

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA TRACA ISOTÓPICA ASSOCIADA À TROCA IÔNICA PARA A SEPARAÇÃO  
RADIOQUÍMICA DE  $^{233}\text{Th}$ . APLICAÇÃO DA TÉCNICA NA DETERMINAÇÃO  
DE TÓRIO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

**Casimiro J. A. Sepúlveda Munita**

**Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de "Doutor na Área  
de Concentração em Tecnologia Nuclear  
Básica".**

**Orientadora: Dra. Laura Tognoli Atalla**

**SÃO PAULO – BRASIL**

**1983**

A minha esposa e  
filhos

---

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

O autor deseja expressar sua gratidão a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho. Em especial agradeço:

- Dra. Laura Tognoli Atalla, orientadora da Tese, pelos esclarecimentos, pela orientação segura, pela dedicação durante a execução deste trabalho e pela amizade demonstrada;
- Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares;
- Dr. Fausto Walter Lima, Diretor de Aplicações de Técnicas Nucleares, pela oportunidade concedida e interesse demonstrada pelo trabalho;
- Sr. Alcídio Abrão, Chefe do Departamento de Engenharia Química, pelos esclarecimentos dados no decorrer do trabalho e pelas amostras de diuranato de amônio e nitrato de tório cedidas;
- Dra. Maria José Coutinho Nastasi, Chefe da Divisão de Radioquímica, pela colaboração e sugestões;
- Dra. Bárbara Paci Mazzilli, pela contribuição concedida;
- Integrantes da Divisão de Operação e Manutenção do Reator, da Divisão de Proteção Radiológica, da Divisão de Informação e Documentação Científica;
- Dirce Umisedo pelo trabalho de datilografia;
- Colegas da Divisão de Radioquímica, pela prestimosa cooperação e grande companheirismo.

O trabalho intitulado " ESTUDO DA TROCA ISOTÓPICA ASSOCIADA  
À TROCA IÔNICA PARA A SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA DE <sup>233</sup>Th. APLI  
CAÇÃO DA TÉCNICA NA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO POR ANÁLISE POR  
ATIVÇÃO " que se constitui na Tese de Doutorado de  
CASIMIRO J. A. SEPÚLVEDA MUNTA, foi parcialmente financia  
do pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este mo  
tivo o autor apresenta os seus agradecimentos a essa Co  
missão.

ESTUDO DA TROCA ISOTÓPICA ASSOCIADA À TROCA IÔNICA PARA A SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA DE  $^{233}\text{Th}$ . APLICAÇÃO DA TÉCNICA NA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

CASIMIRO J.A. SEPÚLVEDA MUNITA

R E S U M O

O método desenvolvido no presente trabalho aplica-se à determinação de tório por meio da atividade do  $^{233}\text{Th}$ , quando a presença de elementos interferentes não permite a análise por ativação não destrutiva. O esquema de separação baseia-se na retenção do  $^{233}\text{Th}$  por uma resina saturada com tório elementar, por efeito da troca isotópica, e eluição dos radioisótopos interferentes por meio de uma solução de tório em meio de ácido clorídrico diluído. Foram considerados como interferentes os elementos que têm uma grande afinidade pela resina ou que emitem raios gama em energias próximas a 86,6 keV do  $^{233}\text{Th}$ , quando se usa um detector de NaI(Tl) para obter o espectro de raios gama das amostras irradiadas.

Determinou-se o tempo de equilíbrio para a troca isotópica do tório e os coeficientes de distribuição dos elementos interferentes nas resinas Bio-Rad AG 50 W (100-200

"mesh") com 4 a 8 por cento de divinilbenzeno (DVB), saturadas com tório.

Estabeleceram-se as condições mais favoráveis para a separação em termos de concentração de tório na solução, concentração de ácido clorídrico, grau de cruzamento da resina e vazão da solução através da resina.

O processo analítico foi aplicado na determinação de tório em amostras de diuranato de amônio (DUA) e em amostras de rochas padrões fornecidas pelo "United States Geological Survey".

Discutem-se também a sensibilidade, a precisão e a exatidão do método.

