

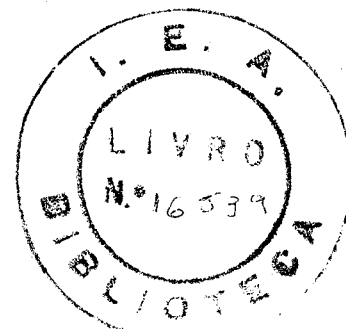
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO RADIOISÓTOPO  $^{233}\text{Pa}$ , LIVRE  
DE CARREGADOR, NA SUPERFÍCIE DE VIDRO

Rosa Rioko Natsumi

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para obtenção do  
grau de "Mestre - Área Tecnologia Nuclear"

Orientador:  
Dra. Mitiko Saiki



SÃO PAULO  
1981

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. E. N.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO RADIOISÓTOPO  $^{233}\text{Pa}$ , LIVRE DE CARRE-  
GADOR, NA SUPERFÍCIE DE VIDRO

Rosa Rioko Natsumi

## A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço a todos os integrantes do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que tornaram possível a realização deste trabalho, em particular a:

- Engenheiro Ernani Augusto Lopes de Amorin, Superintendente do IPEN;
- D<sup>ra</sup>. Mitiko Saiki, orientadora;
- Dr. Fausto Walter de Lima, Gerente da Diretoria Executiva I;
- D<sup>ra</sup>. Maria José Coutinho Nastasi, Gerente da Área de Radioquímica;
- Colegas da Área de Radioquímica;
- Componentes da Área de Operação do Reator, do Serviço de Proteção Radiológica, da Divisão de Informação e Documentação Científica e da Oficina Mecânica;

Desejo, também, prestar os meus sinceros agradecimentos àqueles que, indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho.

## GADOR, NA SUPERFÍCIE DE VIDRO

Rosa Rioko Natsumi

### RESUMO

No presente trabalho estudou-se a adsorção do protactínio na superfície de vidro, utilizando o traçador de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador.

O vidro selecionado para atuar como material adsorvente foi o tubo de vidro Pyrex, sem tampa de 6,5 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro.

A curva de adsorção de protactínio na superfície de vidro Pyrex mostrou duas regiões de adsorções pronunciadas. Uma na região de pH ácido ( $\text{pH}_{\text{m}} 3,0$ ), onde as espécies hidrolisadas de protactínio na forma catiônica são adsorvidas e a outra na região de pH alcalino ( $\text{pH}_{\text{m}} 10,0$ ), onde a adsorção de protactínio efetua-se na forma de pseudoradiocolóides de protactínio com sobrecarga positiva.

Investigou-se a influência dos agentes complexantes, tetraciclina e ácido oxálico, na adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em função do pH da solução.

Fez-se também um estudo da dessorção de protactínio previamente adsorvido em tubos de vidro Pyrex, usando soluções de ácido clorídrico, oxálico e fluorídrico.

STUDY OF THE ADSORPTION OF CARRIER-FREE  $^{233}\text{Pa}$  ON GLASS SURFACE

Rosa Rioko Natsumi

S U M M A R Y

Adsorption of protactinium on glass surfaces was studied by using carrier-free  $^{233}\text{Pa}$  solution. The Pyrex glass tube was selected as adsorbent glass material surface.

The adsorption curve of protactinium on glass surface as function of the pH of the tracer solution showed the existence of two adsorption regions. One in the acidic region ( $\text{pH} \approx 3, 0$ ), where protactinium is sorbed as cationic hydrolysed form and another in alkaline region ( $\text{pH} \approx 10, 0$ ), where protactinium is sorbed as positive ly charged pseudoradiocolloidal form.

Influence of the nature and concentration of electrolytes as well as the influence of the complexing agents, tetracycline and oxalic acid, on the adsorption were investigated.

Desorption of protactinium previously adsorbed on the Pyrex glass tube was also studied. Hydrochloric, oxalic and hydrofluoric acid solutions were used for the desorption experiments.

## Í N D I C E

Assunto:	Página:
Capítulo I - Introdução .....	01
Capítulo II -Considerações sobre a Adsorção em Vidro .....	09
Capítulo III-Parte Experimental e Resultados .....	16
III.1. Equipamentos, Reagentes e Materiais .....	16
III.1.1. Equipamentos .....	16
III.1.2. Materiais .....	18
III.1.3. Reagentes .....	18
III.2. Obtenção da Solução Traçadora de $^{233}\text{Pa}$ .....	19
III.2.1. Preparação do Hidróxido de Tório .....	19
III.2.2. Irradiação do Hidróxido de Tório .....	20
III.2.3. Separação de $^{233}\text{Pa}$ do Tório .....	20
III.3. Procedimento Experimental do Estudo da Adsorção .....	24
III.4. Ensaio Preliminares .....	27
III.4.1. Escolha do Tipo de Material de Vidro .....	28
III.4.2. Verificação da Reprodutibilidade na Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ no Vidro Pyrex .....	38
III.4.3. Verificação da Uniformidade de Adsorção Su- perficial .....	40
III.4.4. Determinação do Tempo de Saturação .....	40
III.4.5. Influência da Variação da Temperatura sobre a Adsorção .....	43
III.4.6. Influência do Tipo de Tratamento Prévio da <u>Á</u> gua, Tempo de Envelhecimento da Solução Tra- çadora e Tipo de Pré-tratamento de Vidro so- bre a Adsorção .....	43

III.5. Resultados Obtidos no Estudo da Adsorção .....	46
III.5.1. Estudo da Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ no Vidro Pyrex em Função do pH da Solução Traçadora .....	46
III.5.1.1. Variação do Valor do pH das Soluções com o Tempo .....	51
III.5.1.2. Verificação da Formação de "Trace Colloids" .....	51
III.5.1.2.a. Centrifugação .....	54
III.5.1.2.b. Diálise .....	56
III.5.2. Estudo da Influência do Eletrólito Suporte so- bre a Curva de Adsorção .....	58
III.5.3. Estudo da Influência dos Agentes Complexantes sobre a Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ no Vidro .....	58
III.5.4. Dessorção de $^{233}\text{Pa}$ Adsorvido no Vidro .....	61
III.5.5. Verificação do Ataque à Superfície do Vidro com Soluções Fluorídricas .....	67
III.5.6. Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ em Outros Materiais .....	72
Capítulo IV- Discussão e Conclusões .....	75
IV.1. Curva de Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ no Vidro em Função do pH da Solução .....	75
IV.2. Influência da Concentração e do Tipo de Eletrólito Supor- te na Adsorção .....	80
IV.3. Influência do Agente Complexante na Adsorção .....	81
IV.4. Dessorção de $^{233}\text{Pa}$ Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex ...	81
IV.5. Conclusão Geral .....	83
Referência Bibliográfica .....	86

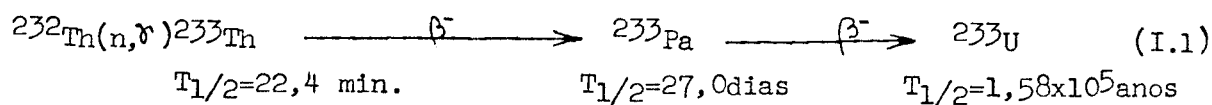
## CAPÍTULO I ( \* )

### INTRODUÇÃO

O protactínio é um elemento que se encontra em baixas concentrações na natureza<sup>(2)</sup>. O isótopo natural  $^{231}\text{Pa}$  ocorre como um dos produtos de decaimento do  $^{235}\text{U}$ , que por sua vez só é encontrado na proporção de 0,72% do urânio natural. Outro isótopo natural do protactínio é o  $^{234}\text{Pa}$ , descendente do urânio natural, mas que apresenta uma meia vida de 1,2 minutos, tornando difícil a sua obtenção em quantidades apreciáveis. Um minério de urânio em equilíbrio secular com seus descendentes contém apenas  $3,5 \times 10^{-7}$  gramas de protactínio para cada um grama do urânio natural e esta fração de protactínio é quase totalmente constituída pelo isótopo  $^{231}\text{Pa}$ , porque a quantidade do isótopo  $^{234}\text{Pa}$  é praticamente desprezível, por apresentar uma meia vida muito curta e decair rapidamente.

Apesar de se encontrar em concentrações muito baixas na natureza, o protactínio é um elemento de grande interesse na tecnologia nuclear, porque o  $^{233}\text{Pa}$  é precursor do isótopo físsil  $^{233}\text{U}$  no ciclo  $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ , sendo que, como é sabido, são grandes, as reservas de minérios de tório no território nacional.

O  $^{233}\text{Pa}$  é produzido pela reação nuclear:



---

( \* ) - Parte desse trabalho foi realizada com o auxílio financeiro da Comissão Nacional de Energia Nuclear.



A química dos elementos que se encontram em concentrações muito baixas apresenta peculiaridade própria, que requer precauções especiais para trabalho. Para que os procedimentos analíticos sejam possíveis, na manipulação de quantidades traços de elementos e de seus compostos é necessário conhecer o comportamento típico das substâncias que se encontram nessas concentrações. É o caso do fenômeno da adsorção na interface sólido-líquido, como as paredes dos recipientes, os precipitados formados, os filtros e as partículas de impurezas presentes na solução. O protactínio, independentemente de se encontrar em baixas concentrações ou não, é um elemento que apresenta tendência bastante pronunciada para adsorção em vários materiais. Por essa razão ocorrem dificuldades, quando da separação desse elemento e no estudo de suas propriedades, devido a sua surpreendente perda por adsorção, mesmo em meios fortemente ácidos.

Uma outra característica de alguns elementos que se encontram em concentrações muito baixas, é a facilidade com que formam pseudoradiocolóides<sup>(26)</sup>, resultantes da adsorção do elemento em baixa concentração sobre partículas coloidais de impurezas.

Segundo Starik<sup>(23)</sup>, os metais alcalinos não formam espécies coloidais, em um grande intervalo de pH da solução. Já os metais alcalinos terrosos podem estar presentes tanto nas formas iônicas, quanto nas formas coloidais. Os metais tri, tetra e pentavalentes podem estar presentes nas formas iônicas ou moleculares e formar colóides verdadeiros, bem como pseudoradiocolóides. Segundo essa discriminação, o protactínio que se encontra predominantemente no estado de oxidação pentavalente em soluções aquosas, tanto pode estar presente na forma iônica ou molecular, quanto na forma de colóides. Estas espécies coloidais de protactínio podem ser constituídas, tanto de verdadeiros radiocolóides de hi-

dróxido de protactínio, quanto de pseudoradiocolóides, visto que esse elemento apresenta forte tendência à adsorção, e portanto pode ser adsorvido em partículas de impurezas de dimensões coloidais, resultando na formação de pseudoradiocolóides.

Quando os elementos a serem analisados estão em baixas concentrações nas amostras, como é o caso do protactínio, estes elementos são susceptíveis a perdas por adsorção nas paredes dos recipientes. Por outro lado, a eventual dessorção de elementos previamente adsorvidos nas paredes dos recipientes, ou mesmo a dissolução das paredes poderiam constituir fatores importantes na contaminação da solução, quando ela for de baixa concentração no elemento em estudo<sup>(28)</sup>. Muitos polietilenos utilizados na confecção de recipientes de laboratório são isentos de impurezas de elementos com exceção do ferro, mas o vidro Pyrex contém níveis relativamente elevados de muitos elementos que podem ocasionar a contaminação.

Portanto, quando for necessário guardar soluções contendo baixas concentrações de elementos, deve-se procurar condições tais que as soluções possam ser armazenadas, sem que a sua composição seja alterada, pelo menos dentro de um determinado período de tempo. É por esse motivo que é aconselhado, para estocagem de soluções, o uso de frascos de polietileno lavados com ácido nítrico ou clorídrico para a remoção das contaminações. Para evitar perdas por adsorção é recomendado preparar soluções estoques razoavelmente concentradas de elementos e efetuar as diluições necessárias na ocasião da realização dos experimentos.

Muitos esquemas de separações radioquímicas lançam mão do uso de carregadores para evitar as perdas por adsorção. O uso de carregadores apresenta a vantagem de fornecer quantidade de material

suficiente para ser manipulada por métodos convencionais e previne as perdas por adsorção e as contaminações pelos recipientes usados em laboratórios. O emprego de carregadores faz com que o material adsorvido ou arrastado em precipitados, por exemplo, diminua percentualmente. Todavia, a adição de carregadores isotópicos faz diminuir a atividade específica do traçador radioativo. Por isso nem sempre é possível efetuar um procedimento radioquímico usando carregadores isotópicos como nas separações e purificações de radioisótopos livres de carregadores. Além disso, as técnicas não radiométricas, como a espectrometria de absorção atômica, espectroscopia de emissão e outras técnicas de alta sensibilidade empregadas na análise de baixas concentrações de elementos não permitem o uso de carregadores.

Em particular, no caso do protactínio é muito difícil poder dispor de um carregador isotópico de protactínio ( $^{231}\text{Pa}$ ) devido à escassez desse elemento na natureza e a difícil obtenção desse isótopo.

Conforme foi apresentado nos parágrafos anteriores, o fenômeno da adsorção de elementos que se encontram em concentrações ao nível de traços apresenta o aspecto desfavorável da perda de materiais por adsorção. Entretanto é possível usar essa propriedade de adsorção para separações importantes em radioquímica. Assim é que certos precipitados coloidais são usados para adsorverem impurezas indesejáveis que se encontram em baixas concentrações, permitindo removê-las da solução. Um exemplo típico da aplicação do fenômeno de adsorção nas separações de elementos usando colunas de adsorção é apresentado no trabalho de Araújo e colaboradores<sup>(2)</sup>, que efetuam a separação de  $^{233}\text{Pa}$  de uma solução de tório irradiado, usando o vidro Vycor como material adsorvente.

Relativamente aos estudos de adsorção de pro

tactínio nas superfícies de materiais, merecem ser destacados os trabalhos de Starik e colaboradores<sup>(24, 27)</sup> e de Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup>.

Starik e colaboradores<sup>(24, 27)</sup> examinaram a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície de quartzo, teflon e metais (platina, ouro, cobre, níquel, ferro e estanho) em função do pH da solução em meio nítrico e clorídrico. Estes autores observaram que as superfícies de metais nobres como o ouro e a platina apresentam os valores das porcentagens de adsorção máxima bem menores que de metais cobre, estanho, níquel e ferro.

Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup> estudaram a adsorção do protactínio nas superfícies de vidro alcalino, vidro quartzo, neopreno, silicone, teflon, polietileno, aço inoxidável, cobre e cobre folheado a ouro, em meio sulfúrico e na presença de ânions acetato e/ou formiato. No caso, a adsorção de protactínio foi estudada utilizando isótopos de  $^{231}\text{Pa}$  e de  $^{233}\text{Pa}$ , visando reproduzir as condições experimentais encontradas na prática para a determinação quantitativa deste elemento em amostras naturais. Estes pesquisadores verificaram maior adsorção em materiais polares como o neopreno e borracha de silicone que em materiais menos polares como o polietileno e o teflon.

O presente trabalho surgiu da necessidade de conhecer informações pormenorizadas a respeito da extensão da perda de protactínio por adsorção nas paredes dos recipientes, de maneira a poder determinar o erro decorrente dessas perdas num determinado processo analítico.

O conhecimento da extensão da perda por adsorção de um elemento permite estabelecer dois pontos importantes, a saber:

- Que limites de perdas por adsorção causa interferências num

determinado processo analítico (eletromigração<sup>(5)</sup>, extração com solventes, etc.).

- Qual a técnica ou que condições devem ser adotadas para que haja menor perda possível por adsorção.

O trabalho que serviu de ponto de partida, foi o de Saiki e Lima<sup>(19)</sup> que estudando as separações de  $^{233}\text{Pa}$  de tório, pela técnica de extração com solução de tetraciclina dissolvida em álcool benzílico, constataram uma considerável perda do protactínio durante a extração, quando a concentração da tetraciclina utilizada foi inferior a 0,010M.

No presente trabalho, decidiu-se examinar os vários fatores que influem no grau de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador, na superfície de vidro, com a finalidade de obter boa precisão e exatidão nos trabalhos com este radioisótopo, evitando essas perdas por adsorção, por meio da escolha de condições e recipientes adequados para a estocagem das soluções, realização das análises e coleta de materiais.

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes, escolheu-se, no presente trabalho, o vidro Pyrex por ser um material amplamente empregado na confecção da maioria dos recipientes de laboratório.

A principal dificuldade a ser enfrentada em trabalhos relativos à adsorção, é preparar uma superfície de vidro suficientemente limpa e reproduzível, uma vez que os resultados de adsorção variam conforme o pré-tratamento efetuado na superfície de vidro<sup>(9)</sup>. Deve-se levar em consideração que, em concentrações extremamente diluídas, a maioria dos agentes de limpeza deixam um pequeno filme na superfície do material,

de modo a afetar o fenômeno superficial em proporções desconcertantes. Portanto, no estudo da adsorção o pré-tratamento da superfície de vidro é tão importante quanto o próprio método analítico a ser estudado. Por estas razões, as medidas de perdas por adsorção geralmente são consideradas válidas para cada caso específico, isto é, para um determinado tipo de material e quando as suas superfícies são pré-tratadas de maneira específica. Entretanto, mesmo tomando esses cuidados de manipular e de pré-tratar de maneira idêntica, um mesmo tipo de material novo adquirido do mesmo fornecedor e da mesma quota de produção pode apresentar grandes diferenças nas propriedades de adsorção<sup>(9)</sup>.

Conforme será apresentado nos capítulos seguintes, para obter resultados reprodutíveis de adsorção foi necessário realizar ensaios preliminares para a escolha do tipo de material de vidro. A escolha do tubo de vidro Pyrex sem tampa no lugar de lâminas de vidro, como foram usadas por alguns autores, será justificada mais adiante no Capítulo III, referente à parte experimental.

Após estabelecer o melhor procedimento para o estudo da adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , foi verificada a influência de fatores tais como o pH da solução de protactínio, tipo e concentração de eletrólito suporte e presença de agentes complexantes sobre a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície de vidro. Por meio desse estudo, tentou-se explicar o comportamento do protactínio quanto à adsorção na superfície de vidro Pyrex, e obter as maneiras possíveis para reduzir a perda desse elemento por adsorção.

Como os resultados de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  sobre a superfície de vidro Pyrex indicaram a formação de espécies coloidais desse elemento em soluções de pH elevado, resolveu-se confirmar a forma-

ção dessas espécies, também pelas técnicas de diálise e de centrifugação.

Para descontaminar o material de vidro usado nos experimentos de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , estudou-se a possibilidade do uso de soluções de ácido clorídrico, ácido oxálico e ácido fluorídrico diluídos. Foi verificada que a solução de ácido fluorídrico diluído é muito conveniente para a dessorção de  $^{233}\text{Pa}$  previamente adsorvido no vidro, visto que apresenta uma dessorção completa e rápida. Foi verificado, além disso, que a solução de ácido fluorídrico na concentração utilizada não chega a atacar o vidro.

Para a melhor compreensão do comportamento de protactínio quanto à adsorção, algumas considerações a respeito da adsorção de elementos na superfície de vidro serão tratadas posteriormente em um capítulo a parte.

## C A P Í T U L O    I I

### CONSIDERAÇÕES SOBRE A ADSORÇÃO DE ELEMENTOS EM VIDRO

Neste capítulo serão revistos alguns fatos característicos da adsorção de elementos em vidro, salientando em particular, os tipos de comportamento e o mecanismo de adsorção de protactínio, que é o elemento que será estudado no presente trabalho.

No estudo da adsorção de elementos em função do pH da solução, pode-se estabelecer que o comportamento de adsorção depende do elemento, e principalmente, do estado ou da forma química em que esse elemento se encontra na solução. É por esse motivo que no estudo da adsorção de elementos procura-se associar os graus de adsorção de um determinado elemento, com os estados químicos desse elemento. No caso do protactínio, este elemento pode se apresentar nos estados iônico, molecular e coloidal (colóide verdadeiro e pseudocolóide).

Segundo Mc Kay<sup>(16)</sup>, são observados dois tipos de comportamento na adsorção de elementos pelo vidro e, eventualmente, pela sílica, quando se varia o valor do pH da solução. Os metais alcalinos ou alcalinos terrosos que não apresentam tendência à hidrólise, mostram um aumento contínuo na adsorção com o aumento do valor do pH da solução. Esse comportamento é atribuído à existência de menor competição com íons hidrogênio. Por outro lado, os metais que apresentam tendência à hidrólise como o protactínio, mostram uma curva de adsorção no vidro mais complexa. Em geral, esses metais apresentam uma curva de adsorção caracte



rística que passa por um valor máximo num determinado intervalo de pH relativamente estreito (uma ou duas unidades de pH). Geralmente essa adsorção máxima ocorre na região de pH onde a hidrólise do elemento passa a ser importante.

A região de pH onde predominam os produtos de hidrólise mononucleares corresponde à região onde ocorre a adsorção máxima, evidenciando que os produtos de hidrólise mononucleares são mais fortemente adsorvidos<sup>(16)</sup>. Em linhas gerais, pode ser estabelecido que com o aumento do valor de pH, os cátions metálicos ainda não hidrolisados formam, primeiramente, produtos de hidrólise mononucleares, e depois passam a formar produtos polinucleares.

