pela coluna de resina.

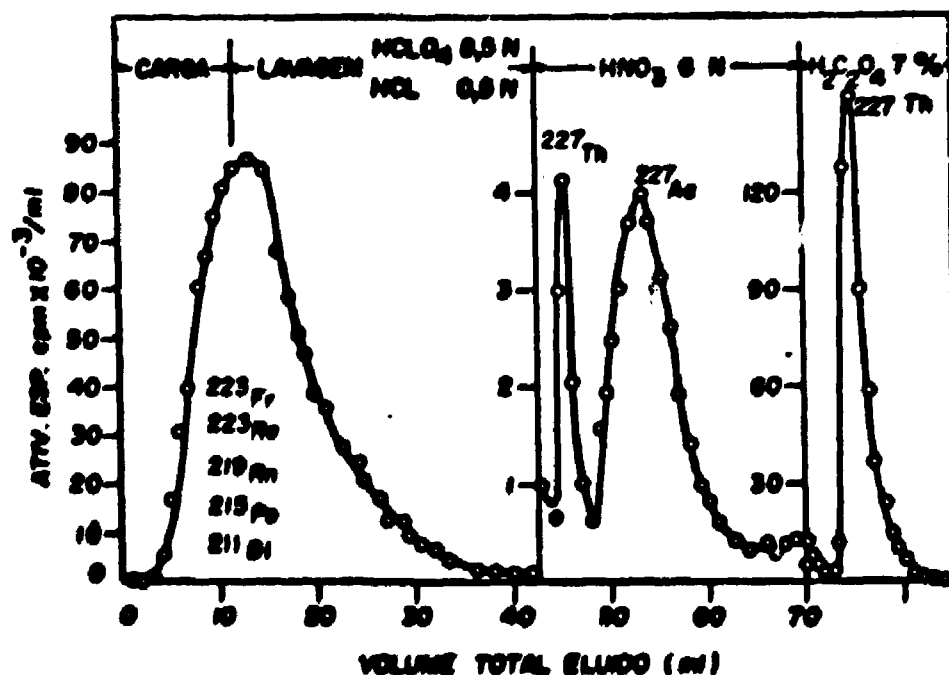


Figura IV-1 – Curvas de carga e eluição na purificação de actínio-227.

Além dos picos correspondentes à lavagem da coluna, à eluição do actínio-227, e à eluição do tório-227, esta curva mostrou também a formação de um pico de eluição bastante estreito e muito bem definido, correspondendo precisamente à passagem pela resina do primeiro volume de coluna de solução de ácido nítrico 6N. A reprodutibilidade de formação deste pico de eluição foi constatada a partir de sua presença nas três vezes em que o processo completo de eluição foi executado. Conforme será explicado, posteriormente, este pico corresponde a uma eluição parcial do tório-227.

IV.1.2 – Exame, por Meio de Contagem Total, das Frações Retiradas nas Diversas Etapas do Processo.

Todas as frações correspondentes ao efluente da carga e à lavagem da coluna foram contadas, a fim de determinar sua atividade total devida às radiações gama, utilizando-se o detector de NaI(Tl). As medidas foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras e também depois de haver decorrido um intervalo de aproximadamente 48 horas após a realização da primeira contagem. Para a elaboração das curvas de eluição foram tomados os valores obtidos na primeira medida.

A diminuição sensível na atividade de cada fração, verificada através das duas medidas realizadas, é devida ao decaimento radioativo daqueles descendentes do actínio-227 cujas meias-vidas são no máximo da ordem de alguns minutos e que inicialmente se encontravam presentes na amostra que estava sendo purificada. Neste intervalo de tempo de 48 horas, o descendente rádio-223, embora presente nestas mesmas frações (vide abaixo), não decairá muito comparativamente com os demais em virtude do valor de sua meia-vida que é relativamente longa, isto é, 11,4 dias.

Assim é que, acompanhando o decaimento radioativo em algumas das frações correspondentes ao efluente da carga e tendo sido realizadas as medidas de sua atividade total devida às radiações gama, imediatamente após sua retirada da resina, foi possível determinar a meia-vida correspondente ao chumbo-211, tendo sido encontrado para tal o valor de 35 minutos. Por meio da determinação como foi efetuada somente foi possível observar a meia-vida para este radioisótopo uma vez que os outros descendentes do actínio-227, ou possuem meias-vidas muito curtas (da ordem de segundos), ou então, como é o caso do frâncio-223, cuja meia-vida é de 22 minutos, o valor é muito próximo ao daquele isótopo.

Acompanhando, a partir de 48 horas após a eluição, o decaimento radioativo ocorrido nestas frações, ainda através da contagem total das radiações gama emitidas, agora durante um período de 30 dias, foi encontrado para a meia-vida o valor de 11,8 dias, o que mostra tratar-se de rádio-223.

Nestas frações o rádio-223 está em presença de seus descendentes radônio-219, polônio-215, astato-215, chumbo-211, bismuto-211 e tálio-207, cujas meias-vidas são respectivamente: 4,0 segundos, 0,0018 segundos, $\sim 10^{-4}$ segundos, 36,1 minutos, 2,16 minutos e 4,8 minutos. Tratando-se pois de uma série de equilíbrios radioativos que são rapidamente atingidos, dever-se-ia encontrar a meia-vida do primeiro radioisótopo da série (rádio-223), como o foi.

Fica também evidenciada a ausência de tório-227 e actínio-227 neste efluente, pois do contrário a atividade crescería, passaria por um máximo e começaria a diminuir com a meia vida do actínio-227, ou a do tório-227, e não com a do rádio-223.

Acompanhando a variação da atividade total, devida a emissão de radiações gama, de amostra correspondente à eluição do tório-227, foi observado que inicialmente houve um aumento da atividade atingindo esta seu valor máximo 20 dias depois de ter sido feita a separação. Em seguida a atividade da amostra começou a decrescer e o valor de meia-vida encontrado foi de 18 dias mostrando tratar-se inicialmente de tório-227.