---

INVESTIGATIONS FOR THE RADIOCHEMICAL SEPARATION OF  $^{233}\text{Th}$  BY  
ISOTOPIC ION EXCHANGE. APPLICATION OF THE TECHNIQUE IN THE  
DETERMINATION OF THORIUM BY ACTIVATION ANALYSIS

CASIMIRO J.A. SEPÚLVEDA MUNITA

A B S T R A C T

The purpose of the present work is the application of the isotopic ion exchange procedure to establish an analytical method for the determination of thorium, by means of the  $^{233}\text{Th}$  activity, when the presence of interfering elements does not allow a direct non-destructive activation analysis. The separation is based on the retention of  $^{233}\text{Th}$  by a thorium saturated resin, due to the isotopic exchange effect, and subsequent elution of the interfering radioisotopes by a solution of thorium in diluted hydrochloric acid. The elements considered as interfering were those which either present a great affinity for the resin or emit gamma-rays with energies close to that of  $^{233}\text{Th}$  (86,6 keV), when a NaI(Tl) detector is used to obtain the gamma-ray spectra of the irradiated samples.

The equilibrium time for the thorium isotopic ion exchange and the distribution coefficients for the interfering elements were determined by using Bio-Rad AG 50 W

(100-200 mesh) resins, with 4 and 8 % of divinylbenzene.

The more favourable conditions for the separation were established in terms of the thorium and hydrochloric acid concentration in the solution, the resin cross-linking degree, and the solution flow through the resin.

The analytical method was applied to the determination of thorium in samples of ammonium diuranate, as well as in standard rock samples from the United States Geological Survey.

The sensitivity, precision and accuracy of the method are also discussed.

## S U M Á R I O

Pág.

|  |    |
|--|----|
| RESUMO .....   |    |
| ABSTRACT .....   |    |
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A TROCA ISO<br>TÓPICA E SUA ASSOCIAÇÃO À TROCA IÔNICA.. | 12 |
| II.1. - Troca Isotópica .....  | 12 |
| II.1.1. - Troca Isotópica Homogênea .....  | 14 |
| II.1.1.1. - Limitações da LEI DE TROCA DE PRIMEIRA<br>ORDEM .....                                  | 18 |
| II.1.2. - Troca Isotópica Heterogênea .....  | 20 |
| II.2. - Troca Isotópica Associada à Troca Iônica   | 22 |
| II.2.1. - Separação dos Radioisótopos Interferen <u>tes</u><br>.....                               | 25 |
| II.2.2. - Eluição Seletiva dos Radioisótopos Inter <u>ferentes</u><br>.....                        | 26 |
| CAPÍTULO III - INTERFERÊNCIAS .....  | 29 |
| III.1. - Interferências no Espectro de Raios Ga-<br>ma .....                                       | 30 |
| III.1.1 - Lantanídios .....  | 31 |