Em soluções de pH elevado, a adsorção dos elementos que apresentam tendência à hidrólise é menos pronunciada. A maioria desses elementos mostram ser não dialisáveis, isto é, apresentam-se nas formas coloidais<sup>(16)</sup>.

Mc Kay<sup>(16)</sup> afirma que para alguns cátions metálicos existe ainda uma segunda região de adsorção relativamente elevada, isto já na região de pH alcalino. Este comportamento só é observado para alguns metais como o zircônio e o tântalo, que exibem caráter anfótero.

Visto que o comportamento de adsorção no vidro depende do estado químico do elemento na solução, é de suma importância investigar os fatores que influem no estado dos elementos, tais como a acidez da solução, presença de complexantes ou de eletrólitos suporte, tempo de envelhecimento da solução, etc. Entretanto existe um outro fator mui

to importante no estudo da adsorção. Este fator, refere-se ao tipo e ao estado da superfície do adsorvente que depende do seu tratamento preliminar.

Entre os vários tipos de vidro, o vidro quartzo é a forma mais simples de vidro, e é constituído por  $\text{SiO}_2$  na forma tetraédrica onde todo átomo de oxigênio está ligado a átomos de silício fazendo parte de dois tetraedros simultaneamente. Já outros tipos de vidro, como por exemplo, o vidro Pyrex, o vidro alcalino e o vidro Vycor, que contêm metais alcalinos e/ou metais alcalinos terrosos, nem todo o átomo de oxigênio está ligado a átomos de silício, sendo que alguns átomos de oxigênio estão ligados a átomos de silício e a átomo de um outro metal.

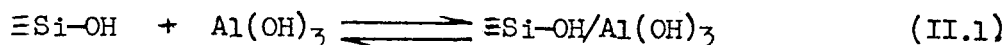
Na superfície de vidro, estão presentes cargas residuais que determinam as características de adsorção da superfície. Em soluções aquosas a superfície do vidro atrai moléculas de água de maneira a diminuir a sua energia livre<sup>(23)</sup>. Nesse caso, a água interage com o vidro formando grupos hidroxila. Em soluções ácidas, íons hidroxônios ligam-se às ligações do oxigênio não saturadas do vidro, e em soluções alcalinas os íons  $\text{Na}^+$ , ... ligam-se de maneira análoga. Portanto, nas camadas superficiais de vidro, estão presentes grupos típicos  $\text{Si-O-Si}$  e também os grupos  $\text{Si-OH}$  e  $\text{Si-OM}$ , onde  $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ... Devido à presença de um grande número de grupos  $\text{Si-OH}$ , a camada superficial do vidro é de certa forma transformada em hidróxido de silício. Esse hidróxido de silício, em geral, encontra-se na forma coloidal e atua como um adsorvente trocador de cátions. Assim sendo, no presente trabalho, os resultados de adsorção serão discutidos considerando o vidro como um adsorvente trocador catiônico.

Segundo Mc Kay<sup>(16)</sup>, os elementos facilmente hidrolisáveis como o protactínio, nióbio e zircônio são adsorvidos em síli

ca gel, em meio ácido, apresentando alto coeficiente de distribuição nesse material, provavelmente devido a tendência desses elementos para formarem complexos aniônicos oxigenados.

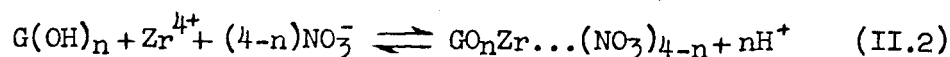
Um dos poucos pesquisadores que se preocuparam em estudar o mecanismo de adsorção de elementos facilmente hidrolisáveis foram Kaletka e Kyrs<sup>(8)</sup>. Esses autores estudaram o mecanismo de adsorção de zircônio em meio nítrico, no intervalo de concentração de ácido nítrico variando de 0,10 M a 8,0 M, chegando à seguinte conclusão:

- (a) Em meios ácido nítrico diluídos (0,10-1,0M), formas hidrolisadas de zircônio são adsorvidas, segundo o mecanismo de adsorção hidrolítica, análogo à adsorção de alumínio:



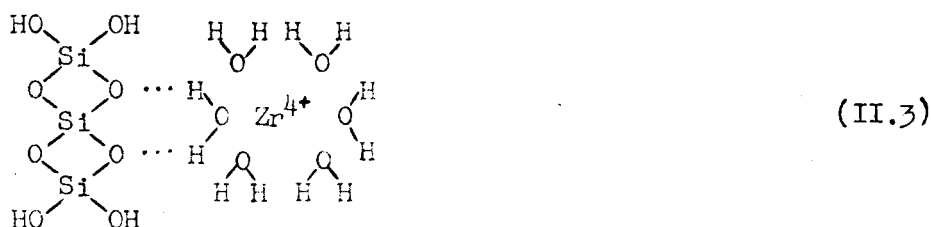
- (b) Para concentrações de ácido nítrico aproximadamente iguais a 2,0 M, o mecanismo de adsorção de zircônio no vidro processa-se de acordo com os seguintes mecanismos:

- (b.1) Mecanismo de troca iônica:



onde G é o grupamento estrutural do vidro que não participa na reação.

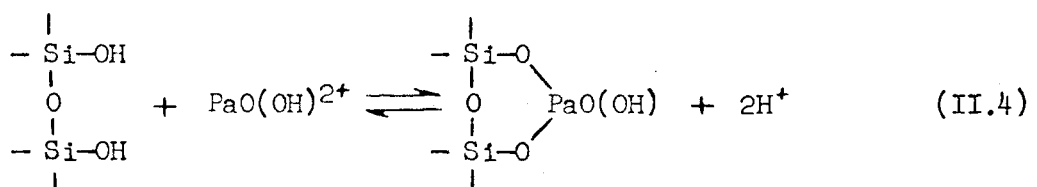
- (b.2) Formação de pontes de hidrogênio com átomos de oxigênio da superfície de sílica gel:



- (c) Em meio ácido nítrico concentrado (4,0-8,0 M), os complexos neutros de zircônio são adsorvidos segundo o mecanismo da adsorção molecular.

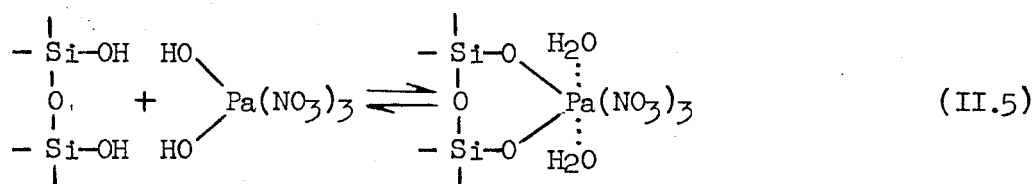
Spitsyn e colaboradores<sup>(22)</sup> afirmam que não há uma concordância nos resultados dos mecanismos de adsorção dos elementos susceptíveis à hidrólise. Esses autores estudaram o mecanismo de adsorção de protactínio em sílica gel, usando soluções de protactínio preparadas em meio ácido nítrico e ácido perclórico, na região de concentração hidrogeniônica igual a 0,010 M a 8,0 M. De acordo com esses autores, tem-se o seguinte comportamento de adsorção de protactínio em sílica gel:

- (a) Para concentração hidrogeniônica menor que 0,20 M, a adsorção diminui com a diminuição da acidez. Esse comportamento é associado a uma transição da forma catiônica de protactínio para a forma hidrolisada não iônica de protactínio, possivelmente na forma polímera ou coloidal.
- (b) Para concentração hidrogeniônica maior que 0,20 M, até aproximadamente 1,0 M, foi verificada uma diminuição na adsorção de protactínio com o aumento da concentração hidrogeniônica, mostrando maior competição dos íons  $H^+$  com as espécies catiônicas de protactínio que são adsorvidas. Portanto, a adsorção ocorre segundo o mecanismo de troca iônica, onde há um deslocamento de íons  $H^+$  para a solução e a formação de uma ligação forte do protactínio com o átomo de oxigênio do grupo silanol:



Nessa região de acidez ( $[H^+] \approx 0,20-1,0 M$ ), o aspecto e a posição do máximo da curva de adsorção não dependem da natureza do ânion do ácido (nitrato, perclorato), porque a adsorção verifica-se predominantemente com formas catiônicas de protactínio, não complexadas com o ânion do ácido ( $PaO(OH)^+$  e  $PaO(OH)^{2+}$ ).

- (c) Para concentração hidrogeniônica maior que 1,0 M, além das formas catiônicas, são também adsorvidos os complexos neutros de protactínio, de acordo com o mecanismo análogo a:



Spitsyn e colaboradores<sup>(22)</sup>, além de estudarem o mecanismo da adsorção de protactínio, examinaram também a cinética da adsorção de protactínio pela sílica gel, em meio nítrico e perclórico. Seus estudos mostraram o seguinte:

- A etapa principal do processo de adsorção de protactínio pela sílica gel é de natureza difusão interna.
- O tempo de estabelecimento de equilíbrio de adsorção depende da acidez da solução, a qual está associada à mudança do estado químico do elemento na solução.

Os vários fatores que influem na cinética de adsorção, bem como as etapas do processo de adsorção de elementos, são discutidos por Starik<sup>(23)</sup>.

Com relação à dessorção, a velocidade de remoção de protactínio adsorvido na superfície de vidro quartzo usando solu-

ções de eletrólitos depende da forma química com a qual o protactínio foi adsorvido. Isso porque a dessorção depende do tipo de ligação formada entre o elemento e a superfície do adsorvente. Protactínio adsorvido em valores de pH ácidos, na forma iônica simples (forma mononuclear e catiônica), é facilmente dessorvido. Já o protactínio que foi adsorvido em valores de pH alcalinos, na forma coloidal é difícil de ser removido<sup>(16)</sup>.

Portanto, quando as soluções salinas são usadas para a remoção de protactínio adsorvido na superfície de um determinado material, pode-se estabelecer uma relação entre a forma química do elemento adsorvido e o seu grau de dessorção. Quando soluções de agentes complexantes são usadas, a dessorção depende da constante de formação do complexo formado entre o agente complexante e o elemento em questão.

## C A P Í T U L O   I I I

### PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

No presente trabalho o estudo da adsorção do protactínio é efetuado fazendo uso do traçador radioativo de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador. Basicamente, esse estudo consistiu em examinar os fatores que afetam a adsorção desse elemento, deixando o material adsorvente (vidro) em contacto com a solução de  $^{233}\text{Pa}$  e, posteriormente, determinando a quantidade do material radioativo adsorvido.

#### III.1. - EQUIPAMENTOS, REAGENTES E MATERIAIS

Os equipamentos, reagentes e materiais básicos utilizados para a realização desse estudo serão descritos a seguir.

##### III.1.1. - EQUIPAMENTOS

Os equipamentos de detecção de radiação gama utilizados foram:

- (a) Analisador monocanal da marca Nuclear Chicago, modelo 8753, acoplado a um cristal de iodeto de sódio ativado com tálio de 5,1cmx4,5cm, tipo "poço". Este equipamento foi utilizado para a contagem integral de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador.
- (b) Multianalisador de raios gama de 400 canais da marca Technical Measurements Corporation (T.M.C.), modelo 404-6, acoplado a um

crystal de iodeto de sódio ativado com tálio de 7,5cm x 7,5cm, tipo "poço". Este equipamento foi utilizado na medida do  $^{24}\text{Na}$  no estudo do ataque ao vidro pelos íons fluoreto.

- (c) Multianalisador de raios gama de 4096 canais da marca HP (Hewlett Packard) modelo 8001-1022V, acoplado a um detector de germanio-lítio. O amplificador e a fonte de alta tensão utilizados foram da marca ORTEC, respectivamente de modelos 440A e 456. A resolução do detector determinada para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$  foi de 3,4 keV. Este equipamento foi utilizado para averiguar a pureza radioativa do traçador de  $^{233}\text{Pa}$ , e também para efetuar a análise qualitativa dos elementos componentes do vidro Pyrex.

A verificação do funcionamento dos detectores de radiação gama foi efetuada por meio da contagem de fontes padrões de  $^{137}\text{Cs}$  e/ou  $^{60}\text{Co}$ , antes de efetuar cada série de medidas.

Outros equipamentos utilizados incluem:

- (a) Medidores de pH, de marcas Hellige Inc., modelo 7-60 e Metrohm Herisau, modelo E350B. A calibração desses dois medidores de pH foi feita utilizando soluções tampão de pH iguais a 2,0 - 4,0 - 7,0 - 8,0 - 10,0 e 11,0.
- (b) Centrífuga, "Safeguard Centrifuge", Clay Adams Inc.
- (c) Agitador magnético da marca Thomas Magnetic Stirrer, modelo 15.
- (d) Lavadora ultrasônica, "Ultrasonic Cleaner", 40 KC, modelo 66.
- (e) Agitador mecânico linear, acoplado ao Cyclotherm para circulação e termostatização da água. A frequência de agitação usada foi



de aproximadamente 60 agitações completas por minuto num percurso de 0,65 cm.

- (f) Destilador de quartzo para água. Para a obtenção da água a ser utilizada no preparo das soluções de reagentes e limpeza do material adsorvente, foi destilada a água previamente desionizada, que apresentava um pH aproximadamente igual a 5,7.

### III.1.2. MATERIAIS

Foram utilizados materiais de vidraria comuns de vidro Pyrex, sendo que para a manipulação da solução de  $^{233}\text{Pa}$  foram utilizados materiais plásticos de teflon ou de polietileno.

As pipetas volumétricas de 1,0 ml de polietileno foram aferidas segundo o método descrito por Wilson e Wilson<sup>(29)</sup>.

### III.1.3. REAGENTES

Acetona, Merck, p.a.

Ácido Acético Glacial, QEEL, p.a.

Ácido Clorídrico 37%, Merck, p.a.

Ácido Fluorídrico 48%, Hoechst, p.a.

Ácido Oxálico, Carlo Erba, R.P.

Carbonato de Cálcio, Carlo Erba, R.P.

Cloreto de Sódio, Merck, p.a.

Cloridrato de tetraciclina de procedência Laborterápica Bristol, São Paulo.

Fluoreto de Sódio, Carlo Erba, R.P.

Hidróxido de Amônio 28 a 30%, Carlo Erba.

Hidróxido de Sódio, Carlo Erba, R.P.

Resina Amberlite CG 400, Tipo II, de granulometria 200 mesh.

Solução de Nitrato de Tório (109,539 mg de  $\text{ThO}_2/\text{ml}$ ).

Fixador endurecedor para uso geral, da marca KODAK.

Revelador para filmes para raios X da marca KODAK.

### III.2. OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA DE $^{233}\text{Pa}$

O  $^{233}\text{Pa}$  foi obtido pela irradiação do  $^{232}\text{Th}$  sob um fluxo de nêutrons térmicos, isto é, segundo a reação nuclear I.1 apresentada no Capítulo I, e de acordo com as condições experimentais que se serão apresentadas em III.2.2. O composto de  $^{232}\text{Th}$  irradiado foi o hidróxido de tório.

Várias técnicas são conhecidas para a separação do protactínio produzido através dessa reação, tais como a extração com solventes<sup>(11)</sup>, troca iônica<sup>(11, 15)</sup>, adsorção em sólidos<sup>(2, 11)</sup> e coprecipitação com  $\text{MnO}_2$  e posterior separação com peróxido de hidrogênio<sup>(10)</sup>. No presente trabalho, foi utilizada a técnica da troca iônica, baseada no trabalho de Kraus e colaboradores<sup>(15)</sup> que nos fornece o protactínio em meio clorídrico isento de outros ânions ou complexantes.

#### III.2.1. PREPARAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE TÓRIO

O hidróxido de tório foi obtido a partir de 20,0 ml de solução de nitrato de tório (109,539 mg de  $\text{ThO}_2/\text{ml}$ ), previamente aquecida para eliminação do eventual ácido nítrico contido na solução.

Nesse aquecimento tomou-se o cuidado de não transformar o nitrato de tório em óxido de tório, que é um composto de difícil dissolução.

O hidróxido de tório foi precipitado com solução concentrada de hidróxido de amônio e separado da solução por centrifugação (aproximadamente por 15 minutos). O precipitado separado foi lavado e centrifugado tres vezes com água destilada para eliminar o nitrato de amônio. A secagem do precipitado foi feita em estufa a, aproximadamente 70 °C, até peso constante.

### III.2.2. IRRADIAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE TÓRIO

Foram irradiados cerca de 30 mg de hidróxido de tório no Reator de Pesquisa do IPEN (IEAR 1), nas seguintes condições:

Tempo de irradiação: 8,0 horas.

Invólucro: papel alumínio.

Recipiente de irradiação: cilindro de alumínio de 2,0cmx2,8  
cm com tampa rosqueada.

Fluxo de nêutrons:  $2,42 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

### III.2.3. SEPARAÇÃO DE <sup>233</sup>Pa DO TÓRIO

Após irradiação e um tempo de "resfriamento" de aproximadamente 60 horas, o hidróxido de tório irradiado foi transferida para um béquer com água destilada. A seguir, para a dissolução do hidróxi do de tório, foram adicionadas algumas gotas de ácido clorídrico concentrado, e essa mistura foi aquecida numa chapa elétrica para a dissolução to-

tal do hidróxido de tório.

A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 10,0 ml, acidificada com ácido clorídrico concentrado para resultar uma solução de aproximadamente 8,0 M em HCl. 2 ml dessa solução foram diluídos a 10,0 ml com água destilada e com uma quantidade de ácido clorídrico concentrado para manter o meio em HCl 8,0 M.

Para a separação do  $^{233}\text{Pa}$  do tório, essa solução clorídrica de  $^{233}\text{Pa}$  contida no balão volumétrico de 10,0 ml foi percolada por uma coluna trocadora de ânions, previamente condicionada na forma cloreto com a solução de HCl 8,0 M. A coluna trocadora de ânions com 4,0 cm de resina Amberlite CG 400, 0,80 cm de diâmetro e vazão de 0,20 ml por minuto, foi condicionada por meio da percolação sucessiva de solução de NaOH 1,0 M, água destilada e solução de HCl 8,0 M.

O Pa(V), em meio HCl 8,0 M, encontra-se complexado na forma aniônica ( $\text{PaCl}_6^-$ ,  $\text{PaCl}_7^{2-}$ ), sendo retido na resina aniônica, ao passo que o tório passa para o efluente.

A lavagem da coluna foi feita com solução de HCl 8,0 M para remover o eventual tório que ficou ocluído na coluna.

O  $^{233}\text{Pa}$  que ficou retido na resina foi eluído com solução diluída de HCl (0,10 M). A solução efluente foi aquecida para reduzir o volume e a seguir foi adicionado HCl concentrado suficiente para ter, no final, 5,0 ml de solução de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador, em meio HCl 8,0 M, a qual foi estocada em tubo de polietileno. Alíquotas dessa solução de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador, foram utilizadas nos experimentos

de adsorção.

A pureza radioativa da solução de  $^{233}\text{Pa}$  foi averiguada pelo espectro de raios gama do  $^{233}\text{Pa}$  (Figura III.1), fazendo uso do multianalisador de raios gama de 4096 canais, de marca Hewlett Packard, acoplado ao detector de germanio-lítio. O espectro da Figura III.1 que foi obtido fazendo a contagem de 250 microlitros da solução de  $^{233}\text{Pa}$ , por um tempo de 50 minutos, mostra somente os fotopicos de  $^{233}\text{Pa}$ . Nesse espectro estão apresentados somente os fotopicos com energias abaixo de 500 keV, visto que o espectro não apresentou nenhum fotopico com energias maiores que 500 keV.

A separação de  $^{233}\text{Pa}$  do tório pela técnica de troca iônica empregada é satisfatória, pois foi verificada a recuperação de  $^{233}\text{Pa}$  da ordem de 70 a 90% e também a ausência de tório na solução obtida.

A ausência de tório na solução de  $^{233}\text{Pa}$  foi verificada de acordo com Saiki e Lima<sup>(19)</sup>, utilizando uma solução traçadora de  $^{234}\text{Th}$  com carregador e efetuando as mesmas operações utilizadas na obtenção de  $^{233}\text{Pa}$ .