No caso do actínio-227, não é prático acompanhar a variação da atividade total das amostras eluídas uma vez que o tempo necessário para ser atingido o equilíbrio radioativo, entre todos os membros da série, é de 300 dias⁽²⁾. A determinação da pureza, neste caso, como em outros, foi feita por espectrometria de partículas alfa.

IV.1.3 – Exame, por Meio de Espectrometria das Radiações Emitidas, das Frações Retiradas nas Diferentes Etapas do Processo.

Para melhores informações acerca da eficiência do método empregado para a purificação desejada, a análise das frações eluídas não pode ficar limitada à determinação da atividade gama total sem procurar distinguir quais as contribuições de cada radionuclídeo, presente nas várias frações eluídas, àquela atividade total. Por essa razão foi também feita a espectrometria das radiações emitidas pelos nuclídeos presentes nas frações.

A primeira tentativa consistiu no uso de um cristal de NaI(Tl) para a análise das frações por meio de espectrometria de raios gama. Entretanto, face à resolução relativamente pobre deste tipo de detectores, os resultados não foram satisfatórios.

O emprego dos detectores de Ge-Li, cuja resolução é bastante superior à dos detectores de NaI(Tl), levou, em alguns casos, como por exemplo o do tório-227, a resultados muito bons, porém não no caso da análise das amostras de actínio. A dificuldade da identificação dos fotopicos do actínio-227 está ligada ao seu próprio esquema de desintegração, pois é baixa a percentagem de raios gama emitidos pelo actínio-227, além de haver interferência dos raios gama emitidos pelos seus descendentes, isto é, frâncio-223 e tório-227. Desta forma foi abandonada a idéia de realizar a análise por meio de espectrometria de raios gama, tentando-se então a análise por meio de espectrometria de partículas alfa, tendo sido alcançados excelentes resultados.

Na Figura IV-2 encontram-se os espectros de energias das partículas alfa correspondentes a cada uma das etapas do processo.

A comparação do espectro de energias de partículas alfa do produto inicial, ou seja da mistura de todos os radioisótopos, com o espectro das frações eluídas com a mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N, mostra a retenção na resina do actínio-227 e do tório-227. No espectro de energias de partículas alfa da amostra correspondente à eluição do actínio-227 (terceiro gráfico, de cima para baixo, da Figura IV-2) podem também ser observados os picos de energias correspondentes ao tório-227, rádio-223, bismuto-211 e radônio-219, embora em proporção bastante reduzida com relação ao pico de energia devido ao actínio-227. A presença desses descendentes do actínio-227 é devida ao fato que a medida foi realizada 1,5 horas após a eluição do actínio-227, tempo este suficiente para que ocorresse o crescimento dos descendentes.

A análise das alíquotas correspondentes à eluição do tório-227, (quarto gráfico na Figura IV-2) mostrou que este procedimento permite obter também o tório sob forma pura. Analogamente ao caso anterior, no espectro de energias de partículas alfa, além dos picos de energias devidos ao tório-227, estão presentes também os picos devidos ao bismuto-211 e ao radônio-219, que sendo produtos de decaimento do tório-227 já se haviam formado no momento em que foi obtido o espectro; o que ocorreu três horas após a eluição.

A identificação do radioisótopo que é eluído ao iniciar a passagem pela resina da solução de ácido nítrico 6N, foi feita não apenas por espectrometria de partículas alfa mas também por espectrometria de raios gama. Este é um caso onde o uso dos detectores de Ge-Li mostrou-se conveniente. No espectro de radiações gama assim obtido é possível identificar perfeitamente os fotopicos devidos ao tório-227.

IV.2 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório

IV.2.1 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica – Solução de Ácido Nítrico

Tendo sido comprovado que o nuclídeo que é eluído, ao iniciar a passagem de ácido nítrico 6N pela coluna de resina, é o tório-227, procurou-se encontrar a causa desta eluição. Para isso foi feita a determinação dos coeficientes de distribuição do tório em resina catiônica