|  | Pág.   |
|--|--------|
| III.1.2. - Urânio .....  | 31     |
| III.1.3. - Cobalto .....   | 32     |
| III.1.4. - Manganês .....  | 33     |
| III.1.5. - Tântalo .....   | 33     |
| III.1.6. - Interferências Provocadas pelos Descen-<br>dentes do $^{232}\text{Th}$ .....      | 34     |
| III.2. - Interferências na Troca Isotópica .....   | 34     |
| III.2.1. - Zircônio e Háfnio .....   | 35     |
| III.2.2. - Lantanídeos .....   | 36     |
| III.2.3. - Bário .....   | 36     |
| III.2.4. - Césio .....   | 37     |
| III.2.5. - Ferro .....   | 37     |
| III.2.6. - Alumínio .....  | 38     |
| III.3. - Interferências Provocadas pelos Descen-<br>dentes Radioativos do Urânio Natural ... | 38     |
| <br>CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL .....   | <br>41 |
| - PARTE GERAL .....  | 41     |
| IV.1. - Equipamento e Material de Laboratório...   | 41     |
| IV.2. - Reagentes .....  | 42     |
| IV.3. - Padrões para as irradiações .....  | 46     |
| IV.4. - Traçadores Radioativos .....   | 46     |
| IV.4.1. - Preparação do $^{233}\text{Th}$ .....  | 46     |
| IV.4.2. - Preparação do $^{234}\text{Th}$ .....  | 47     |
| IV.5. - Preparação da Resina Saturada com Tório.   | 48     |
| IV.6. - Determinação da Capacidade das Resinas..   | 50     |
| IV.7. - Contagens .....  | 50     |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| CAPÍTULO V  | - DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO E FATORES DE SEPARAÇÃO .....                        | 52 |
| V.1.        | - Procedimento .....  | 52 |
| V.2.        | - Determinação do Tempo de Equilíbrio ....  | 53 |
| V.3.        | - Determinação dos Coeficientes de Distribuição em função da Concentração de Tório na Solução ..... | 58 |
| V.3.1.      | - Cálculo Teórico para a Distribuição do $^{234}\text{Th}$ entre a Resina e a Solução .....         | 58 |
| V.3.2.      | - Coeficientes de Distribuição dos Ions Interferentes .....   | 60 |
| V.4.        | - Fatores de Separação .....  | 61 |
| CAPÍTULO VI | - EXPERIMENTOS EM COLUNA .....  | 65 |
| VI.1.       | - Condições Experimentais .....   | 65 |
| VI.2.       | - Descendentes Radioativos do $^{232}\text{Th}$ na Resina .....                                     | 67 |
| VI.3.       | - Escolha das Variáveis .....   | 69 |
| VI.3.1.     | - Concentração de Tório na Solução .....  | 69 |
| VI.3.2.     | - Concentração de Ácido Clorídrico na Solução de Tório .....  | 70 |
| VI.3.3.     | - Concentração dos Elementos Interferentes na Solução de Tório .....                                | 71 |
| VI.3.4.     | - Grau de Cruzamento da Resina .....  | 71 |
| VI.3.5.     | - Vazão da Solução de Tório através da Resina .....   | 72 |
| VI.4.       | - Plano Experimental .....  | 72 |
| VI.5.       | - Procedimento .....  | 75 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| VI.6.                                     | - Interpretação Estatística .....   | 76  |
| VI.7.                                     | - Interpretação Estatística Aplicada aos Fatores de Separação.....                                | 78  |
| VI.8.                                     | - Determinação dos Fatores de Separação Ob- tidos em Experimentos realizados em Co- luna .....    | 80  |
| VI.9.                                     | - Estudo Comparativo da Eluição do <sup>152-154</sup> Eu em Resinas com 4 e 8 por cento de DVB .. | 85  |
| VI.10.                                    | - Verificação da Influência do Zircônio e Háfnio na Troca Isotópica do Tório .....                | 85  |
| VI.11.                                    | - Verificação da Influência do Ferro na Troca Isotópica do Tório.....                             | 87  |
| VI.12.                                    | - Verificação da Interferência do Tântalo na Troca Isotópica do Tório .....                       | 89  |
| CAPÍTULO VII- APLICAÇÕES ANALÍTICAS ..... |   | 93  |
| VII.1.                                    | - Determinação de Tório em Rochas .....   | 93  |
| VII.1.2.                                  | - Procedimento .....  | 93  |
| VII.1.3.                                  | - Rendimento da Separação .....   | 95  |
| VII.1.4.                                  | - Linearidade dos Resultados .....  | 97  |
| VII.1.5.                                  | - Sensibilidade do Método .....   | 99  |
| VII.1.6.                                  | - Análise de Rochas .....   | 100 |
| VII.1.7.                                  | - Eficiência da Troca Isotópica .....   | 101 |
| VII.2.                                    | - Determinação de Tório em Compostos de Urânio .....  | 101 |
| VII.2.1.                                  | - Descendentes Radioativos do Urânio Natu- ral .....  | 104 |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| VII.2.2.                                     | - Determinação da Atividade do $^{234}\text{Th}$ Presente em Massas Conhecidas de Urânio ...  | 105 |
| VII.2.3.                                     | - Procedimento Analítico .....  | 109 |
| VII.2.4.                                     | - Linearidade dos Resultados .....  | 110 |
| VII.2.5.                                     | - Sensibilidade do Método .....   | 113 |
| VII.2.6.                                     | - Aplicações .....  | 114 |
| CAPÍTULO VIII - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES ..... |   | 116 |
| APÊNDICE I                                   | - CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS DE INTERESSE PARA O PRESENTE TRABALHO .....   | 134 |
| APÊNDICE II                                  | - DESCENDENTES RADIOATIVOS DO TÓRIO NATURAL QUE EMITEM RAIOS GAMA ENTRE 50 e 130 keV  | 136 |
| APÊNDICE III                                 | - VALORES DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO PARA ÁCIDO CLORÍDRICO 0,2 e 0,5 MOLAR NA RESINA Bio-Rad AG 50 W X-8, 100-200 "mesh"          | 137 |
| APÊNDICE IV                                  | - DESCENDENTES RADIOATIVOS DAS FAMÍLIAS DO $^{235}\text{U}$ e $^{238}\text{U}$ QUE EMITEM RAIOS GAMA COM ENERGIAS DE 50 a 130 keV. .... | 139 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....             |   | 141 |