Para se ter uma idéia da concentração de  $^{233}\text{Pa}$  utilizada nos experimentos do presente trabalho, foi calculado o número de átomos de  $^{233}\text{Pa}$  ( $N_{\text{Pa}}$ ) formado na irradiação do tório, aplicando a seguinte equação de ativação<sup>(12)</sup>:

$$N_{\text{Pa}} = \sigma \phi_n N_{\text{Th}}^0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Pa}} t_1}) \times \frac{1}{\lambda_{\text{Pa}}} \quad (\text{III.1})$$

RADIOATIVIDADE (Contagens por minuto)

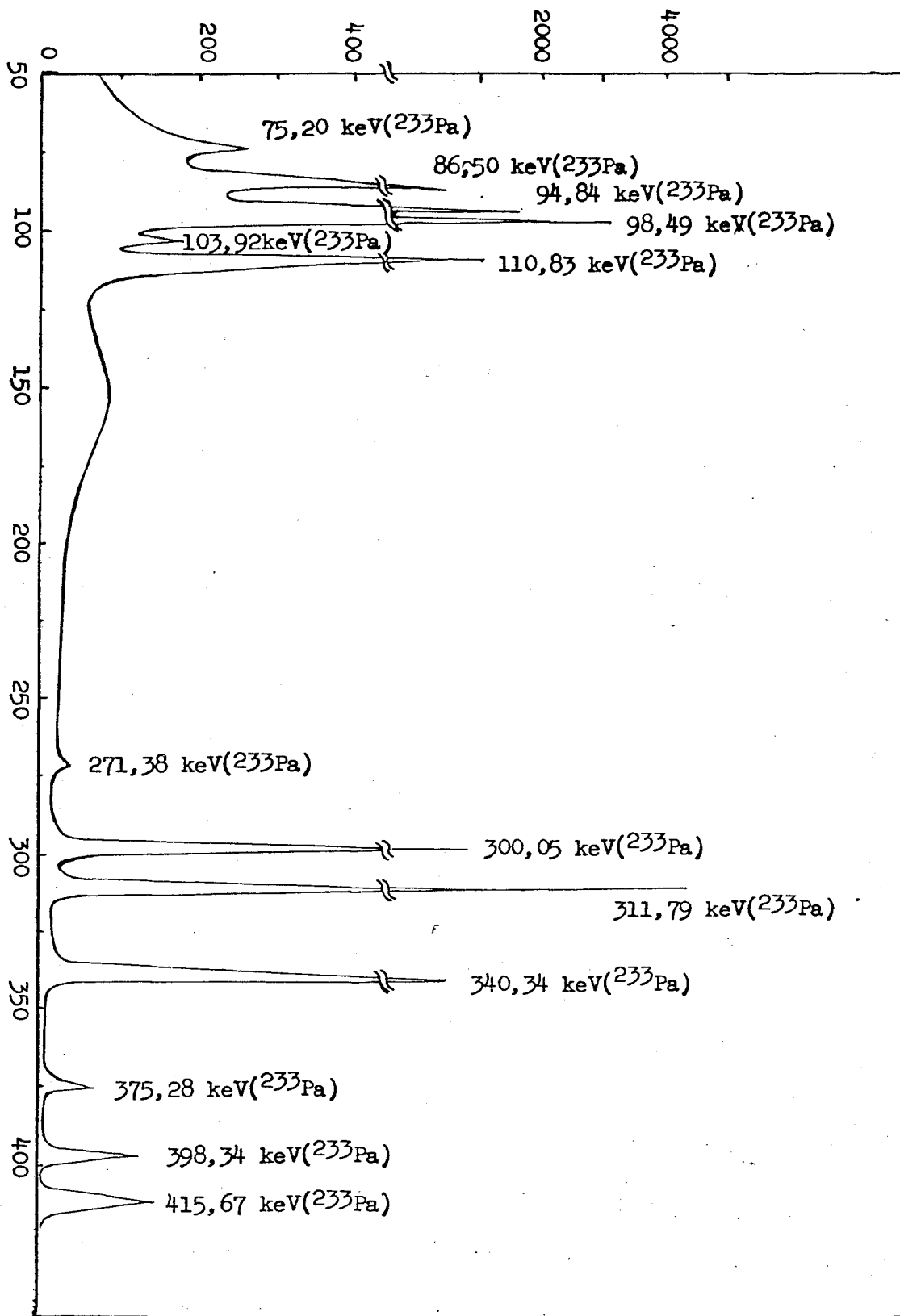


Figura III.1: Espectro de Raios Gama da Solução de  $^{233}\text{Pa}$ .

ENERGIA (keV)

onde,  $\phi_n$  = fluxo de nêutrons térmicos =  $2,42 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

$\sigma$  = secção de choque =  $7,33 \text{ b}^{(1)} = 7,33 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-2}$ .

$\lambda_{Pa}$  = constante de decaimento de  $^{233}\text{Pa}$  =  $\frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0,297 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

$T_{1/2}$  = meia vida de  $^{233}\text{Pa}$  = 27,0 dias<sup>(1)</sup>.

$N_{Th}^0$  = número de átomos de  $^{232}\text{Th}$  inicialmente presentes na massa de hidróxido de tório irradiada.

$N_{Pa}$  =  $3,06 \times 10^{13}$  átomos de  $^{233}\text{Pa}$  obtidos na irradiação de 30 mg de hidróxido de tório.

$t_i$  = tempo de irradiação = 8,0 horas = 28800 s.

Levando-se em conta as diluições efetuadas para se obter uma solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  de aproximadamente 40000 cpm/ml de radioatividade em contagem integral no analisador monocanal de raios gama, determinou-se uma concentração de  $^{233}\text{Pa}$  utilizada nos experimentos como sendo igual a aproximadamente  $2,0 \times 10^{-12} \text{ M}$ . Uma contagem demasiadamente alta acarretaria problemas de tempo morto, sendo que a atividade correspondente a 40000 cpm/ml é, por outro lado, suficiente para uma boa estatística de contagem.

### III.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NO ESTUDO DA ADSORÇÃO

Inicialmente foram efetuados alguns ensaios preliminares para estabelecer as melhores condições nas quais o estudo da adsorção poderia ser desenvolvido.

A superfície das amostras do material adsorvente (vidro) foi submetida ao pré-tratamento com detergente, água destilada

da, acetona p.a., água destilada, solução de HCl 4,0 M e água destilada. Após esse tratamento, as peças de vidro foram secadas numa estufa a aproximadamente 45 °C.

A solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  a ser utilizada nos experimentos da adsorção foi preparada utilizando alíquotas (100 a 500  $\mu\text{l}$ ) da solução estoque de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador, e soluções de eletrólito suporte NaCl de concentração conhecida. Para o ajuste do pH dessa solução foram utilizadas soluções diluídas de NaOH e/ou HCl.

As peças de vidro (material adsorvente) pré-tratadas foram colocadas em contacto com a solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ , por um tempo suficiente para atingir a saturação a uma temperatura de  $22 \pm 1$  °C. Após a adsorção, as amostras de vidro foram lavadas com água destilada.

A contagem integral de  $^{233}\text{Pa}$ , tanto das amostras de vidro, quanto das soluções de  $^{233}\text{Pa}$ , foi obtida no analisador monocanal da marca Nuclear Chicago acoplado ao detector de NaI ativado com tálio. No caso da solução de  $^{233}\text{Pa}$ , foram efetuadas contagens de alíquotas de apenas 1,0 ml da solução que entrou em contacto com a amostra de vidro, e portanto, os valores dessas contagens foram corrigidos multiplicando pelo volume total da solução.

A fração de  $^{233}\text{Pa}$  da solução traçadora que foi adsorvida no vidro foi determinada de duas maneiras:

- (a) Pela contagem do material adsorvente (vidro) submetido à adsorção, aplicando a seguinte equação:



$$A_1 = \frac{C_{\text{vidro}}}{C_A \times S} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

onde,  $C_{\text{vidro}}$  = contagem observada no vidro.

$C_A$  = contagem da solução de  $^{233}\text{Pa}$  antes do ensaio de adsorção.

$A_1$  = porcentagem de adsorção do  $^{233}\text{Pa}$  dada por unidade de área do material adsorvente.

$S$  = área superficial do material adsorvente.

- (b) Pela diferença da radioatividade da solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  ( $C_A - C_D$ ), antes ( $C_A$ ) e depois ( $C_D$ ) da adsorção, sendo que nesse caso foi descontada a radioatividade correspondente à adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  ocorrida no próprio frasco auxiliar ( $C_F$ ) usado para conter a solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ . Portanto, nesse caso, a equação para o cálculo da porcentagem de adsorção por unidade de área superficial do vidro ( $A_2$ ) é dada por:

$$A_2 = \frac{C_A - C_D - C_F}{C_A \times S} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

De acordo com a equação (III.2) e (III.3), no presente trabalho, a quantidade de  $^{233}\text{Pa}$  adsorvido na superfície do vidro será expressa em termos de porcentagem de  $^{233}\text{Pa}$  adsorvido por unidade de área superficial de material adsorvente. Nos trabalhos encontrados na literatura, os autores fazem uso de outras unidades proporcionais à adsorção ocorrida. Starik e colaboradores<sup>(24, 27)</sup> fazem uso do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) que é definido como sendo:

$$K_d = \frac{A(\%)}{100 - A(\%)} \times \frac{v}{m} \quad (\text{III.4})$$

onde,  $v$  = volume da solução.

$m$  = massa do adsorvente.

$A(\%)$  = porcentagem de adsorção.

Ichikawa e colaboradores<sup>(13, 14)</sup> fazem uso da contagem observada por unidade de área do material adsorvente, e Benes e Glos<sup>(5)</sup> usam a porcentagem adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

A unidade adotada no presente trabalho, por centagem de protactínio adsorvido por unidade de área superficial do material adsorvente, apresenta a vantagem de permitir a comparação dos resultados obtidos com diferentes tipos de amostras de vidro que apresentam relações distintas entre a área superficial e a massa.

#### III.4. ENSAIOS PRELIMINARES

Com a finalidade de estabelecer as condições para a obtenção da curva de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície do vidro em função do pH da solução, efetuou-se os seguintes ensaios preliminares:

- Escolha do tipo de material de vidro.
- Verificação da reprodutibilidade na adsorção.
- Verificação da uniformidade de adsorção superficial.
- Determinação do tempo de saturação na adsorção.
- Influência da variação da temperatura sobre a adsorção.
- Influência de outros fatores sobre a adsorção, como o tipo de tratamento prévio da água, o tempo de envelhecimento da

solução de  $^{233}\text{Pa}$  e o tipo de pré-tratamento da superfície do material de vidro.

#### III.4.1. ESCOLHA DO TIPO DE MATERIAL DE VIDRO

Para a escolha do tipo de material de vidro, foi estudada a adsorção nos seguintes materiais de vidro:

- Anéis de vidro Pyrex de 0,70 cm de altura, 0,55 cm de diâmetro e 0,010 cm de espessura.
- Lâminas de vidro para microscópio de 2,6 cm x 3,8 cm procedente de "Matsunami Glass Industries Ltd. - Japan".
- Tubos de vidro Pyrex sem tampa de 6,5 cm de altura por 1,1 cm de diâmetro confeccionados na oficina mecânica do IPEN.
- Tubos de vidro Pyrex com tampa de 3,2 cm de altura e 1,2 cm de diâmetro confeccionados na oficina mecânica do IPEN.

Para cada tipo de amostra de vidro (material adsorvente) foi elaborado um arranjo experimental conveniente, conforme os esquemas apresentados na Figura III.2.

No caso dos anéis de vidro Pyrex (Figura III .2.a), foram utilizados tubos de polietileno de 1,5 cm x 12,0 cm e frascos de polietileno de 125 ml da marca Nalgene como frascos auxiliares onde são colocadas as soluções de  $^{233}\text{Pa}$  para o estudo da adsorção. Com o tubo de polietileno foi determinada a adsorção somente em uma amostra de anel de vidro para cada tubo, ao passo que com o frasco de polietileno foi possível a determinação simultânea em seis amostras de anéis de vidro.

No caso da adsorção em lâminas de vidro pa

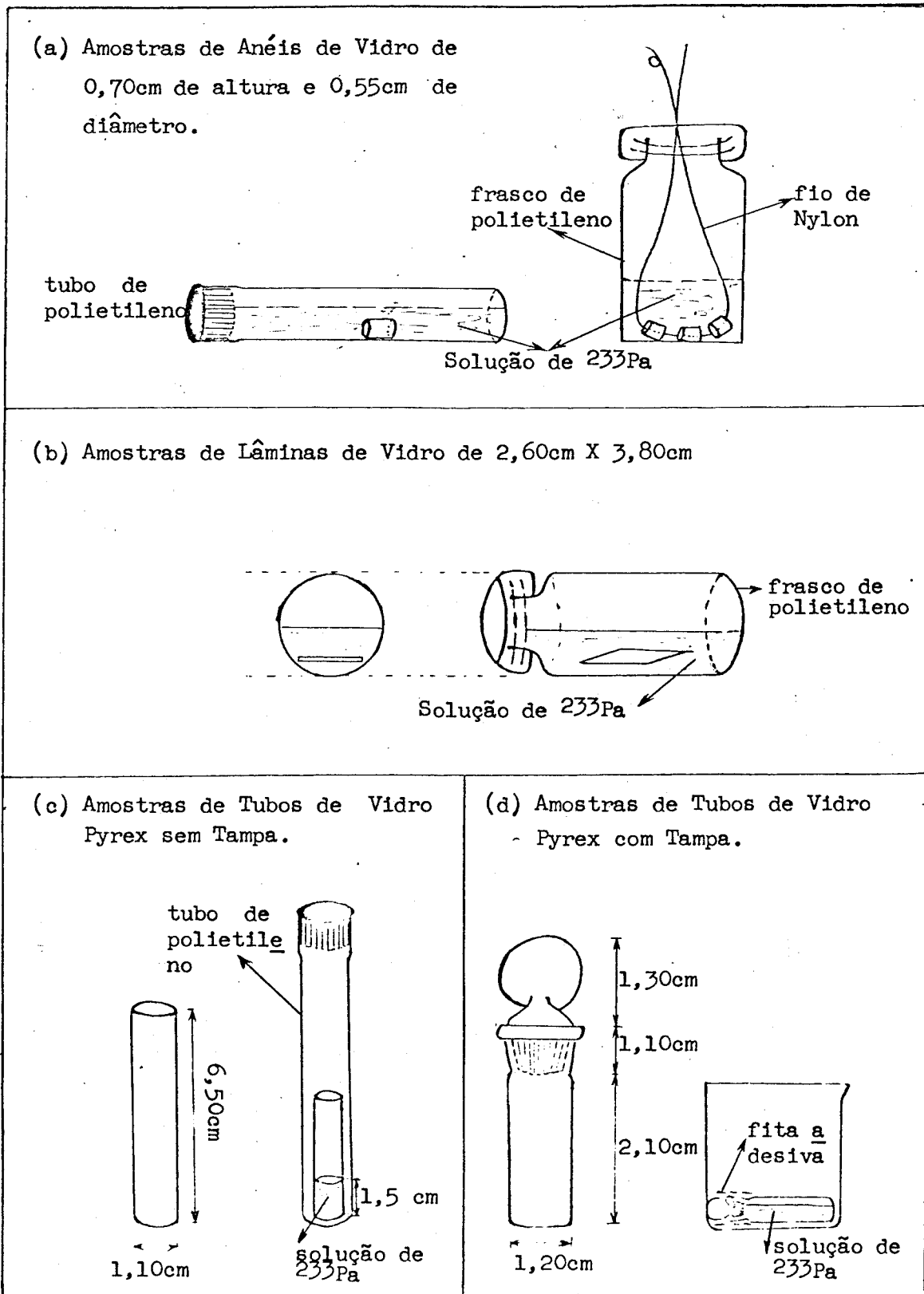


Figura III.2: Esquema dos Arranjos Experimentais Elaborados para o Estudo da Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , para Diferentes Tipos de Amostras de Vidro.

ra microscópio (Figura III.2.b), utilizou-se lâminas de 2,6 cm x 3,8 cm em vez de 1,0 cm x 1,0 cm como tem sido apresentado por alguns autores<sup>(14)</sup>, devido a dificuldade encontrada em manter essas lâminas pequenas suspensas na solução, isto é, as lâminas menores apresentam problemas de aderência nas paredes dos frascos auxiliares.

No caso dos tubos de vidro Pyrex com tampa (Figura III.2.d) ou sem tampa (Figura III.2.c), não foi necessário usar frascos auxiliares para colocar as amostras de vidro em contacto com a solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ , porque 1,0 ml da solução traçadora foi introduzida diretamente em cada tubo de vidro.

Cada tipo de arranjo elaborado apresentou as suas vantagens e desvantagens, sendo que os tubos de vidro Pyrex sem tampa apresentaram um saldo maior de vantagens. As vantagens do uso de tubos de vidro Pyrex sem tampa incluem:

Vantagem nº 1: Não requer o uso de frascos auxiliares para a solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ . A adsorção no próprio frasco mostrou ser não uniforme para frascos de polietileno, frascos parafinados, e tubos de polietileno, conforme resultados apresentados na Tabela III.1.

Como provável causa da não reprodutibilidade de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nesses frascos auxiliares, pode-se citar as diferentes rugosidades da superfície interna dos frascos.

No caso dos tubos de polietileno, verificou-se que numa série de treze determinações, a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nesses tubos de polietileno não era uniforme, sendo que essa não uniformidade não era devida a alterações no valor do pH da solução tra

Tabela III.1 - Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em Vários Tipos de Materiais

Porcentagem de Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ no Frasco					
Tubo de Contagem pH = 2,0 2,0 h de agitação		Frasco de Polietileno pH=2,7 - [NaCl]=1,0M 2,0 h de agitação		Frasco Parafinado pH=2,7 - [NaCl]=1,0M 2,5 h de agitação	
		Horizontal	Vertical	1. <sup>a</sup> série	2. <sup>a</sup> série
0,0	26,8	15,25	11,4	22,39	20,0
12,4	25,4	16,63	8,4	13,75	32,7
14,2	26,7	19,13	7,9	20,40	45,7
14,8	27,2	12,66	0,0	21,63	24,4
13,9	32,8		8,4		
19,4	41,2		10,8		
18,6					
$\bar{x}^*$	21,0 <sup>****</sup>	15,92	6,7	19,47	30,7
$s^{**}$	10,4	2,7	3,9	3,95	11,3
$d^{***}$ (%)	49,4	16,9	58,2	20,2	36,8

\*  $\bar{x}$  = valor médio da porcentagem de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no frasco.

\*\* s = desvio padrão.

\*\*\* d = desvio padrão relativo.

\*\*\*\* Foi feito o cálculo da média nesse conjunto de experimentos, embora exista uma grande variação dos valores individuais, a fim de poder ser aplicado o teste estatístico do  $r_{\text{máximo}}$  e  $r_{\text{mínimo}}$  (4,17).

çadora, porque o pH foi medido, antes e após a adsorção, e verificou-se que este permanecia inalterado.

Segundo o critério estatístico de  $r_{\text{máximo}}$  e  $r_{\text{mínimo}}$  (4, 17), os resultados da série obtidos para o tubo de polietileno podem ser considerados homogêneos para um nível de significância de 5%, entretanto, verifica-se que esta uniformidade deve-se a uma grande flutuação em torno do valor médio.

Em outras palavras, o critério  $r_{\text{máximo}}$  e  $r_{\text{mínimo}}$ , exclui medidas que não apresentam uma flutuação uniforme dentro de uma série de medidas, sendo que esta flutuação tanto pode ser pequena ou grande.

Concluindo, apesar da adsorção no tubo de polietileno apresentar-se uniforme dentro de um nível de significância de 5%, não se pode utilizar o valor médio do grau de adsorção para cálculo da porcentagem de adsorção na superfície do material em estudo (vidro) aplicando a fórmula III.3, porque a flutuação desse valor médio é muito grande (aproximadamente da mesma ordem de grandeza da porcentagem de adsorção ocorrida no vidro).

Vantagem nº 2: Outra vantagem de usar os tubos de vidro Pyrex sem tampa é que os tubos não apresentam extremidades não polidas expostas à solução traçadora, como acontece com os anéis de vidro e lâminas de vidro. Foi constatada uma adsorção significativamente maior nas bordas não polidas, por meio de autoradiografias de lâminas de vidro.

Para a obtenção de autoradiografias, os fil-

mes para raios X foram espostos às amostras de lâminas de vidro, de 26 mm x 19 mm, previamente submetidas à adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , intercalando uma folha de papel branco entre o filme e a amostra radioativa. A seguir, decorrido um determinado tempo de exposição, previamente escolhido, esses filmes de raios X foram revelados.

As soluções reveladora e fixadora foram preparadas de acordo com as especificações fornecidas pelo fornecedor (KODAK), e como solução interruptora foi utilizada uma solução diluída de ácido acético (5,0 ml de ácido acético concentrado para um litro de água). A solução interruptora é utilizada para interromper a revelação pela neutralização da solução reveladora e também é usada para proteger a acidez da solução fixadora, evitando que ela perca suas propriedades em pouco tempo.

As autoradiografias de duas lâminas de vidro estão ilustradas na Figura III.3. Nessas autoradiografias, a extremidade da lâmina que aparece menos enegrecida comparativamente às demais extremidades, corresponde ao lado da lâmina que sofreu o corte após a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ . As lâminas de 26 mm x 19 mm que foram expostas aos filmes para raios X, foram obtidas, cortando-se as lâminas de 26 mm x 38 mm, que foram submetidas à adsorção.

Vantagem nº 3: Os tubos de vidro Pyrex sem tampa não apresentam superfícies esmerilhadas como os tubos de vidro Pyrex, com tampa, que apresentam uma adsorção significativa na parte esmerilhada da tampa.