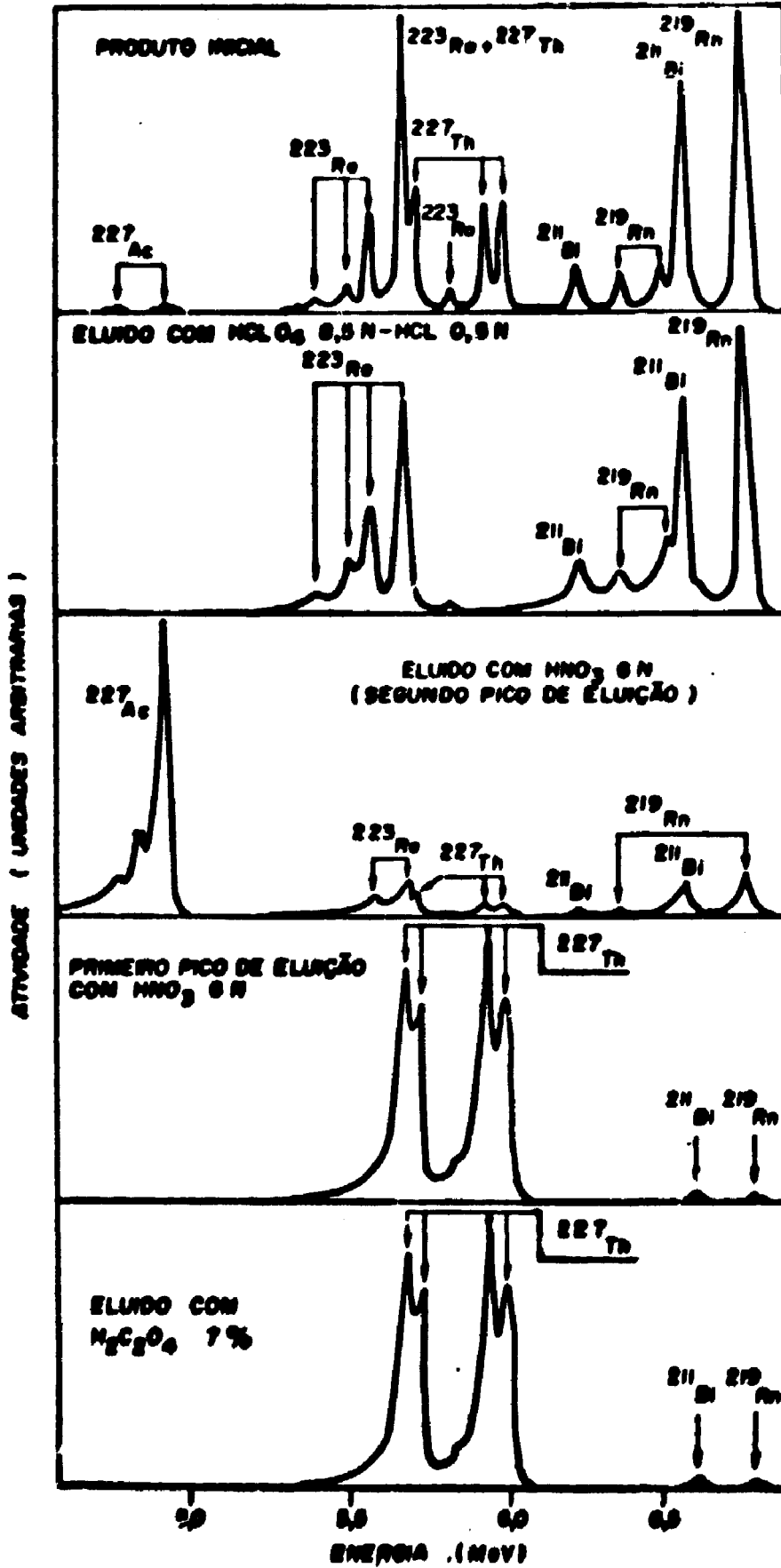


Figura IV-2 -- Espectros de energias de partículas alfa, correspondentes às diferentes etapas do processo de eluição mostradas na Figura IV-1.

(Dowex-50W-X8 100-200 "mesh") em meio nítrico e em meio ácido nítrico-ácido perclórico. Em ambos os casos trabalhou-se à temperatura ambiente.

Na Tabela IV-1 encontram-se os valores obtidos para as determinações feitas em meio ácido nítrico que, conforme os detalhes apresentados em III.2, foram realizadas em sistema "batch". Para cada valor da concentração de ácido nítrico foram realizadas três determinações, cujo valor médio é o que se encontra na referida tabela.

Tabela IV-1

**Coefficientes de Distribuição (Kd) do Tório no Sistema
Constituído por Resina Catiônica
e Solução de Ácido Nítrico**

HNO ₃	Kd
3N	100
	121
	138
	119,5(*)
4N	44
	49
	59
	50,6
5N	35
	41
	38,0
6N	35
	37
	40
	37,3
7N	31
	35
	38
	34,0
8N	21
	27
	31
	26,3

(*) Média dos valores anteriores.

IV.2.2 – Determinação dos Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica – Mistura de Ácido Nítrico e Ácido Perclórico.

Os valores dos coeficientes de distribuição do tório em resina catiônica além de terem sido obtidos em soluções de ácido nítrico puro, o foram também em misturas constituídas por diferentes proporções de ácido nítrico e ácido perclórico. Também neste caso as determinações foram realizadas tomando-se amostras triplicadas e os valores encontrados na Tabela IV-2 representam a média dos três resultados obtidos. As determinações referentes aos espaços que se

encontram em branco na Tabela IV-2 não foram realizadas devida à impossibilidade do preparo de misturas dos dois ácidos naquelas respectivas concentrações de ambos.

Tabela IV-2

Coeficientes de Distribuição (Kd) do Tório no Sistema Constituído por Resina Catiônica e Mistura de Ácidos Nítrico e Perclórico

HNO ₃ HClO ₄	0,1N	1N	3N	5N	6N
8N	$2,41 \times 10^4$ (*) <u>2,78</u> 2,60 (**)	$1,57 \times 10^4$ <u>1,89</u> 1,95 1,80	—	—	—
6N	$1,30 \times 10^4$ <u>1,59</u> 1,68 1,52	$5,94 \times 10^3$ <u>6,24</u> 7,65 6,61	$5,05 \times 10^3$ <u>5,29</u> 6,12 5,49	$3,60 \times 10^3$ <u>3,79</u> 3,98 3,79	—
4N	$2,76 \times 10^3$ <u>2,89</u> 3,51 3,05	$7,10 \times 10^2$ <u>7,46</u> 7,81 7,46	$5,68 \times 10^2$ <u>5,77</u> 6,20 5,68	$6,60 \times 10^2$ <u>7,14</u> 7,69 7,14	$8,71 \times 10^2$ <u>8,89</u> 9,13 8,91
2N	$5,49 \times 10^3$ <u>5,39</u> 4,95 5,28	—	$1,01 \times 10^2$ <u>1,12</u> 1,17 1,10	$1,04 \times 10^2$ <u>1,15</u> 1,17 1,12	$1,12 \times 10^2$ <u>1,20</u> 1,24 1,19
1N	$1,05 \times 10^4$ <u>1,14</u> 1,46 1,22	$9,40 \times 10^2$ <u>9,40</u> 9,80 9,53	$1,22 \times 10^2$ <u>1,23</u> 1,31 1,25	$8,29 \times 10$ <u>8,37</u> 8,47 8,38	$4,91 \times 10$ <u>5,44</u> 5,62 5,32
0,1N	$> 10^2$	$6,60 \times 10^3$ <u>8,90</u> 10,20 8,57	$1,04 \times 10^2$ <u>1,22</u> 1,24 1,17	$3,86 \times 10$ <u>4,06</u> 4,60 4,17	$3,40 \times 10$ <u>3,26</u> 3,22 3,29

(*) Os demais números de cada quadro devem ser multiplicadores pela potência de 10 constante da primeira linha.

(**) Médias dos valores anteriores.

Nas Figuras IV-3 e IV-4 está representada a variação dos coeficientes de distribuição do tório em função da variação da concentração das soluções de ácido perclórico e de ácido nítrico.

Uma vez obtidos os resultados experimentais apresentados neste Capítulo, passar-se-á, no Capítulo seguinte, Discussão e Conclusões, à interpretação de tais resultados.