## CAPÍTULO I

### I N T R O D U Ç Ã O

A necessidade da obtenção de materiais de alta pureza, exigidos pelo desenvolvimento tecnológico e pelo interesse nos estudos geoquímicos e ecológicos, provocaram o desenvolvimento de novas técnicas analíticas e seu contínuo aprimoramento, no sentido de aumentar a sensibilidade dos métodos e a precisão e exatidão dos resultados que podem ser obtidos.

No caso do tório, essas técnicas foram desenvolvidas principalmente para atender o progresso da tecnologia nuclear, pois, de acordo com as especificações da "American Society for Testing and Materials", (ASTM)<sup>(3)</sup>, o teor de tório em urânio nuclearmente puro deve ser menor do que 10 partes por milhão.

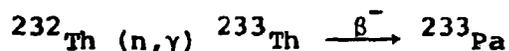
Dentre os vários métodos usados para a determinação de tório, destacam-se a espectrofotometria<sup>(5,7,16)</sup>, a espectrometria de massa<sup>(8,13,33)</sup>, a espectrometria de emissão<sup>(24)</sup>, a espectrometria por fluorescência de raios-x<sup>(50)</sup> e a análise por ativação. Esses métodos foram compilados por Morrison<sup>(32)</sup> com a observação de que só a espectrometria de massa e a análise por ativação permitem determinações de tó-

CAP. I

rio e urânio sem separação química. Todavia, para aumentar a sensibilidade do método e obter resultados mais precisos e exatos, é aconselhável fazer uma separação do tório visando uma pré-concentração e a eliminação de elementos interferentes.

A análise por ativação oferece duas alternativas para o tório que são:

- a) a determinação pela atividade do  $^{233}\text{Th}$  obtido por irradiação do tório natural com nêutrons;
- b) a determinação pela atividade do  $^{233}\text{Pa}$ , obtido pelo decaimento do  $^{233}\text{Th}$ , de acordo com a seguinte reação:



O tório também pode ser determinado instrumentalmente por análise por ativação pela contagem dos nêutrons retardados<sup>(4)</sup>, mas, como esse método é muito mais sensível para urânio, a presença deste elemento é uma séria interferência nas determinações de tório.

Segundo Mantel e colaboradores<sup>(26)</sup>, a atividade do  $^{233}\text{Pa}$  é mais usada do que a do  $^{233}\text{Th}$  nas análises de tório por ativação. Esses pesquisadores observam que, para obter boa exatidão nas determinações de tório por meio da atividade do  $^{233}\text{Pa}$ , é necessário esperar o decaimento do  $^{239}\text{Np}$ , formado pelo decaimento beta do  $^{239}\text{U}$ , porque geralmente o urânio está presente nas amostras que contém tório. Para amostras onde a

CAP. I

relação U/Th corresponde a 2:1, é necessário esperar cerca de quatro dias para que os picos principais do espectro de raios gama do  $^{233}\text{Pa}$ , em 300 e 312 keV, sejam livres das interferências provocadas pelo espectro de raios gama do  $^{239}\text{Np}$  cuja meia vida é de 2,35 dias. Note-se que, no trabalho citado<sup>(26)</sup>, os autores só se preocupam com a interferência do  $^{239}\text{Np}$ , sem levar em conta aquelas provocadas pela presença de outros radioisótopos que também se podem formar durante a irradiação.