Figura III.3.A

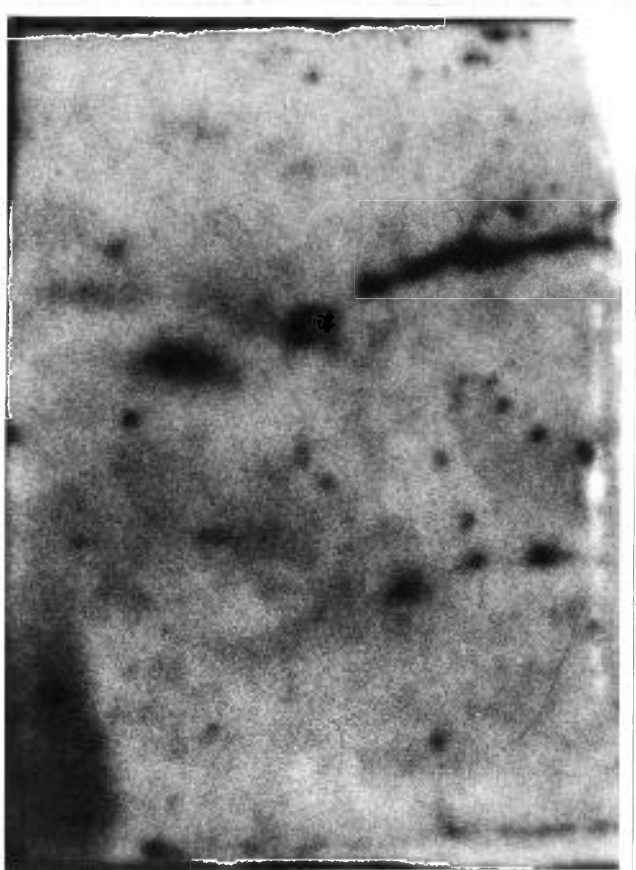


Figura III.3.B

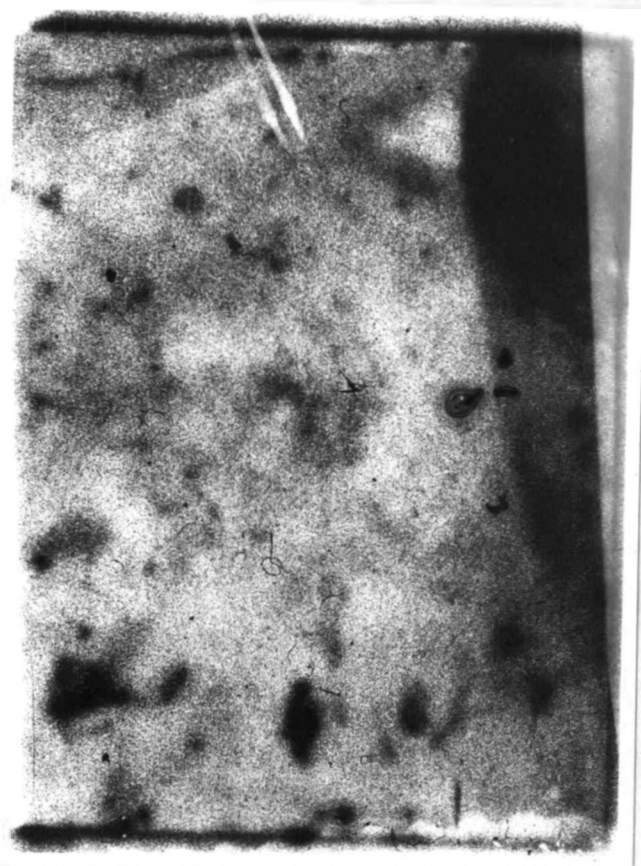


Figura III.3: Autoradiografias de Lâminas de Vidro Submetidas à Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ .  
Lâminas de 26mm x 19mm e com uma atividade de aproximadamente 6000  
cpm/cm<sup>2</sup>. Tempo de exposição: 24,0 horas.

Os valores da porcentagem de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  por unidade de área,  $A_1$ , apresentados na Tabela III.2, mostram-se relativamente reprodutíveis, tanto para os tubos de vidro Pyrex com tampa, quanto para os tubos de vidro Pyrex sem tampa. Apesar disso, escolheu-se tubos de vidro sem tampa porque foi observado, que cerca de 10% do  $^{233}\text{Pa}$  presente na solução traçadora, eram adsorvidos em cada  $\text{cm}^2$  da área esmerilhada da tampa.

Tabela III.2: - Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em Tubos de Vidro Pyrex, Com e Sem Tampa. Condições Experimentais: Solução traçadora de pH = 3,0; eletrólito suporte NaCl = 1,0 M; temperatura = 25 °C e 2,0 horas de tempo de contacto.

Porcentagem de Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ por $\text{cm}^2$ ( $A_1$ )		
	Tubos de Vidro Pyrex sem Tampa (sem agitação).	Tubos de Vidro Pyrex com Tampa (com agitação).
	6,45	5,49
	4,96	5,21
	6,63	5,51
	5,57	5,03
	6,60	4,75
	5,56	5,09
$\bar{x}$	5,96	5,18
s	0,69	0,29
d(%)	11,6	5,6

Vantagem nº 4: Os tubos de vidro Pyrex sem tampa não apresentam o problema de aderência às paredes dos frascos auxiliares, como poderia ocorrer com as lâminas de vidro.

Na Tabela III.3 estão os resultados da adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em lâminas de vidro para diferentes tipos de arranjo experimental. Nesta Tabela são apresentados, para cada tipo de arranjo experimental, dois resultados de porcentagem de adsorção por unidade de área,  $A_1$  e  $A_2$ , calculados usando, respectivamente, as fórmulas III.2 e III.3. Para o cálculo de  $A_2$ , utilizou-se como porcentagem de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nos frascos de polietileno, na posição horizontal, 12,6%, e na posição vertical, 11,8%, que foram determinadas experimentalmente.

A diferença entre os valores obtidos de  $A_1$  e  $A_2$  está na não determinação exata do  $A_2$ , devido a não reprodutibilidade de adsorção nos frascos auxiliares utilizados para conter a solução traçadora.

A comparação dos resultados de adsorção para diferentes tipos de arranjo experimental, mostra que o efeito da aderência influi sobre os resultados de adsorção. As lâminas de vidro que ficaram suspensas na solução de  $^{233}\text{Pa}$  mostraram maior adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , visto que estavam menos sujeitas aos efeitos da aderência às paredes dos frascos auxiliares de polietileno. As lâminas de vidro não suspensas que foram agitadas em frascos na posição horizontal, mostraram uma adsorção ligeiramente maior que as lâminas não suspensas agitadas em frascos na posição vertical. Este comportamento é justificado se levarmos em conta que as lâminas em frascos na posição horizontal estão menos sujeitas aos efeitos

de aderência, visto que as paredes dos frascos de polietileno apresentam uma certa concavidade que diminui os efeitos da aderência das lâminas nas paredes dos frascos.

Tabela III.3 - Influência da Aderência das Lâminas de Vidro de 1,0 cm x 1,0 cm na Superfície dos Frascos de Polietileno.

Arranjo Experimental da Amostra de Vidro	Valor Médio de Duas Determinações	
	A <sub>1</sub> (%/cm <sup>2</sup> )	A <sub>2</sub> (%/cm <sup>2</sup> )
Lâmina de vidro suspensa com um fio de Nylon e o frasco de polietileno na posição vertical.	1,83	1,18
Lâmina de vidro não suspensa com frasco de polietileno na posição horizontal (vide Figura III.2.b).	1,83	0,76
Lâmina de vidro não suspensa com o frasco de polietileno na posição vertical.	0,61	0,53

Condições Experimentais:

Solução traçadora de <sup>233</sup>Pa: pH = 3,0; eletrólito suporte = NaCl 1,0 M.

Temperatura de adsorção: 25 °C.

Tempo de contacto: 2,0 horas com agitação.

Vantagem nº 5: Uma outra vantagem do uso de tubos de vidro Pyrex sem tampa é que a determinação da fração de  $^{233}\text{Pa}$  adsorvido no vidro pode ser feita diretamente pela contagem do tubo de vidro e, portanto, não está sujeita a erros de pipetagem da solução traçadora, antes e depois da adsorção.

Como desvantagem do uso de tubos de vidro Pyrex sem tampa pode-se citar:

- (a) O impedimento do uso da agitação pode requerer um tempo muito longo para atingir a saturação na adsorção, visto que uma das etapas do processo de adsorção que envolve a locomoção do protactínio do seio da solução até a superfície do vidro, dá-se somente por difusão. Sendo assim, os resultados de adsorção também podem estar mais sujeitos aos efeitos da variação da temperatura.
- (b) Dificuldades na obtenção de autoradiografias.

#### III.4.2 - VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE NA ADSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ NO VIDRO

##### PYREX

Para verificar se o tipo de material de vidro e os procedimentos experimentais adotados eram adequados ao estudo da adsorção, foi estudada a reprodutibilidade na adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em anéis de vidro, lâminas de vidro e em tubos de vidro Pyrex (com tampa e sem tampa), concluindo-se que os resultados de adsorção em tubos de vidro Pyrex sem tampa eram os mais reprodutíveis, com aproximadamente 3,1% de desvio padrão relativo, conforme pode ser constatado na Tabela III.4.

Tabela III.4 - Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na Superfície de Vários Tipos de Material de Vidro.

Porcentagem de Adsorção de $^{233}\text{Pa}$ por Unidade de Área Superficial ( $\%/ \text{cm}^2$ )				
	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_1$
	Anéis de Vidro	Lâmina de Vidro	Tubos sem Tampa	Tubos com Tampa
	pH=1,3; 17°C sem NaCl; 2h com agitação	pH=3,0; 25°C [NaCl] = 1,0 M 2h com agitação	pH=3,0; 28°C [NaCl] = 1,0 M 5h sem agitação	pH = 3,0; 25°C [NaCl] = 1,0 M 2h com agitação
	2,44	1,06	5,07	5,49
	3,32	0,42	5,24	5,21
	3,53	0,39	5,29	5,51
	3,84	0,84	4,95	5,03
	2,37	0,88	5,40	4,75
	2,90			5,09
$\bar{x}$	3,07	0,72	5,20	5,18
s	0,60	0,30	0,16	0,29
d(%)	19,6	41,7	3,1	5,6

### III.4.3. VERIFICAÇÃO DA UNIFORMIDADE DE ADSORÇÃO SUPERFICIAL

Este ensaio foi efetuado para verificar se o  $^{233}\text{Pa}$  era uniformemente adsorvido na superfície do material de vidro. Conforme as autoradiografias apresentadas nas Figuras III.3.A e III.3.B, pode ser constatado que a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície das lâminas de vidro não é uniforme, mostrando a presença de manchas e linhas.

A adsorção superficial sob forma de linha que é observada na autoradiografia da Figura III.3.A, não corresponde, necessariamente à existência de estrias e riscos na superfície da lâmina de vidro.

A presença de estria ou de risco na superfície das lâminas de vidro foi examinada no microscópio, usando um aumento de 1000 vezes.

### III.4.4. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DA ADSORÇÃO

O estudo da adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície do vidro Pyrex, variando-se os tempos de contacto foi efetuado para determinar o tempo necessário para atingir a saturação da adsorção na superfície do vidro Pyrex.

Os resultados deste experimento usando amostras de anéis de vidro e tubos de vidro Pyrex sem tampa, estão ilustrados na Figura III.4.A e na Figura III.4.B, respectivamente.

Verificou-se que são suficientes cerca de duas horas de contacto para que seja atingida a saturação para a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nas amostras de vidro em forma de anéis, onde foi usada a agitação. Os tubos de vidro Pyrex sem tampa requerem um tempo bem maior de cerca de 17 horas para vários valores de pH estudados, visto que não foi utilizada a agitação.

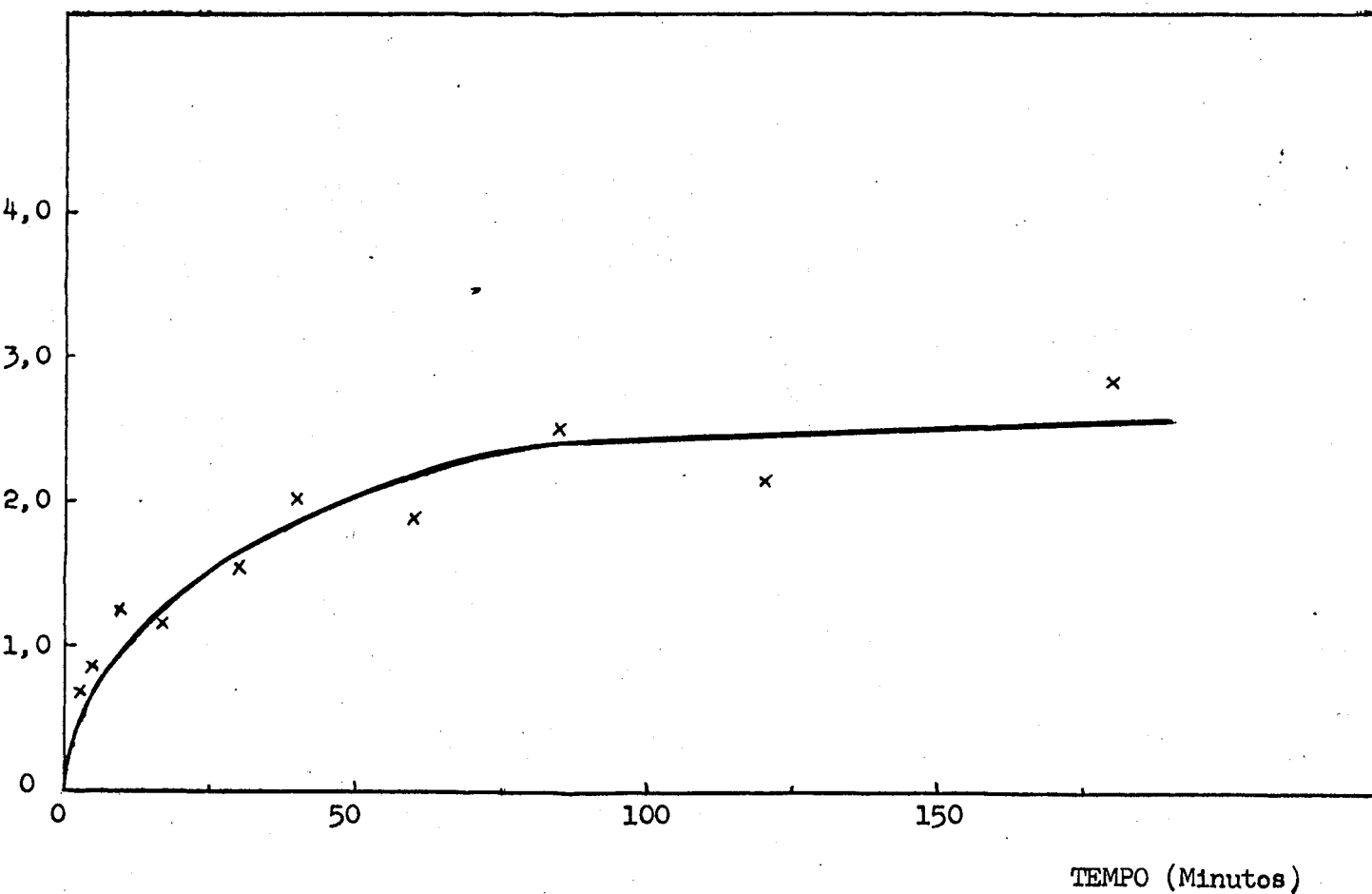


Figura III.4.A:  $^{233}\text{Pa}$  Adsorvido em Anéis de Vidro Pyrex em Função do Tempo de Contacto.  
Temperatura: 20 °C; pH: 2,0; Frasco auxiliar: tubos de polietileno;  
Adsorção com agitação.



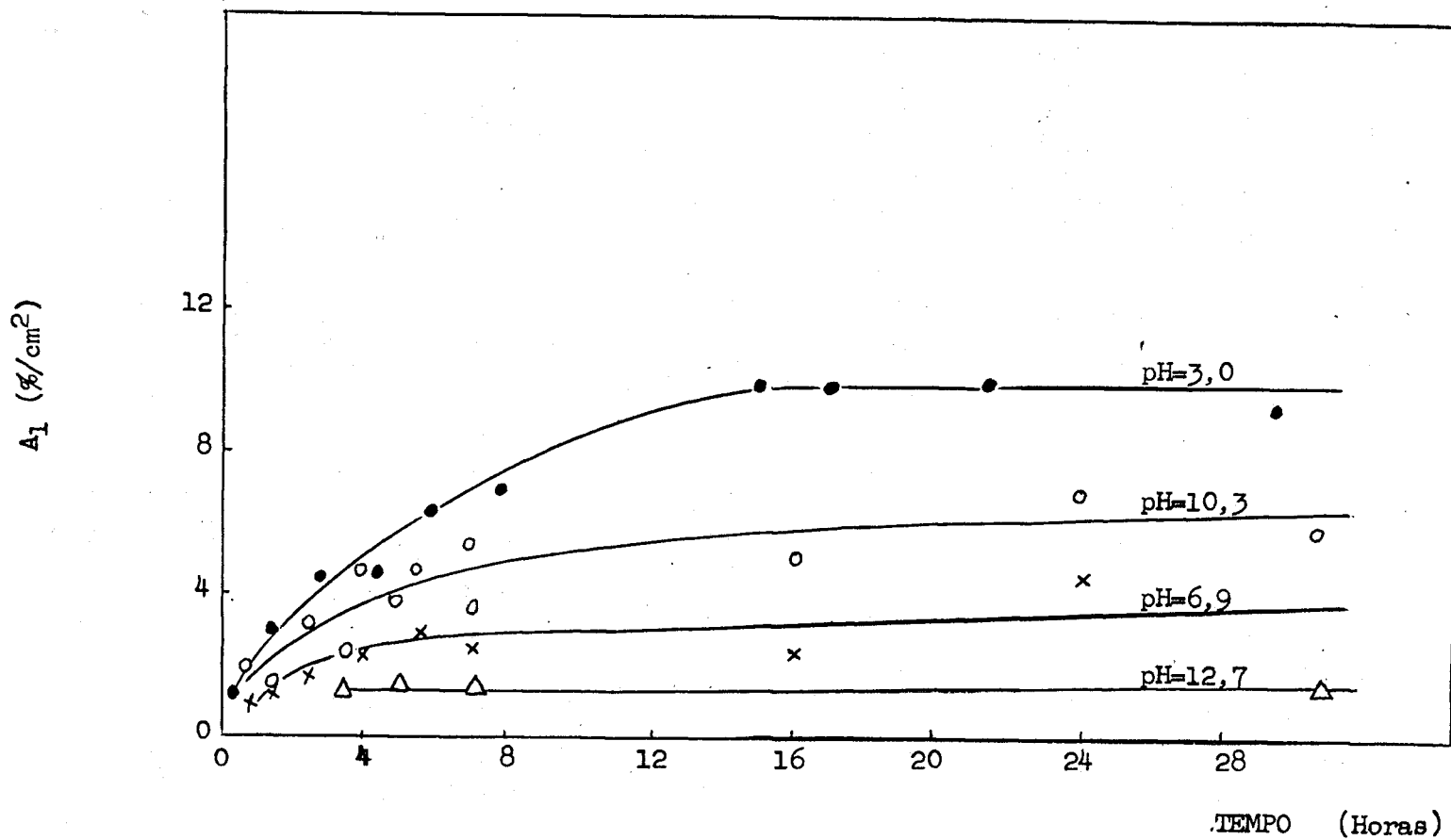


Figura III.4.B:  $^{233}\text{Pa}$  Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex sem Tampa em Função de Tempo de Contacto. Temperatura: 23 °C; Eletrólito suporte: NaCl 1,0 M; Adsorção sem agitação.

III.4.5. - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOBRE A ADSORÇÃO

Determinou-se a fração do  $^{233}\text{Pa}$  adsorvido nas paredes dos tubos de vidro Pyrex sem tampa, para tres temperaturas diferentes de aproximadamente  $7^{\circ}\text{C}$ ,  $22^{\circ}\text{C}$  e  $36^{\circ}\text{C}$ . As diferentes temperaturas foram obtidas, mantendo-se as amostras de vidro na geladeira ( $5,5 - 7^{\circ}\text{C}$ ), na sala de ar condicionado ( $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) e em banho de água aquecida ( $34-37^{\circ}\text{C}$ ).

Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura III.5.

Foi constatado que a adsorção nas paredes dos tubos de vidro Pyrex aumenta com a elevação da temperatura. Todos os experimentos posteriores de adsorção foram realizados à temperatura de  $22^{\circ}\text{C}$ .

III.4.6. - INFLUÊNCIA DO TIPO DE TRATAMENTO DE ÁGUA, TEMPO DE ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO TRAÇADORA E TIPO DE PRÉ-TRATAMENTO DO VIDRO SOBRE A ADSORÇÃO

A condição experimental usada para este estudo foi a seguinte: emprego de solução clorídrica de  $^{233}\text{Pa}$  recém-preparada (um dia de envelhecimento) e de tubos novos de vidro Pyrex sem tampa pré-tratados com detergente, seguido de água, acetona, água, solução de HCl 4,0M e finalmente com água destilada. Para o estudo da influência de um determinado fator, variou-se este fator, mantendo-se os demais fatores nas mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos estão na Tabela III.5.