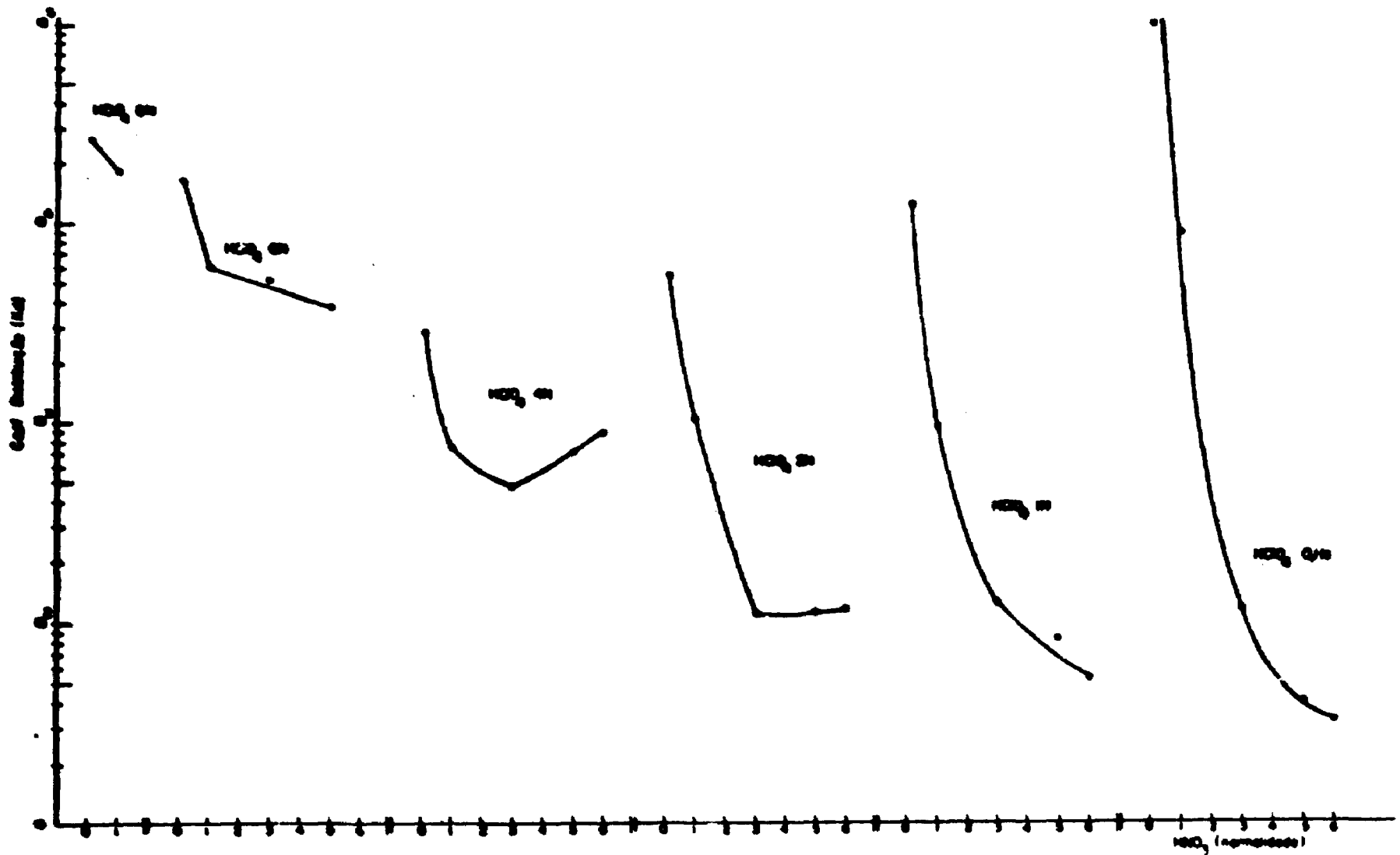


Figura IV-3 - Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica e Meio Ácido Perclórico-Ácido Nítrico (Fixada a concentração de ácido perclórico).