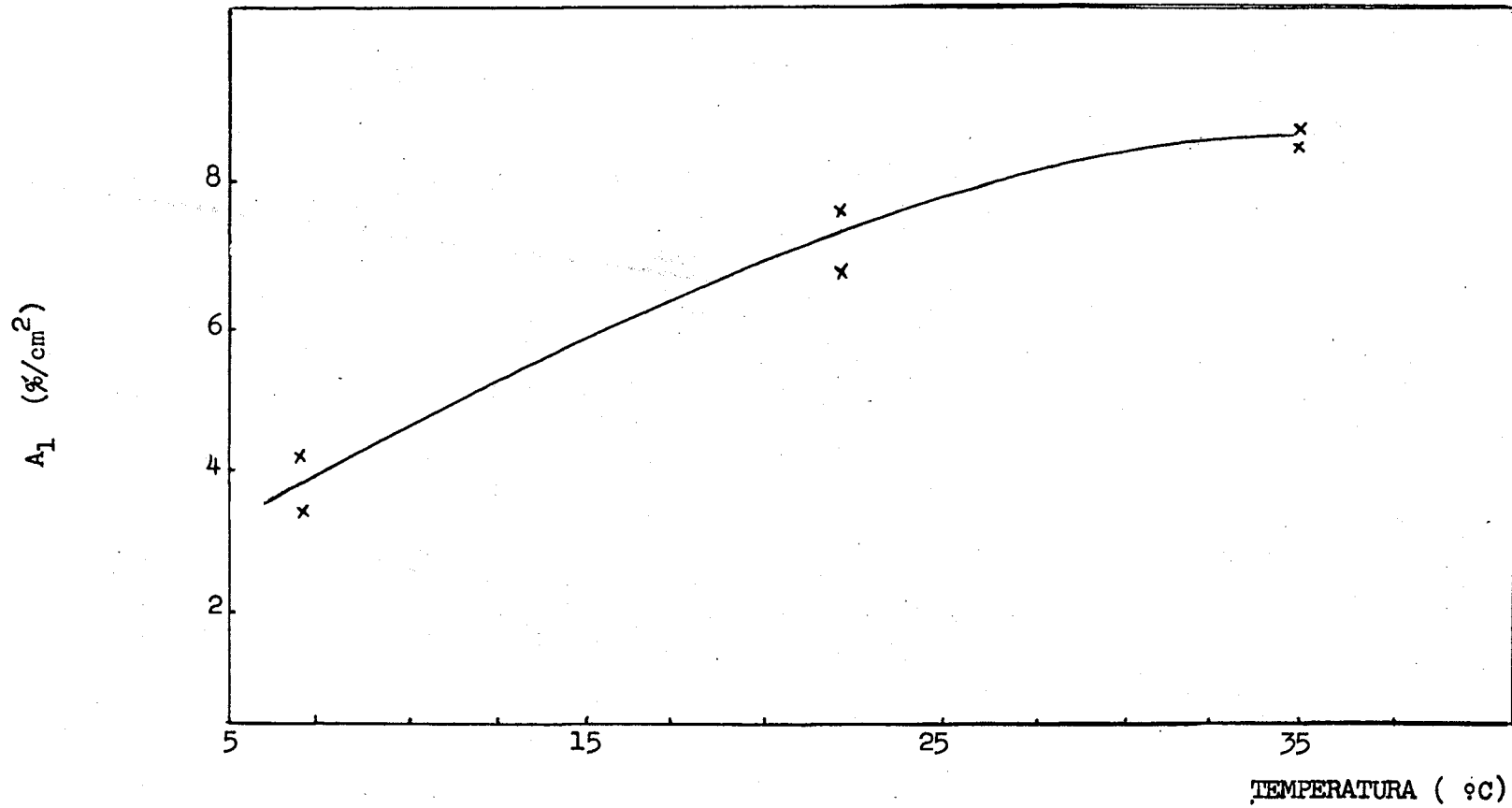


Figura III.5: <sup>233</sup>Pa Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex sem Tampa em Função da Temperatura. pH: 3,0; Tempo de adsorção: 7,0 horas; Eletrólito suporte NaCl 1,0 M.

Tabela III.5. - Influência dos Fatores Tipo de Tratamento de Água, Tempo de Envelhecimento da Solução de  $^{233}\text{Pa}$  e Tipo de Pré-tratamento do Vidro sobre a Adsorção.

Fator Estudado	Condição Experimental Variada	$A_1^*$ (%/cm <sup>2</sup> )
Tipo de Tratamento de Água.	Água destilada.	10,09
	Água desionizada estocada por aproximadamente dois meses.	10,53
Tempo de Envelhecimento da Solução de $^{233}\text{Pa}$ .	Envelhecimento de um dia.	10,09
	Envelhecimento de dois meses.	8,72
	Envelhecimento de sete meses.	2,40
Pré-tratamento do vidro.	Vidro pré-tratado de maneira X**, manualmente	10,09
	Vidro pré-tratado de maneira X, na lavadora ultrasônica.	5,61
	Vidro pré-tratado de maneira X, com posterior tratamento com solução alcalina (NaOH, pH=10,3 por 17 horas).	9,91

\* = indica valor médio de duas determinações.

\*\* = pré-tratamento X refere-se a um tratamento de limpeza efetuado com detergente, seguido de água, acetona, água, solução de HCl 4,0M, e finalmente com água destilada.

#### Condições Experimentais:

Material adsorvente: Tubos de vidro Pyrex sem tampa.

Tempo de contacto: 17 horas sem agitação.

Solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ : pH=2,6; eletrólito suporte= NaCl 1,0 M.

Temperatura:  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

O tipo de tratamento de água que foi utilizada no preparo da solução traçadora, de  $^{233}\text{Pa}$  mostrou não influir na adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície de vidro. Pelo menos não foi verificada nenhuma diferença significativa nos resultados de adsorção obtidos na Tabela III.5, com a água destilada e com a água desionizada estocada por dois meses em frascos de vidro.

A adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no vidro Pyrex diminuiu com o tempo de envelhecimento da solução de  $^{233}\text{Pa}$  em HCl 8,0 M, reduzindo-se a cerca de 20% da adsorção da solução recém-preparada, após aproximadamente sete meses de envelhecimento.

Quanto ao tipo de pré-tratamento da superfície do material adsorvente, os tubos de vidro Pyrex pré-tratados da maneira descrita no primeiro parágrafo deste Item III.4.6, e submetidos a um tratamento posterior com solução alcalina de pH igual a 10,3 por 17 horas, não apresentaram diferenças significativas nos resultados de adsorção. Entretanto, quando se usa a lavadora ultrasônica para efetuar o pré-tratamento descrito no primeiro parágrafo, obtêm-se resultados de adsorção significativamente baixos.

### III.5. - RESULTADOS OBTIDOS

#### III.5.1. - ESTUDO DA ADSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ NO VIDRO PYREX EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO TRAÇADORA

Uma vez realizados os experimentos preliminares que permitiram estabelecer as condições gerais para o estudo de adsor-

ção, este estudo foi realizado para as amostras de vidro na forma de tubos de vidro Pyrex sem tampa. Trabalhou-se em meio clorídrico, com uma concentração de eletrólito suporte 1,0 M em NaCl, e nas condições experimentais estabelecidas nos ensaios preliminares, que são:

- Temperatura:  $22 \pm 1$  °C.
- Tempo de contacto de 17 horas, sem agitação.
- Atividade da solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  da ordem de 40000 cpm/ml.
- Solução de  $^{233}\text{Pa}$  preparada com água recém-destilada e com um tempo de envelhecimento da solução de  $^{233}\text{Pa}$ , livre de carregador, de no máximo um mes.
- Tubos novos de vidro Pyrex pré-tratados com detergente, acetona, solução de HCl 4,0 M e água destilada.

Obteve-se a curva de adsorção em função do pH da solução de  $^{233}\text{Pa}$  ilustrada na Figura III.6.A, para o material adsorvente tubo de vidro Pyrex sem tampa.

Para a confirmação do comportamento de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na superfície de vidro Pyrex, também foram obtidas as curvas de adsorção em função do pH da solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  em amostra de vidro na forma de anéis e lâminas que estão ilustradas, respectivamente nas Figuras III.6.B e III.6.C.

Obtiveram-se curvas de adsorção semelhantes para os tres tipos de amostras de vidro, onde se destacam dois picos de adsorção máxima: um na região de pH ácido (pH aproximadamente 2,5 a 3,0), e outro na região de pH alcalino (pH aproximadamente 9,0 a 10,0).

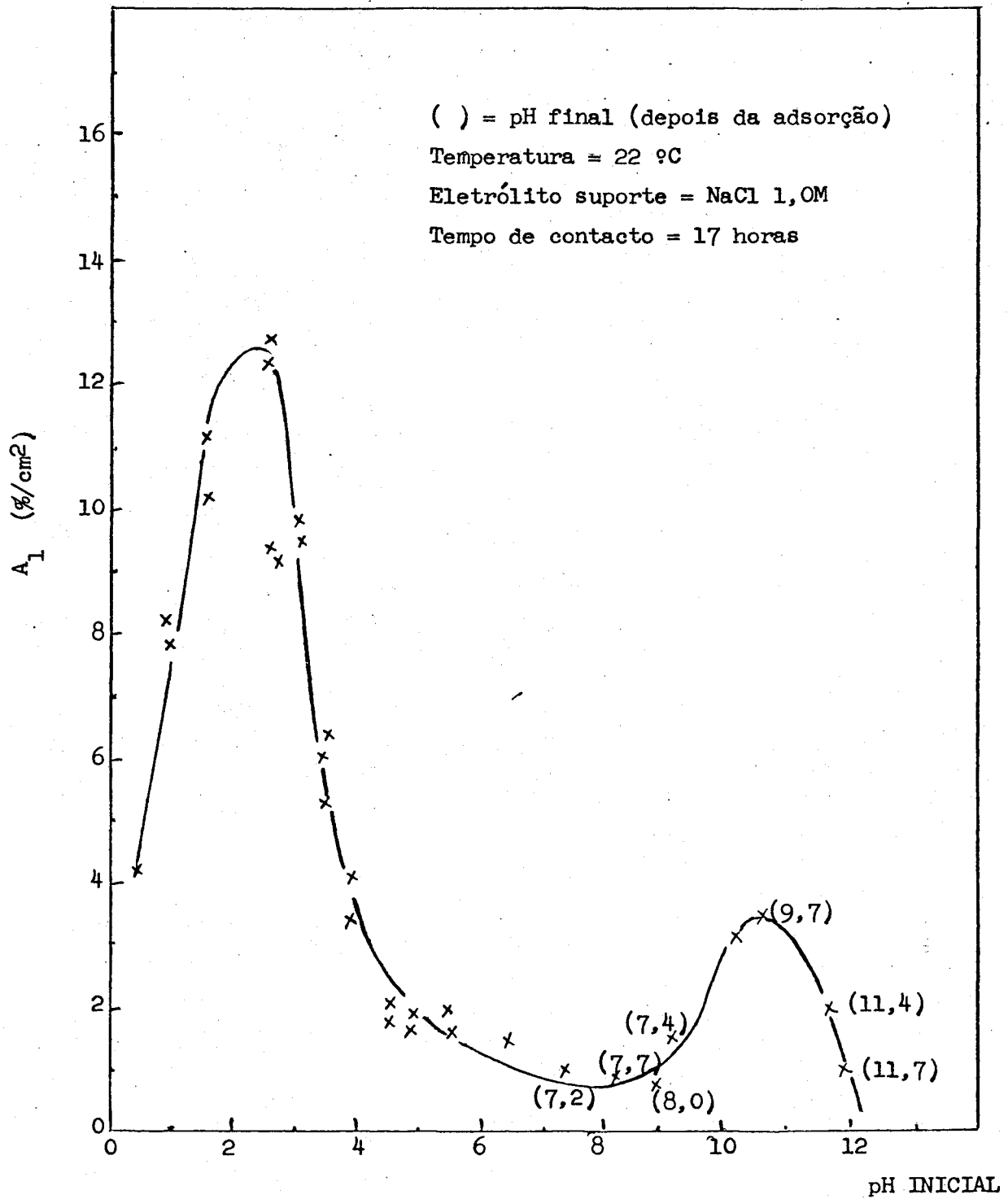


Figura III.6.A: Curva de Adorção de 233Pa em Tubos de Vidro Pyrex, sem Tampa, em Função do pH da Solução.



Figura III.6.B: Curva de Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em Anéis de Vidro Pyrex em Função do pH da Solução. Temperatura: 25°C; Tempo de contacto: 2 horas com agitação.



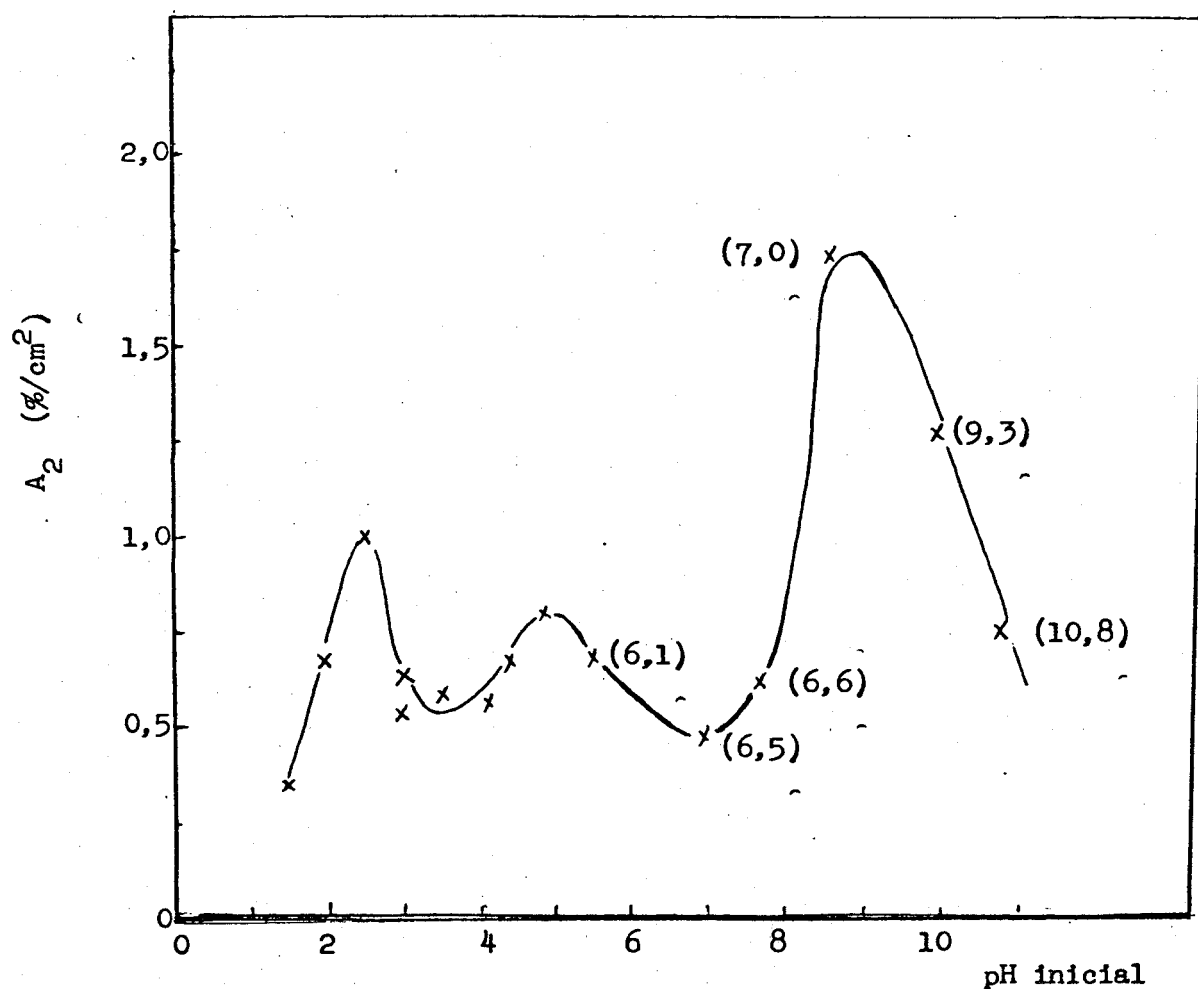


Figura III.6.C: Curva de Adorção de  $^{233}\text{Pa}$  em Lâminas de Vidro em Função do pH da Solução. Temperatura: 25°C; Eletrólito suporte: NaCl 1,0M; Tempo de contacto: 2 horas com agitação.

III.5.1.1. - VARIAÇÃO DO VALOR DO pH ALCALINO DAS SOLUÇÕES COM O TEMPO

Ao se medir os valores de pH alcalino (pH=6,0 a 11,0) das soluções traçadoras de  $^{233}\text{Pa}$ , antes e depois da adsorção, verificou-se que estes valores de pH, além de serem de difícil estabilização, apresentavam um decréscimo apreciável com o tempo.

Investigando-se a variação dos valores de pH alcalinos das soluções com o tempo, constatou-se que, independentemente da adsorção ocorrida, existe uma variação do valor do pH alcalino da solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  com o tempo, conforme resultados apresentados na Figura III.7.A. Por outro lado, constatou-se que essa variação do valor de pH alcalino com o tempo não é um comportamento exclusivo das soluções de  $^{233}\text{Pa}$ , mas é um comportamento das soluções alcalinas em geral, como pode ser observado na Figura III.7.B, onde está ilustrada a variação de pH alcalino de uma solução sem protactínio.

Como prováveis causas da variação do valor de pH alcalino, pode-se citar a absorção de dióxido de carbono do ar atmosférico pelas soluções alcalinas e, em menor proporção, também pode-se citar a eventual liberação de íons metálicos das paredes dos recipientes empregados.

III.5.1.2. - VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO DE "TRACE COLLOIDS" ( \* )

Segundo trabalho encontrado na literatura <sup>(20)</sup>, o segundo pico de adsorção máxima observado na curva de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$

---

( \* ) — A denominação "trace colloids", envolvendo os conceitos de radiocolóide e de pseudoradiocolóide é dada por Benes e Majer <sup>(6)</sup>.

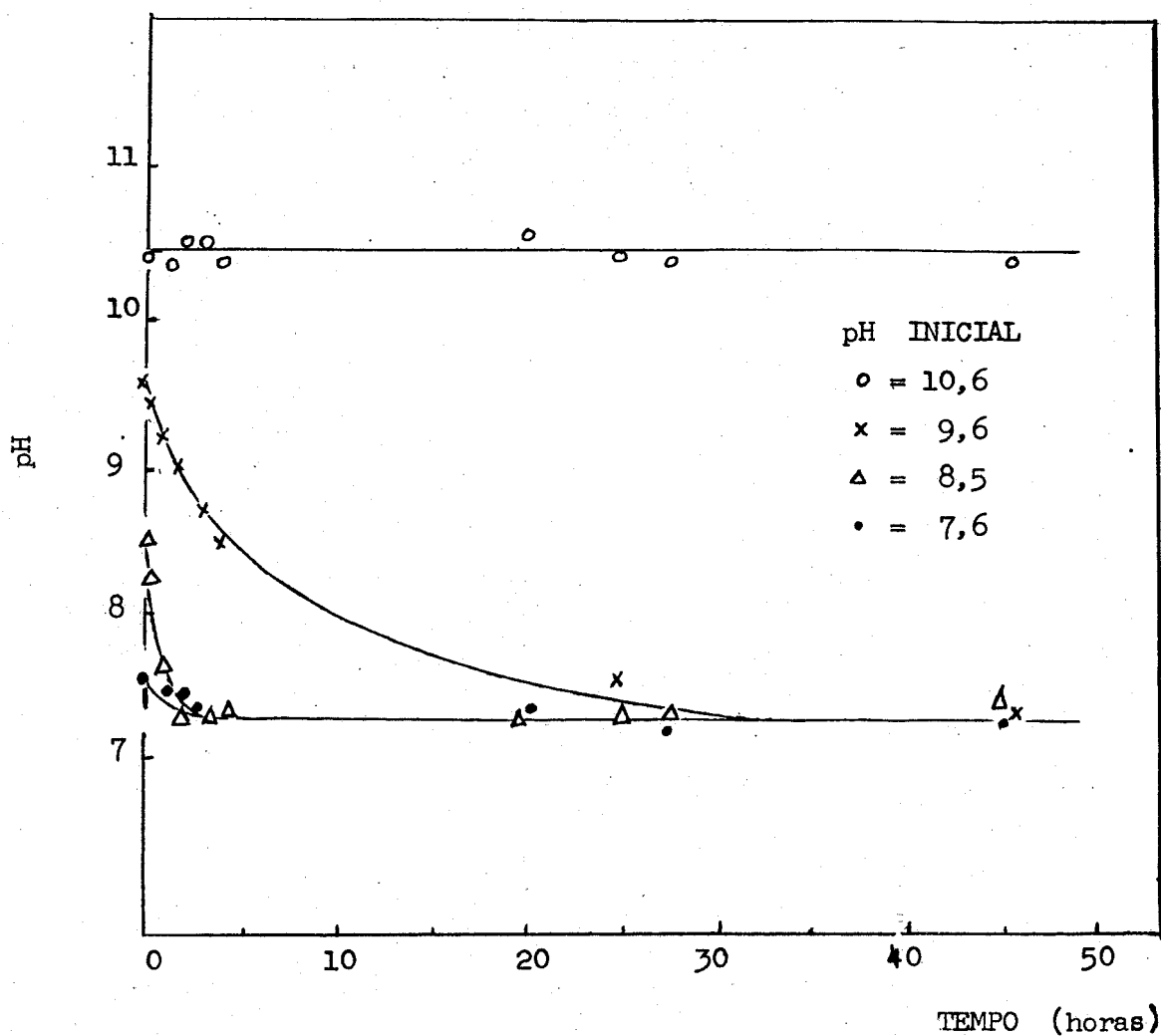


Figura III.7.A: Variação do Valor de pH da Solução de  $^{233}\text{Pa}$  em Função do Tempo. Temperatura: 25°C; Eletrólito suporte: NaCl 1,0 M.

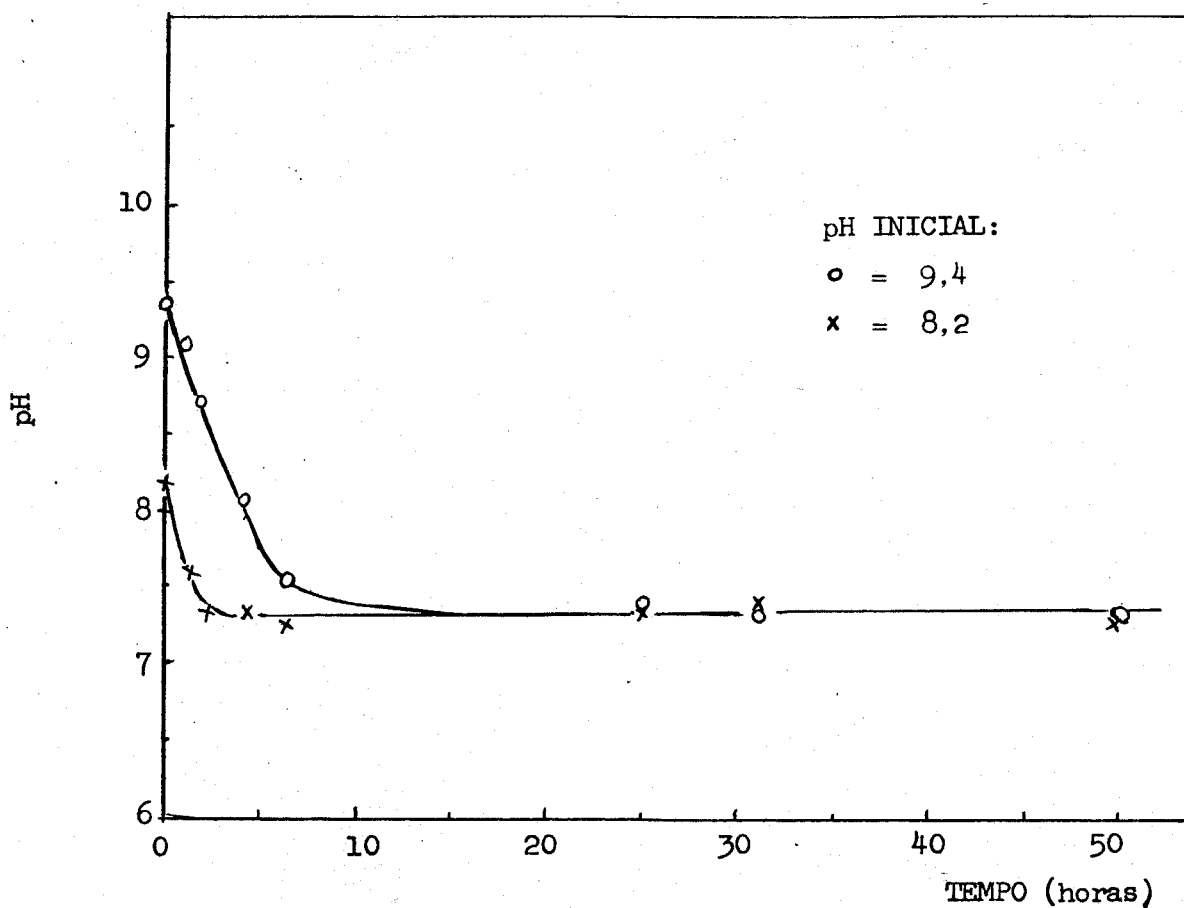


Figura III.7.B: Variação do Valor do pH da solução de NaCl em Função do Tempo. Temperatura: 25°C; Concentração da Solução de NaCl: 1,0M.

no vidro em função do pH da solução traçadora, é atribuído à adsorção de espécies pseudoradiocoloidais positivamente carregadas de protactínio. A verificação da formação desses "trace colloids" (pseudoradiocolóides ou radiocolóides) foi efetuada pela técnica da centrifugação e pela técnica da diálise.

#### III.5.1.2.a - CENTRIFUGAÇÃO

Na técnica da centrifugação, foram pipetados 5,0 ml de solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ , envelhecida por 15,0 horas, em tubos de centrífugas de vidro Pyrex, efetuando a centrifugação por uma hora a uma revolução de aproximadamente 3150 rpm. Efetuando a contagem de alíquotas de 1,0 ml da solução, do topo ( $C_{\text{topo}}$ ) e da base ( $C_{\text{base}}$ ) do tubo, o cálculo da relação  $R$  entre essas contagens conduziu aos resultados apresentados na Tabela III.6.

A relação  $R$  entre as contagens de alíquotas de 1,0 ml da solução de  $^{233}\text{Pa}$ , no topo e na base do tubo de centrífuga, foi calculada pela seguinte equação:

$$R = \frac{C_{\text{topo}}}{C_{\text{base}}} \quad (\text{III.4})$$

Pela equação III.4, pode-se afirmar que quando a relação  $R$  for igual ao valor unitário, a contagem no topo do tubo é igual à contagem na base do tubo, mostrando que não existe perda de atividade por centrifugação e, portanto, não há formação de espécies coloidais de protactínio.

A diferença entre as contagens de alíquotas de

Tabela III.6 — Razão R entre as contagens de alíquotas de um ml da solução de  $^{233}\text{Pa}$  no topo e na base do tubo centrífuga.

pH INICIAL	$R = \frac{C_{\text{topo}}}{C_{\text{base}}}$	RESULTADO
1,7	0,961	-(*)
2,5	0,901	-
2,6	0,909	-
3,6	0,953	-
3,9	0,926	-
5,3	0,813	+(**)
5,8	0,690	+
6,1	0,649	+

\* ( - ) = indica ausência de espécies coloidais.

\*\* ( + ) = indica presença de espécies coloidais.

Condições Experimentais:

Solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ : { Eletrólito suporte NaCl 0,20M.  
Tempo de repouso: 17 horas no próprio tubo de centrífuga.

Centrifugação: { Tempo: uma hora com um intervalo de 30 minutos entre a primeira meia hora e segunda meia hora do tempo total de centrifugação.

Revolução: 3150 rpm.

Tubos de centrífuga, de vidro Pyrex.

soluções de protactínio na base e no topo do tubo de centrifuga, reflete diretamente a perda de atividade por centrifugação, isto é, a contagem observada na base do tubo será maior que no topo do tubo por causa da maior concentração de protactínio resultante da sedimentação desse elemento na forma coloidal, pela ação da centrifugação.

Portanto, nos resultados de centrifugação da solução de protactínio, pode ser constatada a formação apreciável de "trace colloids" de protactínio a partir de pH aproximadamente 5,0.

#### III.5.1.2.b - DIÁLISE

Na técnica da diálise foram pipetados cerca de 10 ml da solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$  envelhecidos durante 17 horas, para um saquinho de celofane incolor. Este saquinho foi imerso dentro de 20 ml de solução salina que apresenta a mesma composição da solução interna, com exceção da presença do traçador. O tempo de diálise foi de 24 horas. Contando-se alíquotas de 1,0 ml da solução interna e externa, após a diálise, conduziu aos resultados apresentados na Tabela III.7, que mostra a formação apreciável de "trace colloids" de protactínio, a partir de pH aproximadamente 5,0.

Foi verificado que alguns tipos de papel vendido como "celofane" não atuam como membranas semipermeáveis, isto é, encontrou-se um tipo de papel celofane não permeável nem mesmo às espécies iônicas em soluções aquosas. O tipo de celofane utilizado foi uma membrana semipermeável que permite a passagem de espécies simples como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ , mas que não permite a passagem de moléculas grandes como a fenoltaleína.

Tabela III.7 — Resultados da Diálise da Solução de  $^{233}\text{Pa}$ . Condições Experimentais: Solução de  $^{233}\text{Pa}$  envelhecida por 17 horas e um tempo de diálise de 24 horas.

pH INICIAL	[NaCl] = 0,20 M			[NaCl] = 1,0 M		
	Contag./4min.ml		Resultado	Contag./4min.ml		Resultado
	solução interna	solução externa		solução interna	solução externa	
1,9	29842	4973	-(*)			
2,5	32263	3206	-	23354	5568	-
3,5	24810	1564	-	29486	3039	-
4,5				30040	1763	-
5,1	49436	137	+(**)			
6,0				28881	432	+
6,4	53468	361	+			
7,0	49200	99	+	26955	473	+
8,5				19929	253	+
9,9	52664	35	+			
10,5				30551	140	+
12,0	46036	20	+			

\* ( - ) = indica ausência de espécies coloidais, isto é foi detectada radioatividade na solução externa ao saquinho de "celofane".

\*\* ( + ) = indica presença de espécies coloidais, isto é as contagens das soluções externas não apresentaram diferenças significativas com as contagens das radiações de fundo.



III.5.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE SOBRE A CURVA DE ADSORÇÃO DE  $^{233}\text{Pa}$ , NO VIDRO, EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO

A adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nas paredes dos tubos de vidro Pyrex foi investigada em função da concentração e do tipo de eletrólito suporte.

As curvas de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no vidro em função do pH da solução para diferentes concentrações do eletrólito suporte (NaCl 0,20M e 1,0M) e para diferentes tipos de eletrólito suporte (NaCl 1,0M e  $\text{CaCl}_2$  1,0M) estão ilustradas na Figura III.8. A figura III.8 mostra que tanto as concentrações do eletrólito suporte, quanto os diferentes tipos de eletrólito suporte influem no grau de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , no vidro.

III.5.3. - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS AGENTES COMPLEXANTES SOBRE A ADSORÇÃO DE  $^{233}\text{Pa}$  NO VIDRO

Esse estudo da adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no vidro foi feito na presença dos agentes complexantes tetraciclina (0,0050M) e ácido oxálico (0,050M), nos dois valores de pH, onde foram observados os picos de adsorção máxima (pH = 3,0 e pH = 10,5).

Os resultados deste estudo apresentados na Tabela III.8.A, mostram a influência da presença dos complexantes tetraciclina e ácido oxálico na adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ .

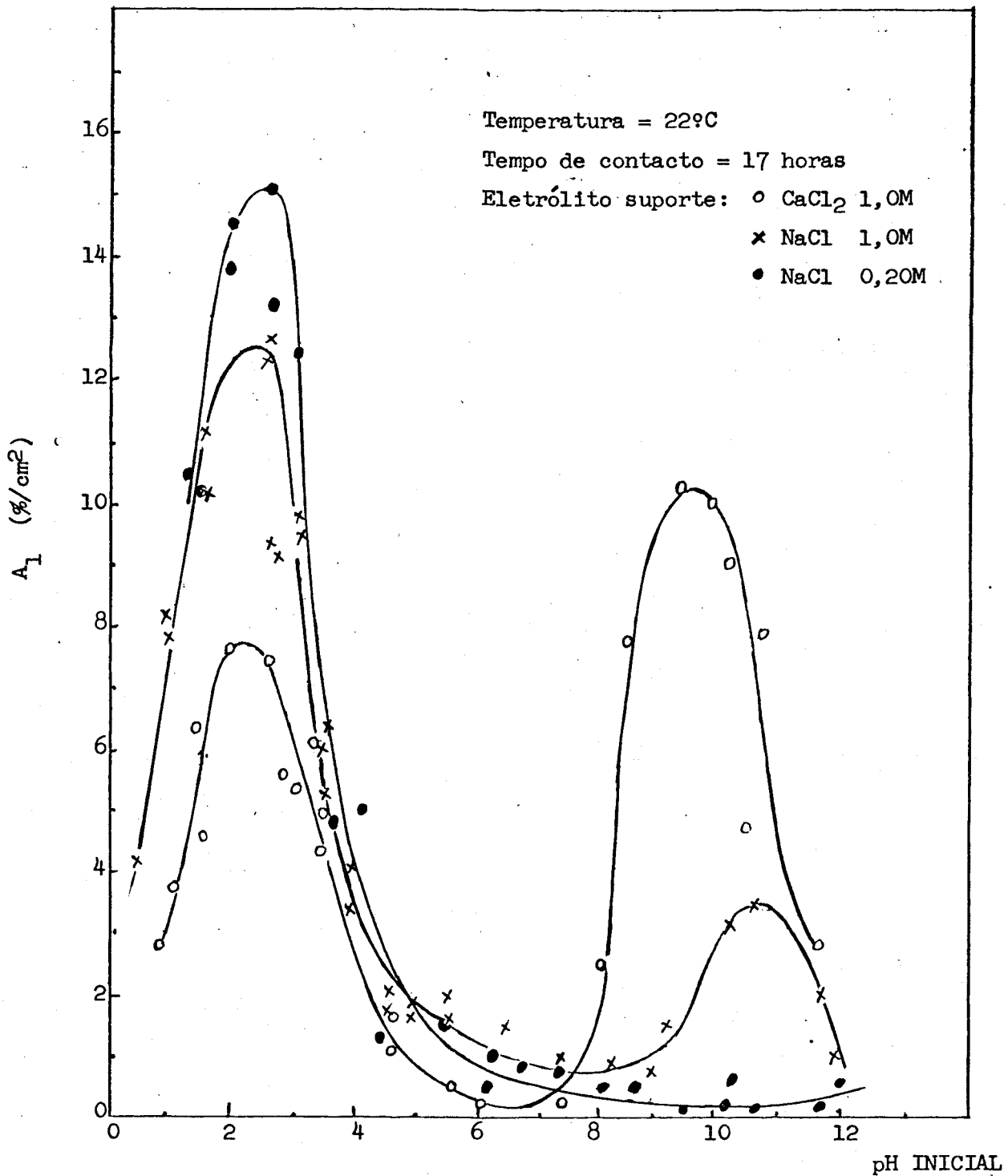


Figura III.8 : Influência do Tipo e da Concentração do Eletrólito Suporte sobre as Curvas de Adsorção do <sup>233</sup>Pa nas Paredes dos Tubos de Vidro Pyrex Sem Tampa.

Tabela III.8.A - Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  na Presença de Agentes Complexantes.

pH INICIAL	$A_1$ ( $\%/cm^2$ ) - Média de Duas Determinações		
	Sem Complexante	Com Tetraciclina (0,0050M)	Com Ácido Oxálico (0,050M)
2,5	6,14	0,26	0,015
3,0	8,70	0,61	0,020
10,5	5,44	2,49	8,35

Condições Experimentais:

Solução de  $^{233}\text{Pa}$  : eletrólito suporte NaCl 1,0M.

Temperatura:  $22 \pm 1$  °C .

Tempo de Contacto: 17 horas sem agitação.

Também foi efetuada uma verificação prática da perda de  $^{233}\text{Pa}$  nas paredes dos frascos de vidro âmbar, tipo penicilina, em função do tempo de contacto, usando 20 ml da solução de  $^{233}\text{Pa}$  de diferentes valores de pH e contendo o complexante ácido oxálico ou tetraciclina, nas concentrações de 0,010 M.

A porcentagem de perda de protactínio (P) foi calculada segundo a equação III.5.

$$P = \frac{C_A - C_D}{C_A} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

onde,  $C_A$  = contagem da solução inicial de  $^{233}\text{Pa}$  (no tempo zero).

$C_D$  = contagem da solução final de  $^{233}\text{Pa}$ , após decorrido um determinado tempo de estocagem.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.8.B, onde pode ser constatado que a presença de complexantes como a tetraciclina e o ácido oxálico reduz a adsorção.

#### III.5.4 - DESSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ ADSORVIDO NO VIDRO

Para descontaminar os materiais de vidro submetidos à adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , foi estudada a dessorção de  $^{233}\text{Pa}$  previamente adsorvido em tubos de vidro Pyrex sem tampa, usando soluções clorídricas, oxálicas e fluorídricas.

A dessorção com solução de HCl 8,0 M foi estudada em função do tempo de dessorção, ao passo que a dessorção com soluções

Tabela III.8.B - Perda de Atividade da Solução de  $^{233}\text{Pa}$  em Função do Tempo de Estocagem, na Ausência e na Presença dos Agentes Complexantes: Ácido Oxálico 0,010M e Tetraciclina 0,010M.

Solução de $^{233}\text{Pa}$	pH INICIAL	P (%)		
		Tempo de Estocagem:		
		1,00 dia	3,00 dias	6,25 dias
Na ausência de agentes complexantes.	1,8	55,8	61,6	61,3
	2,7	74,6	82,0	73,2
	4,2	18,1	35,3	52,1
	6,8	15,8	17,1	25,9
	9,1	4,7	11,6	14,9
	10,2	9,3	11,5	18,7
Na presença do agente complexante tetraciclina.	1,7	5,7	10,4	11,7
	2,7	23,4	24,5	(*)
	4,2	—	—	—
	6,3	—	—	—
	9,3	—	—	—
	11,4	—	—	—
Na presença do agente complexante ácido oxálico.	1,7	16,5	—(**)	34,7
	4,2	8,5	10,1	11,0
	6,6	14,6	23,2	19,7
	10,2	42,5	57,0	64,2
	11,3	30,2	26,5	28,6

\* (—) = indica que houve formação do precipitado e a determinação de P não foi efetuada.

\*\* (—) = indica que não foi feita a determinação de P.

oxálicas e fluorídricas foi feita em função do pH de adsorção, isto é, do valor do pH da solução de  $^{233}\text{Pa}$  em que foi feita a adsorção.

O procedimento experimental adotado para a des-sorção foi o seguinte:

- Os tubos de vidro Pyrex sem tampa, com  $^{233}\text{Pa}$  previamente adsorvido, foram imersos na solução teste, retirando-se após um determinado tempo de des-sorção.
- A lavagem desses tubos de vidro após a des-sorção foi efetuada com água desionizada.
- A porcentagem de remoção de  $^{233}\text{Pa}$  pela des-sorção foi determinada por meio da contagem das atividades dos tubos de vidro Pyrex, antes e depois da des-sorção, fazendo uso da seguinte expressão:

$$D = \frac{C_1 - C_f}{C_1} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

onde,  $D$  = porcentagem de des-sorção de  $^{233}\text{Pa}$ .

$C_1$  e  $C_f$  = contagem da radioatividade dos tubos de vidro, antes e depois da des-sorção, respectivamente.

Nas Figuras III.9.A, III.9.B e III.9.C, estão os resultados da des-sorção de  $^{233}\text{Pa}$  com soluções clorídrica, oxálica e fluorídrica, respectivamente.