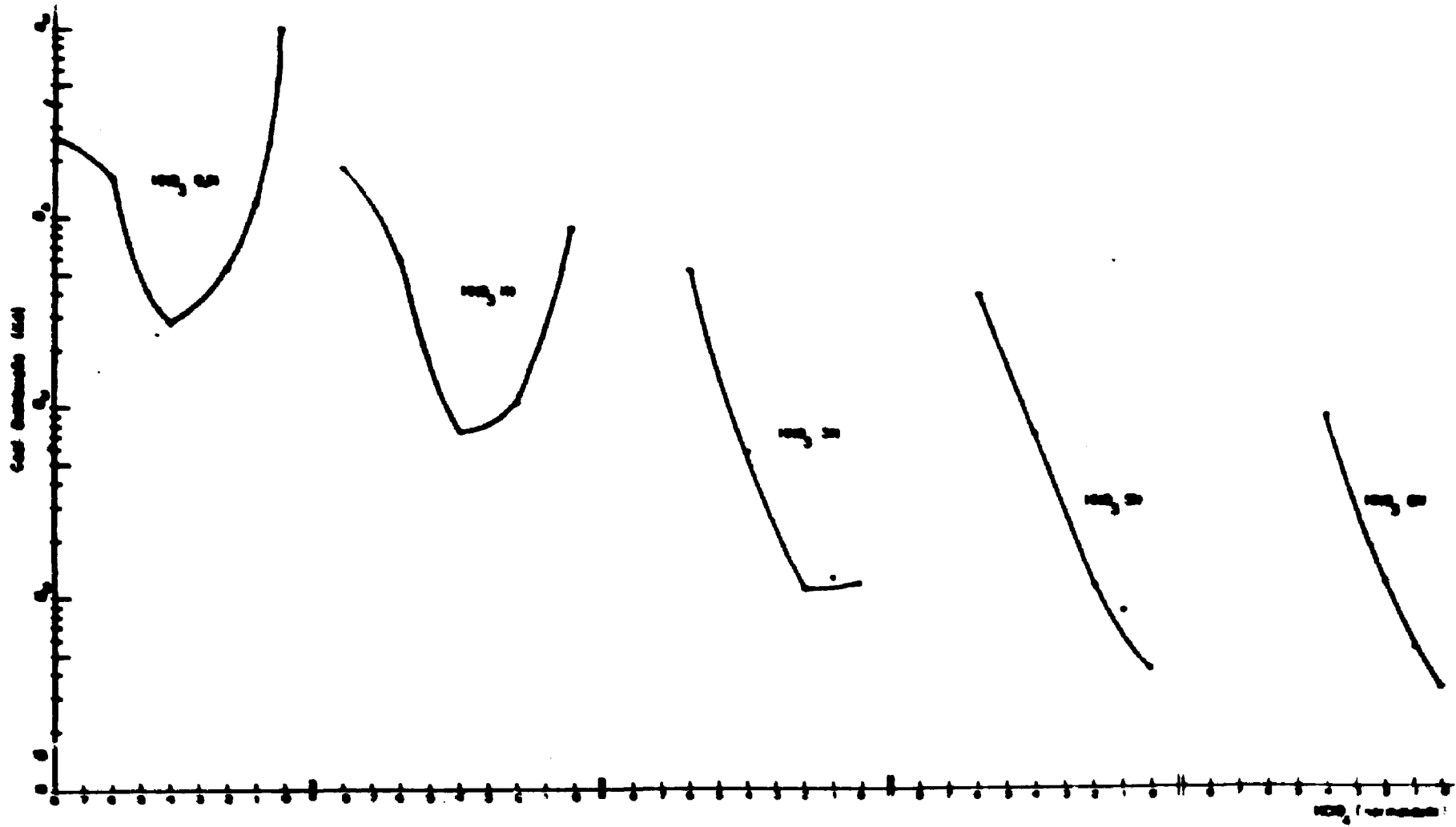


Figura IV-4 - Coeficientes de Distribuição do Tório no Sistema Resina Catiônica e Meio Ácido Perclórico-Ácido Nítrico (Fixada a concentração de ácido nítrico)

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Do que foi apresentado no Capítulo III, III.1.2 conclui-se que a execução do procedimento para a separação do actínio-227 de seus descendentes fica bastante simplificada quando a adsorção inicial é efetuada a partir de solução de ácido perclórico de concentração elevada. Isto é devido ao fato de que neste meio apenas o actínio-227 e o tório-227 ficam retidos na coluna de resina, sendo que todos os demais descendentes do actínio-227 passam diretamente ao efluente durante as operações de carga e lavagem da coluna de resina.

Por este motivo é que foi escolhida a mistura constituída por solução de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N para servir como meio onde foi efetuada a operação de carga da resina. Esta mesma mistura já fora anteriormente utilizada por Nelson⁽²¹⁾ quem ressalta que, além de a adsorção do actínio ser favorecida quando realizada a partir de solução de ácido perclórico de concentração elevada, também a pequena quantidade de ácido clorídrico existente na mistura facilita a retirada de chumbo, bismuto, etc., sob a forma de complexos, sem, entretanto, baixar seriamente a adsorção do actínio na resina.

Embora o objetivo principal do presente trabalho fosse a separação do actínio, foi feita também a eluição do tório-227, sendo para tal utilizada solução de ácido oxálico 7%.

A escolha deste eluente baseou-se nos bons resultados que têm sido obtidos com o uso de soluções contendo ânions capazes de formar espécies complexas com o tório, para eluir este elemento de resinas catiónicas. Pois, embora seja possível eluir o tório de resinas catiónicas por meio de solução ácido nítrico 6N, Müller⁽²³⁾ mostra que este não é um bom eluente para este elemento, tendo sido necessários acima de 23 volumes de coluna de solução para o tório ser eluído de resina Dowex 50W-X8 100-200 "mesh".

Conforme pode ser visto na Figura IV-1, onde estão representadas as curvas de eluição obtidas no presente trabalho, com o emprego de soluções 7% de ácido oxálico, a eluição do tório-227 foi obtida com três volumes de coluna da solução utilizada, o que evidencia a rapidez da operação. Este eluente mostrou excelentes resultados neste caso, onde o tório está presente em nível sub-microquímico, isto é, livre de carregador. Não poderá entretanto, ser utilizado para a eluição de macro-quantidades de tório, dada a insolubilidade do oxalato de tório. Deve-se notar que Barnes⁽²⁴⁾ apresenta um procedimento onde a eluição do tório de resina catiónica é realizada de maneira análoga, isto é, por meio de solução do ácido oxálico.

É importante que a operação de eluição seja efetuada em temperatura elevada (sempre acima de 50°C) para que a remoção do tório da resina seja efetuada rapidamente, conforme se vê na curva de eluição apresentada na Figura III-1.

A eluição parcial do tório-227 pela solução de ácido nítrico 6N, verificada antes da eluição do actínio-227, foi observada também por outros autores. Müller⁽²³⁾ relata que na execução do processo de purificação do actínio-227, conforme apresentado por Cabell⁽¹⁷⁾, uma pequena quantidade de tório é eluído pela solução de ácido nítrico 6N, que é o eluente do actínio-227. Além, em seu trabalho, Cabell ressalta que devem ser desprezados os primeiros 5 mililitros de solução de ácido nítrico 6N que é percolada pela coluna de resina antes de ser recolhida a fração que corresponde à eluição do actínio-227.

Com a finalidade de obter informações específicas sobre o comportamento do tório frente às resinas catiónicas, nas condições em que estava ocorrendo esta eluição, foram determinados os coeficientes de distribuição do tório.

Como esta eluição parcial se verificava sempre correspondentemente à passagem do primeiro volume de coluna de solução de ácido nítrico 6N (3 mililitros), torna-se evidente que ela ocorria

Enquanto estava havendo a mudança de meios no leito da resina, isto é, de meio perclórico para nítrico. Por este motivo é que as determinações dos coeficientes de distribuição foram efetuadas em misturas de ácido perclórico e ácido nítrico cujas concentrações eram decrescentes em ácido perclórico e crescentes em ácido nítrico. Isto foi feito tentando reproduzir algumas das várias combinações de concentrações dos dois ácidos que estariam ocorrendo, enquanto na coluna de resina o meio passava de perclórico a nítrico.