As Figuras III.9.A e III.9.B mostram que tanto a solução de HCl 8,0 M, quanto as soluções de ácido oxálico 0,50M e 1,0

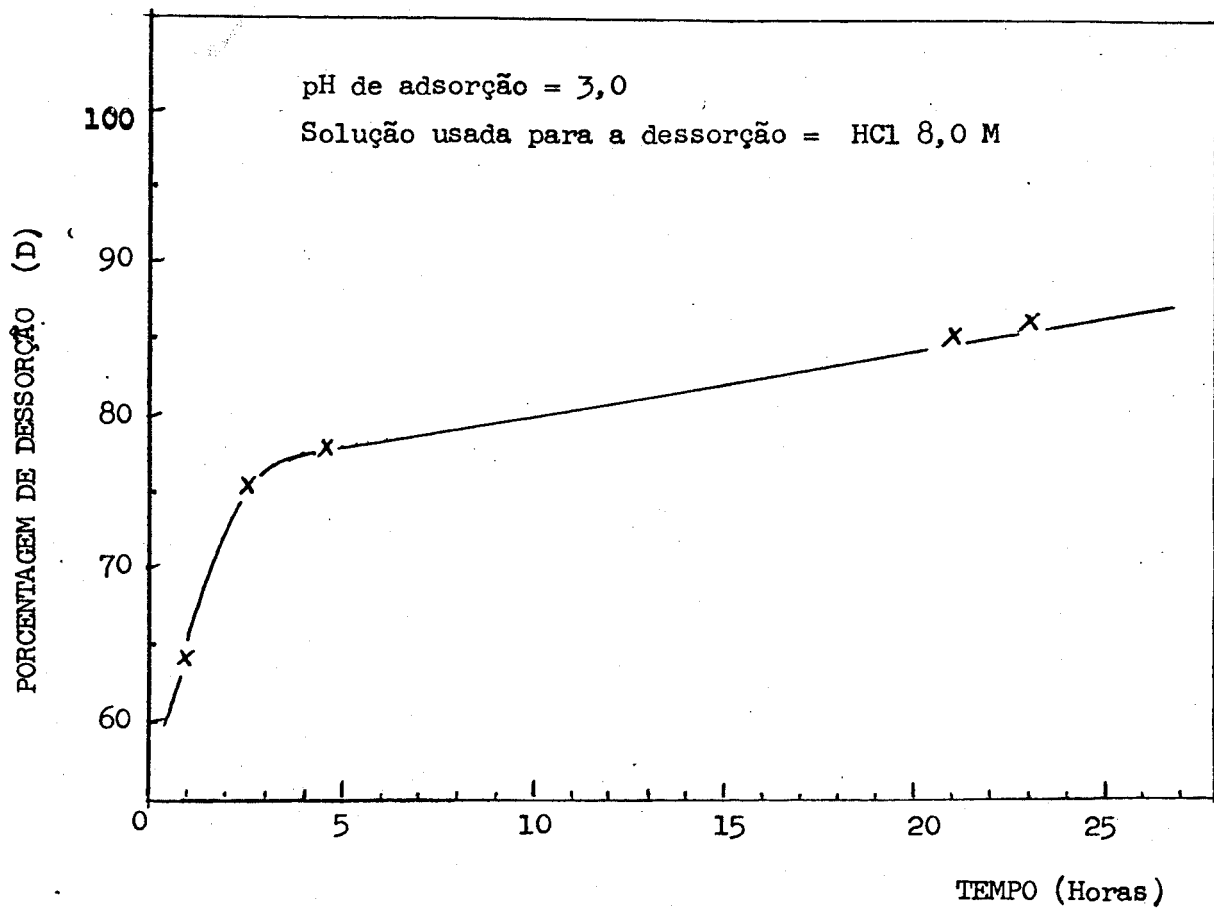


Figura III.9.A: Porcentagem de Dessorção de  $^{233}\text{Pa}$  Previamente Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex em Função do Tempo de Contacto.

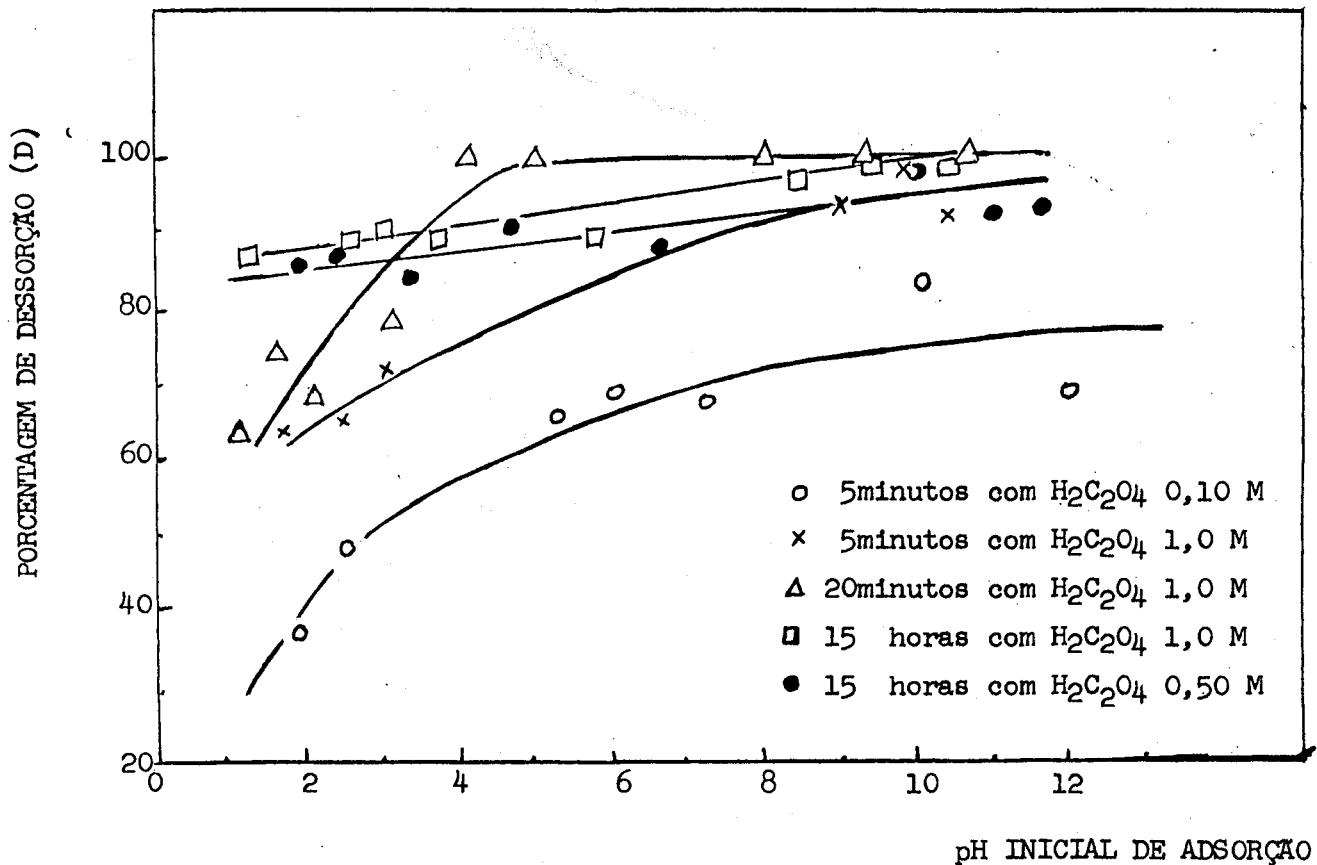


Figura III.9.B: Porcentagem de Dessorção de  $^{233}Pa$  Previamente Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex em Função do pH Inicial de Adsorção da Solução Traçadora. Soluções usadas para a dessorção = Soluções diluídas de ácido oxálico.



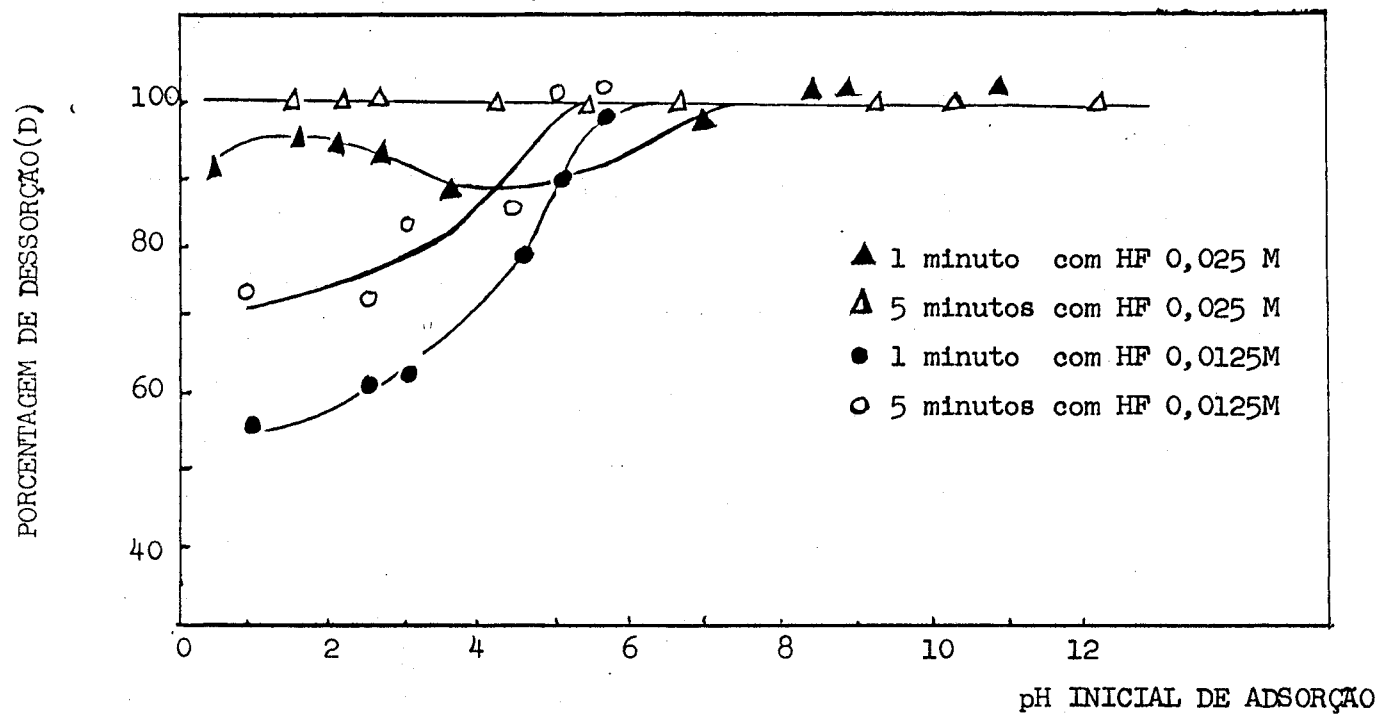


Figura III.9.C: Porcentagem de Dessorção de  $^{233}\text{Pa}$  Previamente Adsorvido em Tubos de Vidro Pyrex em Função do pH Inicial de Adsorção da Solução Traçadora. Soluções usadas para a dessorção = Soluções diluídas de ácido fluorídrico.

M, mostraram ser não convenientes, por exemplo, para serem utilizadas nas descontaminações de materiais, porque além de serem demoradas não garantem uma dessorção total numa única operação de dessorção.

Já a solução de HF 0,025M (Figura III.9.C), apresenta uma dessorção total, com apenas cinco minutos para todos os valores de pH de adsorção, mostrando ser bastante apropriada para a descontaminação de  $^{233}\text{Pa}$ . Nessas condições, ainda tem-se a vantagem de não haver ataque à superfície de vidro pelos íons fluoreto, como poderá ser visto no ítem a seguir, onde foi feito um ensaio de ataque com soluções de fluoreto nas mesmas condições experimentais (HF 0,025 M e 5 minutos de tempo de contacto), e foi verificado que não havia ataque apreciável à superfície de vidro.

### III.5.5 - VERIFICAÇÃO DO ATAQUE À SUPERFÍCIE DE VIDRO COM SOLUÇÕES FLUORÍDRICAS

O estudo do ataque à superfície de vidro, pela solução fluorídrica, foi realizado irradiando-se amostras de anéis de vidro Pyrex (0,70 cm de altura, 0,34 cm de diâmetro externo e 0,07 cm de espessura), em fluxo de nêutrons térmicos correspondente a  $10^{11}\text{n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , e por tempos que variaram de 20 segundos a 15 minutos. Em seguida, fizeram-se as seguintes comparações:

- (1º) A comparação da radioatividade média de um dos elementos componentes do material de vidro, antes e depois do ensaio de ataque. O critério estatístico utilizado para comparar as duas atividades médias, antes e depois do ataque, foi feita pelo critério  $t^{(4,17)}$ .

(2º) A contagem da radioatividade da solução de fluoreto que entrou em contacto com a amostra de vidro irradiado. Para efetuar a contagem de toda a solução de fluoreto que entrou em contacto com o vidro irradiado (cerca de 20 ml), essa solução foi aquecida para reduzir o seu volume para aproximadamente 1,0 ml, após ter sido adicionado o carregador de sódio. Como o béquer de teflon usado nesse experimento não era novo, efetuou-se a descontaminação prévia desse recipiente com soluções diluídas de ácido fluorídrico.

Para esta verificação do ataque, foi necessário efetuar, previamente, uma escolha adequada de um radioisótopo de um dos elementos constituintes do material de vidro. Para tanto, foi efetuada uma análise qualitativa do vidro, assim como a verificação da homogeneidade do radioisótopo selecionado nas amostras de vidro.

A análise qualitativa dos elementos presentes no vidro, foi efetuada fazendo uso do método da análise por ativação instrumental.

No espectro de raios gama da amostra de anel de vidro Pyrex de 321 mg, irradiada por 20 segundos, sob um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente  $1,0 \times 10^{11}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, e contada após 35 minutos de decaimento, foram identificados dois fotopicos de energias 0,84 MeV e 1,368 MeV, respectivamente dos radioisótopos <sup>56</sup>Mn e <sup>24</sup>Na. A referência bibliográfica consultada para a identificação dos radioisótopos foi da autoria de Adams e Dams<sup>(1)</sup> e de Atalla<sup>(3)</sup>. A identificação desses radioisótopos foi feita também pela determinação de meia vida, onde foi encontrada uma meia vida de 2,8 horas para o radioisótopo <sup>56</sup>Mn e 14,8

horas para o radioisótopo  $^{24}\text{Na}$ .

Foi escolhido o radioisótopo  $^{24}\text{Na}$  que apresenta uma meia vida relativamente longa que permite que a sua radioatividade não decaia completamente, durante o tempo de ataque, e cujo fotopico de 1,368 MeV não apresentou interferência de fotopicos de outros radioisótopos.

O sódio estando presente em quantidade homogênea na amostra de vidro, o seu radioisótopo  $^{24}\text{Na}$  pode ser usado para avaliar o ataque no vidro pelas soluções de reagentes. A homogeneidade do radioisótopo  $^{24}\text{Na}$  selecionado nas amostras de anéis de vidro Pyrex foi verificada através da medida da radioatividade em uma série de amostras e aplicando o critério estatístico de  $r_{\text{máximo}}$  e  $r_{\text{mínimo}}$  (4, 17). Este resultado encontra-se na Tabela III.9.

Os critérios estatísticos do  $r_{\text{máximo}}$  e  $r_{\text{mínimo}}$  aplicados ao nível de confiança de 90% e 95%, respectivamente para os anéis de vidro Pyrex e alcalino, mostraram que as amostras analisadas apresentam sódio em quantidades homogêneas.

Os resultados obtidos no estudo do ataque, irradiando as amostras de anéis de vidro por um tempo curto (20 a 40 s), e efetuando a contagem do  $^{24}\text{Na}$  no vidro, antes e depois do ensaio de ataque, encontra-se na Tabela III.10. Aplicando o critério "t", ao nível de confiança de 95%, para a comparação das radioatividades médias observadas nas amostras de anéis de vidro, antes e depois do ataque, foi verificado que a solução de NaF 0,060 M, não apresenta uma ataque apreciável à superfície do vidro Pyrex e alcalino, mesmo com um tempo de contacto de 5,0 horas.

Tabela III. 9 - Verificação da Homogeneidade do Sódio em Amostras de Anéis de Vidro.

AMOSTRA (nº)	Atividade do $^{24}\text{Na}$ no Anel de Vidro ( $10^{+2}$ cpm/cm $^2$ )		
	Anel de Vidro Pyrex		Anel de Vidro Alcali- no
	1. <sup>a</sup> série	2. <sup>a</sup> série	
1	176	123	769
2	193	157	768
3	199	132	749
4	191	138	683
5	193	167	704
6	156	158	745
7			627

Condições Experimentais:

Tempo de Irradiação : Vidro Pyrex = 40 segundos.

Vidro Alcalino = 20 segundos.

Tabela III.10 - Ataque à Superfície do Anel de Vidro.

Amostra (nº)	Atividade de $^{24}\text{Na}$ no Anel de Vidro ( $10^{+2}\text{cpm/cm}^2$ )					
	Vidro Pyrex				Vidro Alcalino	
	[NaF]=0,060M; 5,0h.		HF=0,10M; 63,0 h.		[NaF]=0,060M; 5,0h.	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
1	176	178	123	107	769	764
2	193	193	157	135	768	748
3	199	194	132	120	749	727
4	191	195	138	120	683	664
5	193	188	167	142	704	731
6	156	162	158	124	745	723
7					625	601
Média ( $\bar{x}$ )	185	185	146	125	721	708
Variância( $s^2$ )	256	166	299	153	2740	3206

Esta verificação do não ataque à superfície de vidro também foi constatada pela não detecção de uma radioatividade maior que a contagem da radiação de fundo, numa alíquota de 1,0 ml da solução de fluoreto que esteve em contacto com o vidro radioativo.

Também os resultados obtidos, efetuando a contagem de toda a solução (20 ml) de fluoreto 0,025 M que entrou em contacto por cinco minutos com a amostra de vidro irradiada por 15 minutos, mostraram que nessas condições, não há ataque apreciável na superfície de vidro. Entretanto, os resultados obtidos com tempo de contacto de trinta minutos com solução de HF 0,050 M (pH aproximadamente igual a 2,0), mostraram um certo ataque à superfície de vidro (liberação de cerca de 0,16% de sódio do vidro, pelo ataque).

### III.5.6. - ADSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ EM OUTROS MATERIAIS

Os outros materiais utilizados no estudo da adsorção de protactínio foram polimetacrilato de metila, cloreto de polivinila (PVC) com plastificante e sem plastificante, polietileno, poliestireno e triacetato de celulose.

Examinou-se a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nesses materiais, comparando-se as autoradiografias desses materiais em forma de lâminas de 20 mm x 30 mm, previamente submetidas à adsorção numa solução traçadora de  $^{233}\text{Pa}$ , em dois valores de pH, onde foram verificadas adsorções máximas no vidro (pH = 2,5 e pH = 10,7). Entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios para este estudo devido principalmente à não uniformidade de adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  nos diversos materiais utilizados.

Nestas autoradiografias também não foi constatada a presença de "estrelas" que seriam devidas à adsorção de espécies coloidais (pseudoradiocolóides de  $^{233}\text{Pa}$  positivamente carregados), na região de pH alcalino, possivelmente devido ao tipo de filme e técnica empregada na obtenção destas autoradiografias.

Contando-se a radioatividade (radiação gama) das lâminas submetidas à adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ , efetuou-se a comparação do grau de adsorção entre os diferentes tipos de materiais utilizados. Obteve-se a ordem de adsorção mostrada na Tabela III.11.

Os valores correspondentes à adsorção, mostrados na Tabela III.11, constituem apenas ordem de grandeza, uma vez que as lâminas dos diversos materiais estudados apresentam a mesma largura e comprimento, porém, espessuras diferentes, onde foi verificada uma adsorção consideravelmente maior. Entretanto, mesmo assim, verificou-se uma adsorção maior de  $^{233}\text{Pa}$  nos materiais polares tais como o PVC e o vidro, e menor adsorção nos materiais não polares como o polietileno.



Tabela III.11 - Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  em Vários Materiais.

pH ÁCIDO (pH=2,5)		pH ALCALINO (pH=10,7)	
MATERIAL	cpm/cm <sup>2</sup>	MATERIAL	cpm/cm <sup>2</sup>
PVC sem plastificante	2834	PVC sem plastificante	2614
Vidro	2491	Poliestireno	1898
PVC com plastificante	2293	Polimetacrilato de metila	1502
Polimetacrilato de metila	1114	Vidro	817
Poliestireno	685	PVC com plastificante	785
Polietileno	246	Polietileno	767
Triacetato de celulose	132	Triacetato de celulose	457

## C A P Í T U L O    I V

### D I S C U S S Ã O   E   C O N C L U S Õ E S

#### IV.1 - CURVA DE ADSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ NO VIDRO EM FUNÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO

As curvas de adsorção de protactínio no material adsorvente vidro em função do pH da solução, ilustradas nas Figuras III.6.A, III.6.B e III.6.C, respectivamente para as amostras de tubos de vidro Pyrex sem tampa, anéis de vidro Pyrex e lâminas de vidro, mostram dois picos de adsorção máxima. O primeiro pico de adsorção máxima na região de pH ácido (pH = 2,5 a 3,0) e o segundo pico na região de pH alcalino (pH aproximadamente igual a 10,5).

Trabalhando-se em diferentes condições experimentais e utilizando diferentes unidades para expressar a quantidade de protactínio adsorvido no vidro, outros autores como Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup> e Starik e colaboradores<sup>(26)</sup> encontraram este mesmo aspecto da curva. Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup> trabalharam em meio sulfúrico na presença de íons formiato ou acetato, expressando a adsorção ocorrida em termos de contagens observadas por unidade de amostra de vidro. Starik e colaboradores<sup>(26)</sup> trabalharam com o vidro quartzo em meio clorídrico e nítrico, expressando a adsorção de protactínio ocorrida em termos do coeficiente de distribuição, definido segundo a equação III.4.

Ainda quanto ao aspecto da curva de adsorção do protactínio no vidro em função do pH da solução, pelo fato de existir um pico de adsorção máxima na região de pH ácido, pode-se afirmar, conforme o que foi exposto no Capítulo II, que a adsorção de protactínio no vi

dro é influenciada pela hidrólise. Isto porque os cátions que não apresentam tendência à hidrólise como os metais alcalinos ou os metais alcalinos terrosos, mostram um outro aspecto de curva, apresentando apenas um aumento contínuo na adsorção com o aumento no valor do pH da solução.