Os resultados obtidos, que se encontram representados nas Figuras IV-3 e IV-4, mostram claramente que o aumento da concentração da solução de ácido nítrico, concomitante com a diminuição da concentração da solução de ácido perclórico, levam a uma diminuição gradativa nos valores dos coeficientes de distribuição do tório em resina catiônica. E também que, para determinadas concentrações das soluções ácidas, os coeficientes de distribuição atingem valores tais que mostram que pode não haver mais a retenção do tório na resina.

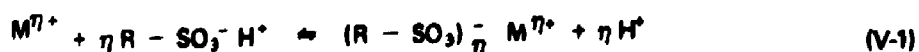
Estes valores vêm confirmar a eluição parcial do tório antes da eluição do actínio, embora o mecanismo segundo o qual esta eluição se processa não tenha sido determinado.

As curvas da Figura IV-4 permitem ver também a influência da concentração do ácido nítrico nos valores dos coeficientes de distribuição do tório em resinas catiônicas. Esta ação do ácido nítrico é traduzida pela diminuição drástica que ocorre nos valores dos coeficientes de distribuição, quando a concentração da solução de ácido nítrico passa de 0,1N para 3N, 5N e 6N e de 1N para 3N, 5N e 6N, sendo mantida fixa a concentração da solução de ácido perclórico em 0,1N ou 1N ou 2N.

Por outro lado, estas determinações mostraram também a inversão dos valores dos coeficientes de distribuição do tório para concentrações crescentes das soluções de ácido perclórico (Figura IV-4). A expressão "inversão nos valores dos coeficientes de distribuição" é empregada para indicar um aumento desses valores com o aumento da concentração da solução ácida. Isto mostra a ocorrência do fenômeno inverso ao que seria esperado de acordo com o efeito simples da lei da ação das massas, nos equilíbrios envolvidos no fenômeno de troca iônica, pois um aumento contínuo na concentração de íons H^+ , na solução, provocaria uma diminuição também contínua, nos valores dos coeficientes de distribuição.

A ocorrência desta inversão nos valores dos coeficientes de distribuição em soluções de concentração elevada já tem sido objeto de estudo por parte de vários autores.

Assim é que Diamond, Street e Seaborg⁽²⁵⁾ apresentam alguns dos principais fatores que em soluções de concentração elevada podem provocar uma retenção de cátions na resina. Os autores apresentam como uma das razões para esta maior atração da resina por cátions, em solução de ácido clorídrico de concentração elevada (os estudos foram realizados com soluções de ácido clorídrico 3,2; 6,2; 9,3 e 12,2M) as mudanças que ocorrem na camada de solvatação do íon, isto é, a sua desidratação. A contração que ocorre na resina quando soluções de concentrações elevadas de ácido são postas em contato com ela também é responsável por aquela maior atração. Tal contração provoca um aumento da concentração dos grupamentos funcionais dentro da resina, deslocando o equilíbrio iônico no sentido de incorporar cátion à resina e aumentando, desta forma, o tempo necessário para eluição. Lembrando o equilíbrio envolvido, temos:



$$\frac{[(R - SO_3^-)_{\eta} M^{\eta+}][H^+]^{\eta}}{[M^{\eta+}][(R - SO_3^- H^+)]^{\eta}} = K \quad (V-2)$$

A contração da resina significa um aumento do número dos grupos SO_3H^+ por unidade de volume da resina, isto é, um aumento em $R\text{-SO}_3\text{H}^+$ no denominador da expressão (V-2), ou seja, um deslocamento do equilíbrio da esquerda para a direita, conforme dito.

Estudos semelhantes, referentes especificamente a soluções de ácido perclórico de concentração elevadas, são apresentados em uma série de trabalhos por Whitney e Diamond^(26,27,28). Estes autores ressaltam que, conforme a concentração da solução de ácido perclórico aumenta, a atividade da água cai sensivelmente e o ânion sulfonato da resina; (R-SO_3^-), torna-se cada vez mais capaz de competir com as moléculas de água para solvatar os cátions. Desta forma ocorre maior retenção dos cátions na resina, o que é traduzido pelo aumento nos valores dos coeficientes de distribuição à medida que aumenta a concentração da solução de ácido perclórico.

A ocorrência do fenômeno conforme exposto no parágrafo anterior, ou seja, essa competição que se estabelece entre os íons sulfonato e as moléculas de água para solvatar os íons metálicos, parece explicar bem o fato, observado no presente trabalho, do aumento do valor dos coeficientes de distribuição com o aumento da concentração da solução de ácido perclórico.

O mesmo fenômeno da inversão pode ser constatado nos valores dos coeficientes de distribuição do próprio tório que são apresentados por Nelson⁽²⁰⁾ em seus estudos sobre os sistemas formados por resina catiônica e soluções de concentração elevada de ácido perclórico e ácido clorídrico.

Com relação à verificação do grau de pureza do actínio-227 deve ser considerado que os picos de energias correspondentes aos descendentes tório-227, rádio-223, radônio-219 e bismuto-211 que aparecem no espectro de energias de partículas alfa obtido a partir da amostra de actínio-227 purificado (Figura IV-2 3º gráfico de cima para baixo), são devidos ao crescimento daqueles núclídeos como consequência da desintegração radioativa do próprio actínio-227 ocorrida após sua purificação. Tal espectro foi obtido 1,5 horas após a eluição do actínio-227 da coluna. Não se trata, pois, de uma separação precária de actínio dos seus descendentes.

O esquema de desintegração do actínio-227 é ramificado isto é, ele emite tanto partículas alfa como beta, dando origem, desta forma, respectivamente, ao frâncio-223 e ao tório-227. Embora apenas 1,2% das desintegrações do actínio-227 dêem origem ao frâncio-223, a meia-vida bastante curta deste radioisótopo faz com que rapidamente seja alcançado o equilíbrio radioativo entre o par de isótopos constituído por actínio-227 e frâncio-223.

Tratando-se de um caso de equilíbrio radioativo do tipo secular, o tempo necessário para ser atingido o ponto de equilíbrio é calculado pela expressão:

$$t_e = \frac{2,303}{\lambda_2} \log \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

onde:

t_e = tempo necessário para ser atingido o equilíbrio radioativo entre os radioisótopos designados pelos índices 1 (precursor) e 2 (descendente);

λ_1 = constante de desintegração do radioisótopo 1

λ_2 = constante de desintegração do radioisótopo 2

No caso do par geneticamente relacionado actínio-227 e frâncio-223 o tempo necessário para ser atingido o equilíbrio radioativo, calculado segundo a expressão acima, tem o valor de 5,5 horas.

O fato de o equilíbrio radioativo entre o actínio-227 e frâncio-223 ser atingido rapidamente põe em evidência que numa amostra de actínio-227 purificada, dentro de curto intervalo de tempo, quantidades consideráveis de frâncio-223 já estarão presentes. E, ainda mais, aparecerão também os

demais núclídeos que se formam devido ao decaimento radioativo do frâncio-223 cuja meia-vida é de apenas 22 minutos. Eis porque é conveniente montar o sistema de eluição de tal maneira que permita que a purificação seja realizada de modo contínuo, conforme será visto abaixo.

No caso do tório-227, que é o outro descendente imediato do actínio-227, em virtude do esquema ramificado de desintegração, o tempo necessário para ser atingido o equilíbrio radioativo, que também é do tipo secular, é muito maior do que no caso do frâncio-223, sendo de 162 dias. Isto por si só já mostra que, embora 98,8% das desintegrações do actínio-227 conduzam à formação do tório-227, sua taxa de crescimento é muito menor do que a do frâncio-223. O cálculo da quantidade de tório que aparece devido à desintegração radioativa do actínio-227, realizado de acordo com o que apresenta Kirby⁽²⁹⁾, mostra que três horas após a purificação a atividade de tório corresponde a 0,46% da atividade de actínio-227 inicialmente presente, cifra esta que se eleva para 3,6% após um intervalo de 24 horas.

A retenção do actínio em resina catiônica, no meio constituído por solução de ácido perclórico de concentração elevada (8,5N), é muito maior do que a do frâncio. Por outro lado a taxa de formação do tório-227, a partir do actínio-227, é relativamente baixa, sendo assim possível estabelecer um procedimento que permite a obtenção do actínio-227 praticamente livre da interferência de seus descendentes, visto que o frâncio-223 é facilmente eliminado por eluição e o tório-227 forma-se lentamente, conforme dito.

Assim sendo, a execução do procedimento de purificação envolve três etapas. A primeira consiste na fixação do actínio-227 a partir de sua solução perclórica, em uma coluna de resina catiônica com eliminação contemporânea de seus descendentes (exceção feita ao tório-227), nos efluentes e na lavagem da resina com a mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N.

Em seguida é feita a eluição do actínio-227 da coluna de resina por meio de solução de ácido nítrico 6N, tendo-se o cuidado de desprezar a fração inicial correspondente à passagem de dois volumes de coluna de solução.

Na terceira etapa a solução de ácido nítrico 6N correspondente à eluição do actínio-227 é evaporada até secar sendo o resíduo retomado com mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N. Esta solução é agora percolada por uma outra coluna de resina catiônica havendo a fixação do actínio-227 já purificado.

Para a realização de estudos sobre as radiações gama emitidas pelo actínio-227, é de toda conveniência a separação contínua, conforme dito. Para isso, a segunda coluna onde foi fixado o actínio, é colocada em posição adequada junto a um detector de raios gama. Por meio de lavagens, continuamente realizadas, com mistura de ácido perclórico 8,5N e ácido clorídrico 0,5N aqueles descendentes que se formam rapidamente (frâncio-223, etc) vão sendo também continuamente eliminados à medida que se formam. Por outro lado, conforme anteriormente visto, a taxa de crescimento do tório-227, o qual se forma devido ao decaimento ramificado do actínio-227, é baixa. Desta forma é possível obter espectros de radiações gama do actínio-227 sem interferência das radiações devidas aos seus descendentes.

Foi possível assim constatar que o método proposto é efetivo para a obtenção do actínio-227 com elevado grau de pureza e também que a simplicidade de sua execução lhe confere a rapidez necessária.

Este método para a purificação do actínio tem sido utilizado na Secção de Espectroscopia Nuclear da Junta de Energia Nuclear de Madrid, onde são realizados os estudos sobre o esquema de desintegração daquele núclídeo.

APÊNDICE

Características Nucleares dos Nuclídeos da Série do Actínio(*)

Nuclídeo	Tipo de Decaimento	Meia-Vida	Energia das Radiações Principais (MeV)	Descendentes(s)
Ac-227	α (1,2%) β^- (98,8%)	21,6 anos	α : 4,95; 4,86 β : 0,046 γ : 0,070; 0,166; 0,190	Fr-223 Th-227
Th-227	α	18,2 dias	α : 6,04; 5,98; 5,76; 5,72 γ : 0,050; 0,237; 0,31	Ra-223
Fr-223	α (0,006%) β^- (99,994%)	22 minutos	α : 5,34 β : 1,15 γ : 0,050; 0,080; 0,234	At-219 Ra-223
At-219	α (97%) β^- (3%)	0,9 minutos	α : 6,28	Bi-215 Rn-219
Ra-223	α	11,4 dias	α : 5,75; 5,71; 5,61; 5,54 γ : 0,149; 0,270; 0,33	Rn-219
Bi-215	β^-	7 minutos	:	Po-215
Rn-219	α	4,0 segundos	α : 6,82; 6,55; 6,42 γ : 0,272; 0,401	Po-215
Po-215	α (99%) β^- ($2,3 \times 10^{-4}$ %)	$1,778 \times 10^{-3}$ segundos	α : 7,38	Pb-211 at-215
Pb-211	β^-	36,1 minutos	β : 1,36 γ : 0,405; 0,427; 0,702; 0,766; 0,832	Bi-211
At-215	α	$\sim 10^{-4}$ segundos	α : 8,01	Bi-211
Bi-211	α (99%) β^- (0,27%)	2,16 minutos	α : 6,62; 6,28 γ : 0,351	Tl-207 Po-211
Po-211	α	0,52 segundos	α : 0,057; 0,90	
Tl-207	β^-	4,79 minutos	β : 1,44 γ : 0,897	Pb-207