Na região de pH ácido, a presença de um pico de adsorção máxima é explicada pela adsorção de espécies iônicas positivamente carregadas de protactínio, em competição com os íons hidrônio, também de carga positiva<sup>(20, 24)</sup>.

De acordo com o mecanismo de troca iônica proposto por Spitsyn e colaboradores<sup>(22)</sup>, formas hidrolisadas de protactínio na forma catiônica, são, provavelmente, adsorvidas pelo deslocamento de íons  $H^+$  do grupamento Si-OH para a solução e pela formação de uma ligação forte do protactínio com o átomo de oxigênio do grupo silanol, conforme a reação II.4.

Com relação a posição do pico de adsorção máxima na região de pH ácido (vide Figura III.6.A), no presente trabalho, utilizando NaCl 1,0 M como eletrólito suporte e o vidro Pyrex como adsorvente, foi encontrado o pico de adsorção máxima em torno de pH igual a 3,0. Entretanto outros pesquisadores que estudaram a adsorção de protactínio como Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup>, encontraram os picos de adsorção máxima em pH igual a 5,5 e 4,5, em meio sulfúrico, respectivamente na presença de íons formiato e acetato, e utilizando o vidro alcalino.

Esse deslocamento na posição do pico de adsorção máxima não pode ser atribuído à diferença de meios (sulfúrico, clorídrico) em que os estudos foram realizados porque na região de pH ácido

ocorre predominantemente a adsorção de formas catiônicas de protactínio não complexado pelo ânion do ácido. Esse fato da não dependência do tipo de ácido na posição do pico foi comprovado experimentalmente por Spitsyn e colaboradores<sup>(22)</sup>. Estes pesquisadores estudando a adsorção de protactínio em sílica gel em soluções diluídas de ácido nítrico e ácido perclórico ( $[H^+] < 1,0M$ ), verificaram que a natureza do ânion do ácido (nitrato, perclorato) não influi no aspecto da curva e na posição do pico de adsorção.

Como possível explicação para o deslocamento da posição do pico de adsorção máxima, pode-se mencionar que, além dos diferentes tipos de vidro empregados, nas condições experimentais adotadas no presente trabalho, em pH igual a 3,0, já ocorre a formação das espécies neutras ou partículas coloidais de protactínio que não são adsorvidas. O protactínio (V), sendo um elemento que apresenta um comportamento bastante irregular em soluções aquosas, a formação dessas espécies (neutras e coloidais) não depende apenas do pH da solução, mas também das condições experimentais como do tempo de envelhecimento da solução, da presença de agentes complexantes e da presença de partículas de impurezas.

O exame das Figuras III.6.A, III.6.B e III.6.C, mostra que após atingir um valor máximo de adsorção na região de pH ácido (aproximadamente  $pH = 3,0$ ), começa a ocorrer a diminuição na adsorção, porque de acordo com Starik e colaboradores<sup>(26)</sup>, na hidrólise do protactínio, começa a formar espécies neutras e partículas coloidais de hidróxido de protactínio.

A hidrólise de protactínio em soluções apresentando valores de pH menores que 4,0 pode ser considerada, uma vez que

o protactínio (V) apresenta um raio iônico relativamente grande (aproximadamente  $0,90 \text{ \AA}$ ), mostrando forte efeito polarizante, em virtude do qual seus íons são hidrolisados e polimerizados em solução para produzirem íons complexos contendo grupos oxigênio e hidroxila<sup>(18)</sup>.

As espécies hidrolisadas de protactínio em soluções de pH ácido tem sido identificadas pelos pesquisadores Sheidina e Il'Menkova<sup>(21)</sup> que encontraram na região de pH menor que 2,0, os íons protactínio presentes na solução, com a composição média  $\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}^{0,5+}$ . Com o aumento no valor de pH de 2,0 para 5,0, foram observadas formas mais complexas de protactínio, positivamente carregadas, de composição média .....  $\text{Pa}(\text{OH})_{4,8}^{0,2+}$ .

No presente trabalho, foi constatada a presença de espécies coloidais de  $^{233}\text{Pa}$ , a partir de pH aproximadamente 5,0, fazendo uso das técnicas de centrifugação e de diálise (Tabelas III.6 e III.7). A formação destas espécies coloidais também foi constatada por outros pesquisadores<sup>(18, 21, 26)</sup>, em pH 5,0, que corresponde ao início da formação do composto pouco solúvel de hidróxido de protactínio,  $\text{Pa}(\text{OH})_5$ .

Um outro fator, além dos mencionados nos parágrafos anteriores, que também contribui para a diminuição da adsorção do protactínio no vidro, nesta região de pH (3 a 6), é a formação de pseudoradiocolóides resultantes da adsorção de espécies positivamente carregadas de protactínio sobre partículas de impurezas de dimensões coloidais, como a sílica. A formação de pseudoradiocolóides de protactínio foi constatada por outros pesquisadores<sup>(18, 25, 26)</sup> que fizeram uso das técnicas de centrifugação, ultracentrifugação e eletromigração.

No presente trabalho, foi também verificado que a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  usando uma solução de  $^{233}\text{Pa}$  envelhecida por sete meses diminui de cerca de 75% em relação a adsorção obtida com uma solução recém preparada. Esse comportamento de diminuição de adsorção das soluções envelhecidas de  $^{233}\text{Pa}$ , pode ser associado ao aumento da polimerização das espécies químicas de protactínio com o tempo, espécies estas que são menos adsorvidas.

Quanto à segunda região de adsorção máxima, na região alcalina, Mc Kay<sup>(16)</sup> atribui tal comportamento, somente aos elementos que apresentam caráter anfótero. Starik e colaboradores<sup>(26)</sup> explicam que na região de pH 12 - 14, existe uma sobrecarga de outros cátions presentes na solução, com os íons  $\text{Na}^+$  adsorvidos nas partículas coloidais de hidróxido de protactínio negativamente carregadas, resultando em espécies pseudoradiocoloidais de carga positiva e que são adsorvidas.

Além da presença de pseudoradiocolóides positivamente carregados, Sakanoue e colaboradores<sup>(20)</sup> mencionam também uma provável modificação na superfície do material de vidro nesta região alcalina. Mc Kay<sup>(16)</sup> afirma também que o vidro, em geral, é um adsorvedor fraco de ânions, mas após ataque suficientemente vigoroso com soluções alcalinas, pode adsorver ânions como fosfato, provavelmente devido à remoção da camada protetora de ácido silícico, pela solução alcalina. No presente trabalho, foi estudada a influência do fator pré-tratamento da amostra de vidro sobre a adsorção, como um dos ensaios preliminares (Capítulo III, Item III.4.6). Porém, nesse estudo, um tubo de vidro Pyrex que foi pré-tratado com solução alcalina (solução de NaOH, pH = 10,3) por 17 horas,

não apresentou diferença apreciável no resultado de adsorção.

O decréscimo na adsorção após ter alcançado o valor máximo na região alcalina é atribuído, por alguns autores<sup>(20)</sup>, à formação de partículas coloidais muito grandes que não podem ser adsorvidas. Outros autores como Wahl e Bonner<sup>(7)</sup>, para o caso do elemento chumbo, associam o decréscimo na formação de espécies coloidais de chumbo nessa região, com a natureza anfótera do hidróxido de chumbo que forma ânions complexos solúveis como os íons plumbito, em elevadas concentrações de hidroxila.

#### IV.2 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DO TIPO DE ELETRÓLITO SUPORTE NA ADSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ NA SUPERFÍCIE DE VIDRO PYREX

Segundo as curvas de adsorção de protactínio no vidro em função do pH da solução, ilustradas na Figura III.8, pode-se verificar que na região de pH ácido, aumentando a concentração ou a carga do eletrólito suporte, ocorre uma diminuição na adsorção, ao passo que na região de pH alcalino, observa-se um comportamento oposto.

O fato do primeiro pico de adsorção na região ácida ser menor para a concentração de eletrólito suporte maior ou para o eletrólito suporte de maior carga positiva, é explicado pelo aumento da competição que os cátions como o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Ca}^{2+}$ , juntamente com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  oferecem às espécies positivas de protactínio, reduzindo a adsorção destas<sup>(14)</sup>. Portanto, é compreensível que quanto maior a concentração ou a carga do eletrólito suporte, maior será a competição e portanto, menor será a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$ .

O comportamento oposto na região alcalina, isto é, a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no vidro Pyrex ser menor para a concentração e carga menores do eletrólito suporte, pode ser associado à diminuição da sobrecarga positiva das espécies pseudoradiocoloidais de protactínio. No caso da curva de adsorção (Figura III.8), para o eletrólito suporte  $\text{NaCl}$  0,20 M, a concentração de  $\text{Na}^+$  é insuficiente para que haja uma sobrecarga positiva, e portanto, não há formação de pseudoradiocolóides positivamente carregados para serem adsorvidos.

#### IV.3 - INFLUÊNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE SOBRE A ADSORÇÃO

Pelos resultados obtidos na Tabela III.8.A, verifica-se que em pH ácido ( $\text{pH} = 2,5 - 3,0$ ), tanto o ácido oxálico quanto a tetraciclina mostram ser bons agentes complexantes impedindo quase que totalmente a adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  no vidro Pyrex. Verifica-se ainda, que na região ácida, o ácido oxálico atua mais eficazmente que a tetraciclina, como agente complexante para reduzir a adsorção.

Na região alcalina ( $\text{pH} \approx 10,5$ ), a tetraciclina mostrou indícios de instabilidade, isto é, a solução inicialmente amarela passou à cor vermelha, após 17 horas. Portanto, nada se pode concluir sobre a atuação da tetraciclina como agente complexante para reduzir a adsorção nesta região alcalina, uma vez que é questionada a própria condição de existência do complexante devido a sua decomposição.

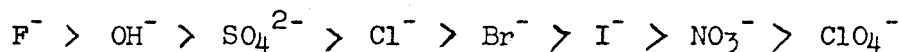
#### IV.4 - DESSORÇÃO DE $^{233}\text{Pa}$ ADSORVIDO EM TUBOS DE VIDRO PYREX

Pelos resultados obtidos nas Figuras III.9.A,



III.9.B e III.9.C, pode-se dizer que tanto a solução de HCl 8,0M quanto as soluções de ácido oxálico 0,50M e 1,0M, mostraram ser menos eficientes que as soluções de ácido fluorídrico para serem utilizadas nas descontaminações de  $^{233}\text{Pa}$  dos materiais. Isto porque com uma única operação de descontaminação, as soluções de ácido oxálico e ácido clorídrico não garantem uma dessorção total, mesmo com um tempo de contacto relativamente longo de quinze horas. Já com uma solução de HF 0,025M foi verificada uma dessorção total de  $^{233}\text{Pa}$ , com apenas cinco minutos de tempo de contacto, para todos os valores de pH de adsorção. Além disso, nestas condições de dessorção, ainda se tem a vantagem de não haver um ataque apreciável da superfície de vidro pelo ácido fluorídrico, conforme foi verificado no ensaio de ataque.

O uso de ácidos minerais para o estudo da dessorção de protactínio adsorvido é conveniente, visto que a estabilidade das soluções de Pa(V) quanto à hidrólise e à polimerização é melhorada por causa da formação de íons complexos do protactínio com o ânion do ácido, sendo que esta estabilidade é maior em soluções fluorídricas. Em soluções suficientemente concentradas de ânions de ácidos, há formação de espécies complexas do tipo  $|\text{Pa}(\text{OH})_n \text{z}^- \text{A}_m|^{5-(zm - n)}$ , onde  $n$  é o número de hidroxilas presentes em tais complexos de protactínio e  $m$  é o número de ânions  $\text{A}$  de carga  $\text{z}^-$  presentes na mesma espécie complexa de protactínio. O número de ânions presentes em tais complexos depende da concentração do ânion na solução e da habilidade do ânion em formar o complexo em questão, a qual decresce na seguinte ordem<sup>(18)</sup>:



O uso de ácido oxálico para o estudo da dessorção de protactínio adsorvido no vidro foi baseado no fato desse ácido

ser amplamente utilizado como solução eluente na separação de protactínio retido nas colunas de adsorção.

#### IV.5. - CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foi mostrado que é difícil obter uma boa reprodutibilidade nos resultados de adsorção, visto que mesmo tomando o cuidado de manipular e de pré-tratar de maneira idêntica, um mesmo tipo de material pode apresentar graus diferentes de adsorção.

A reprodutibilidade dos resultados de adsorção de protactínio no vidro, obtida no presente trabalho não foi muito boa, isto é, foram verificados desvios padrões relativos de cerca de 13 % para os resultados da adsorção máxima em  $\%/cm^2$  da região de pH ácido, e de cerca de 50 a 70 % para os resultados da região de pH maior ou igual a 7,0. Entretanto, esses resultados de adsorção foram reprodutíveis, o suficiente, para estabelecer a tendência do comportamento de adsorção de protactínio no vidro Pyrex.

A não reprodutibilidade de adsorção é também constatada nos trabalhos de adsorção encontrados na literatura. Por exemplo, Ichikawa<sup>(13)</sup> estudou a adsorção de  $^{238}\text{Pu}$  em vidro Pyrex e polietileno, e obteve para resultado de adsorção expresso em  $\text{cpm}/cm^2$ , uma variação de até 37% para polietileno e de 90% para o vidro Pyrex.

Do estudo realizado, chega-se a conclusão que, como recipientes para guardar a solução de protactínio, para a realização de análises e para a coleta de materiais, deve-se preferir recipientes con

feccionados com materiais não polares como o polietileno que apresenta menor adsorção. Quanto ao procedimento de limpeza dos recipientes, um tratamento na lavadora ultrasônica, usando detergente, acetona, solução de HCl 4,0M e água destilada assegura uma redução apreciável na adsorção do protactínio nos recipientes de vidro Pyrex.

Um outro fator que deve ser levado em conta, ao se trabalhar com protactínio, é lembrar que o protactínio de soluções recém preparadas apresenta baixa adsorção porque o protactínio destas soluções apresenta maior estabilidade quanto à hidrólise e polimerização. O uso de agentes complexantes, se possível, evita os problemas de adsorção de protactínio de modo bastante satisfatório.

Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram que a presença de agentes salinos pode reduzir a adsorção de protactínio nas superfícies de vidro. Entretanto, deve-se observar que devido ao caráter anfótero do protactínio, a concentração e os tipos de eletrólitos suporte exigidos para reduzir a perda de protactínio das soluções ácidas são totalmente diferentes daqueles exigidos para quando este elemento está presente em soluções alcalinas. Esse comportamento é devido ao fato do protactínio encontrar-se na forma coloidal na região de pH alcalino e assim apresentar um comportamento de adsorção anômalo. Como é sabido, em geral a adsorção de um traçador na forma catiônica por um trocador catiônico é inibida pela presença de concentrações elevadas de outros cátions. Entretanto, quando o traçador encontra-se na forma coloidal apresenta comportamento exatamente oposto, isto é, apresenta maior adsorção quando se tem grandes quantidades de outros cátions devido a um sobrecarga positiva maior. De maneira que quando se trabalha com protactínio em soluções ácidas, deve-se usar concentrações elevadas de eletrólito suporte, ao passo

que em soluções alcalinas, deve-se preferir uma concentração baixa de ele  
trólito suporte.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- (1) ADAMS, F. & DAMS, R. Applied gamma ray spectrometry. 2nd. ed., 1970.
- (2) ARAUJO, J.A. de; FLOH, B.; MATSUDA, H.T. Adsorção de  $^{233}\text{Pa}$  de soluções nítricas em vidro Vycor. Obtenção de  $^{233}\text{U}$  como traçador. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1976. (IEA-Pub-450).
- (3) ATALLA, L.T. Dados nucleares de alguns radioisótopos úteis em espectrometria de raios gama e análise por ativação. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1968. (IEA-Inf-10).
- (4) ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mai. 1968. (IEA-Inf-60).
- (5) BENES, P. & GLOS, J. Radiotracer analysis of the physico-chemical state of trace elements in aqueous solutions. II. Electromigration method. J.radioanalyt.Chem., 52 : 43-51, 1979.
- (6) BENES, P. & MAJER, V. Trace colloids, radiocolloids and the interaction of trace elements in aqueous solutions. Radiochem.radioanalyt. Lett., 2(6) : 359-64, 1969.
- (7) BONNER, A.N. & KAHN, M. Behaviour of carrier-free tracers. In: WAHL, A.C. & BONNER, N. A. Radioactivity applied to chemistry. New York, N.Y., John Wiley, 1951, p. 102-76.
- (8) CALETKA, R. & KYRS, M. Collection, 29(5,6) : 1150, 1964 apud SPITSYN,

- V.I.; D'YACHKOVA, R.A.; KAMENSKAYA, A.N. Mechanism of the sorption of protactinium by silica gel. Soviet Radiochem., 14 : 230-36, 1972.
- (9) EICHHOLZ, G.G.; NAGEL, Ann E.; HUGHES, R.B. Adsorption of ions in dilute aqueous solutions on glass and plastic surfaces. Analyt.Chem., 37(7) : 863, 1965.
- (10) HAAS, W.O. & SMITH, D.J. Thorex process developments at KAPL. Schenectady, N.Y., Knolls Atomic Power Lab., May 1956. (KAPL-1306).
- (11) HARDY, C.J.; SCARGILL, D.; FLETCHER, J.M. Studies on protactinium(V) in nitric acid solutions. J.inorg.nucl.Chem. (London), 7:257-75, 1958
- (12) HAISSINSKY, M. & TUCK, D.G. Nuclear chemistry and its applications. Massachusetts, MASS, Addison-Wesley, 1964.
- (13) ICHIKAWA, F. Studies of the behavior of carrier-free radioisotopes. VII. Adsorption and desorption of plutonium (IV) on glass and polyethylene. Radiochim.Acta, 22(3) : 97-100, 1975.
- (14) ICHIKAWA, F. & SATO, T. Studies of the behavior of carrier-free radioisotopes. III. The adsorption characteristics of europium on various plastics and glass. Radiochim.Acta, 12(2) : 89-93, 1969.
- (15) KRAUS, K.A.; MOORE, G.E.; NELSON, F. Anion exchange studies. XXI. Th (IV) and U(IV) in hydrochloric acid. Separation of thorium, protactinium and uranium. J.Am.chem.Soc., 78 : 2692-95, 1956.
- (16) MC KAY, H.A.C. Principles of radiochemistry. London, Butterworth,

1971, p. 380.

- (17) NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Massachusetts, MASS, Addison-Wesley, 1963.
- (18) NESMEYANOV, An.H. Radiochemistry. Moscow, MIR, 1974, p.362.
- (19) SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as complexing agent. Part XI. Extraction of protactinium and separation of uranium from  $^{233}\text{Pa}$  and thorium. Separation of  $^{233}\text{Pa}$  from thorium (trabalho aceito para publicação na revista Radiochemical and Radioanalytical Letters).
- (20) SAKANOUÉ, M.; TAKAGI, T.; MAEDA, M. Studies of the adsorption and electrodeposition of protactinium. Radiochim.Acta, 5 : 79, 1966.
- (21) SHEIDINA, L.D. & IL'MENKOVA, L.I. Investigation of the state of protactinium in aqueous solution by the extraction method. Radiochemistry, 3 : 6, 1962.
- (22) SPITSYN, V.I.; D'YACHKOVA, R.A.; KAMENSKAYA, A.N. Mechanism of the adsorption of protactinium by silica gel. Soviet Radiochem., 14:230-36, 1972.
- (23) STARIK, I.E. Principles of radiochemistry. Moscow, Academy of Science USSR (AEC-tr 6314).
- (24) STARIK, I.E.; SHEIDINA, A.D.; IL'MENKOVA, L.I. The state of micro-quantities of radioelements in dilute solutions. VII. Study of the

- state of protactinium in aqueous solution by the adsorption/desorption method. Radiochemistry, 1 : 83-6, 1960.
- (25) STARIK, I.Ye.; SHEIDINA, L.D.; IL'MENKOVA, L.I. The state of microscopic quantities of radioactive elements in solutions. X. A study of the state of protactinium in aqueous solutions. Radiochemistry, 1 : 185, 1960.
- (26) STARIK, I.Ye.; SHEIDINA, L.D.; IL'MENKOVA, L.I. Investigation of the state of protactinium in aqueous solutions. V. Region of existence of pseudocolloids. Radiochemistry, 3 : 241-45, 1962.
- (27) STARIK, I.Ye.; SHEIDINA, L.D.; IL'MENKOVA, L.I. State of protactinium in aqueous solutions. VI. Adsorption properties of protactinium. Soviet Radiochem., 4 : 36, 1962.
- (28) THIERS, R.E. Separation, concentration and contamination. In: YOE, J. H. & KOCH JR, H.J. Trace analysis: Symposium on ... held in New York, N.Y., 2-4, November, 1955. New York, N.Y. p.637-66.
- (29) WILSON, C.L. & WILSON, D.W. Comprehensive analytical chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1959, 1A, p. 134.