(*) Tiradas de: C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perman — Table of Isotopes, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAGEMANN, F. T. – The Chemistry of Actinium, chapter 2, page 19, in the Actinide Elements, G. T. Seaborg and J. J. Katz, editors. Vol 14A, Div. IV, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1954).
2. FOSTER, K. W. – Radioisotopes for Heat Sources, II. Calculations for Preparation of Ac-227 by Neutron Irradiation of Ra-226 – Report MLM 1297 (1965).
3. GAETA, R. – Comunicação Pessoal.
4. VARA, J. M., R. GAETA e G. DOMINGUEZ – Espectro Gama del ^{237}Np – An. R. Soc. esp. Fís. Quím. 63(A), 381 (1967).
5. DANON, J. M. S. LEVI – Paper Chromatography of Inorganic Ions in Nitrate Solutions I. Scandium, Yttrium, Actinium and the Lanthanides. J. Chromatog. 3, 193 (1960).
6. BACHMAN, K. – Trennung der Actinide durch Hochspannungs elektrophorese – Radiochim. Acta 6, 62 (1966).
7. DEBIERNE, A. – Sur une Nouvelle Matière Radio-active. – Compt. rend. 129, 593 (1899).
8. CURIE, M. – Radioactivité, p. 138 – Hermann e Cie., Paris, 1935.
9. PETERSON, S. – Transmutation of Radium to Actinium (Ac-227) Paper 19.9, in The Transuranium Elements: Research Papers, G. T. Seaborg, J. J. Katz and W. M. Manning, editors. Vol. 14B, Div. IV, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1949).
10. HAGEMANN, F. – The Isolation of Actinium. J. Am. Chem. Soc. 72, 768 (1950).
11. FARR, J. D., A. L. GIORGI and M. G. BOWMAN – The Crystal Structure of Actinium Metal and Actinium Hydride. Los Alamos Scientific Laboratory, Declassified Report LA-1545 (1953).
12. PETROW, H. G. and R. J. ALLEN – Radiochemical Determination of Actinium in Uranium Mill Effluents. An. Chem. 35, 747 (1963).
13. SPEDDING, F. H., N. R. SLEIGHT, E. M. GLADROW and A. F. VOIGT – Metallurgical Project Report CC2720 (may 9, 1945); J. A. Marinsky and L. E. Glendenin, Metallurgical Project Report CC-2829 (June 1, 1945).
14. McLANE, C. K. and S. PETERSON – Separation of Actinium from Rare Earths Using Ion Exchange Resin. Paper 10.6, in the Transuranium Elements: Research Papers, G. T. Seaborg, J. J. Katz and W. M. Manning, Editors. Vol 14B, Div. IV, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1949).
15. HAGEMANN, F. and H. C. ANDREWS – Report ANL-4215, Oct. 18, 1948.
16. ANDREWS, H. C. and F. HAGEMANN – Report ANL-4176, July 15, 1948.
17. CABELL, M. J. – The Purification, Determination and Neutron Capture Cross Section of Actinium-227. Can. J. Chem. 37, 1094 (1959).
18. NOVIKOVA, G. I., E. A. VOLKOVA, L. L. GOLD'IN, D. M. ZIV and TRE'YAKOV – Radioactive Decay of Ac-227 and Excited Levels of Fr-223 and Th-227, Soviet Phys. JETP 10, 663 (1960).
19. HUYS, D. and L. H. BAETSLE – Separation of Ra-226, Ac-227 and Th-228 by Ion Exchange. Report BLG-422 (1967).

20. NELSON, F. T. MURASE and K. A. KRAUS – Ion Exchange Procedures I. Cation Exchange in Concentrated HCl and HClO₄ Solutions. *J. Chromatog.* 3, 503 (1964).
21. NELSON, F. – Ion Exchange Procedures VI. Cation Exchange of Ac(III) and Fr(II) in HCl and HClO₄ Solutions; Isolation of Ac-227 from Pa-231 and Ac-227 Daughters. *J. Chromatog.* 16, 538 (1964).
22. PALOMARES, J. y A. TRAVESI – Aplicación del Intercambio Ionico a la Determinación de torio (Th-230) en Minerales y Soluciones de Bajo Contenido en Uranio. *Anales de Química* 64, 755 (1968).
23. MULLER, W. A. – Preparative Arbeiten Über ²²⁷Ac und Seine Folgeprodukt I. Trenn-und Meßverfahren – *Radiochim. Acta* 9, 181 (1968).
24. BARNES, J. W. – Tracer Methods for Analysis of Thorium Isotopes p. 42 en "The Radiochemistry of Thorium" – E. K. HYDE NAS-NS-3004 (1960).
25. DIAMOND, R. M., K. STREET, Jr., and G. T. SEABORG – An Ion Exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1461 (1954).
26. WHITNEY, D. C. and R. M. DIAMOND – Ion Exchange Studies in Concentrated Solutions. I. The Alkali Cations with a Sulfonic and a Carboxylic Acid Resin. *Inorg. Chem.* 2, 1284 (1963).
27. WHITNEY, D. C. and R. M. DIAMOND – Ion Exchange Studies in Concentrated Solutions. II. The Alkaline Earth Cation with a Sulphonic Acid Resin. – *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 219 (1965).
28. WHITNEY, D. C. and R. M. DIAMOND – Ion Exchange Studies in Concentrated Solutions. III. – The Nature of the Resin Sulfonate – Cation Bond in Strong Acid Solutions. *J. Phys. Chem.* 68, 188 (1964).
29. KIRBY, H. W. Decay and Growth Tables for the Naturally Occuring Radioactive Series. *An. Che.* 26, 1063 (1954).