Com a finalidade de diminuir a interferência provocada pela formação de outros radioisótopos, Meyer<sup>(31)</sup> estudou a determinação de tório e de urânio pelas atividades do  $^{233}\text{Pa}$  e do  $^{239}\text{Np}$ , obtidos por irradiação com nêutrons epitérmicos, aproveitando o fato das integrais de ressonância do urânio e do tório serem muito maiores do que aquelas da maioria dos elementos leves (número atômico até 30). Sem especificar a relação entre as concentrações de urânio e de tório, o autor<sup>(31)</sup> afirma que a atividade do  $^{233}\text{Pa}$  pode ser medida depois de dois dias de decaimento do  $^{239}\text{Np}$ , mas, se a desproporção entre as concentrações desses dois elementos for muito grande, favorecendo a concentração de urânio, o tempo de espera para o decaimento do  $^{239}\text{Np}$  pode ser de trinta dias ou mais. Apesar de as interferências provocadas por outros radioisótopos serem bem reduzidas, quando se usa esse tipo de irradiação, Meyer<sup>(31)</sup> observa que, mesmo assim, outros radioisótopos podem interferir na determinação do tório.

As mesmas dificuldades, quanto ao tempo exigido

CAP. I

do para o decaimento dos radioisótopos interferentes, foram enfrentadas por outros pesquisadores<sup>(10,35,53)</sup> nas determinações de tório, usando ou não irradiações com nêutrons epitérmicos, quando usaram a atividade do  $^{233}\text{Pa}$  nas análises.

Num trabalho recente, Gladney e colaboradores<sup>(18)</sup>, com a finalidade de reduzir o tempo exigido para as análises, usaram irradiações de um a cinco minutos com nêutrons epitérmicos para a obtenção do  $^{233}\text{Th}$ . Deve-se observar que o fluxo de nêutrons epitérmicos usado por esses autores foi de  $2 \cdot 10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , bastante alto em comparação com o fluxo de nêutrons epitérmicos do qual se dispõe, nas instalações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), para irradiações pneumáticas (da ordem de  $10^{11} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Utilizando um detector de Ge-Li com resolução de 0,50 keV no pico em 122 keV do espectro de raios gama do  $^{57}\text{Co}$ , Gladney e colaboradores<sup>(18)</sup> obtiveram para o tório limites de determinação de oito a vinte partes por milhão, usando um grama de amostra para as análises. As medidas foram baseadas na área do pico em 87 keV do espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ . Os autores<sup>(18)</sup> chamam a atenção para o fato de o  $^{239}\text{U}$  emitir raios gama em 86,7 keV e observam que, apesar de a intensidade desse pico ser muito baixa, a presença de  $^{239}\text{U}$  pode prejudicar as determinações de tório, quando a concentração de urânio na amostra fôr muito maior do que a de tório. Como as meias-vidas do  $^{239}\text{U}$  e do  $^{233}\text{Th}$  são muito semelhantes (23,5 minutos e 22,1 minutos, respectivamente) não existe a possibilidade de esperar o decaimento do  $^{239}\text{U}$  para medir a atividade do  $^{233}\text{Th}$ . Os

CAP. I

mesmos autores citam também a interferência proveniente do  $^{153}\text{Sm}$ , observada nas análises de alguns padrões do "National Bureau of Standards", (NBS), quando realizadas pelo método proposto por eles.

Diante das dificuldades apresentadas pela determinação do tório por ativação sem separação química, julgou-se importante o desenvolvimento de um esquema analítico que permita a separação rápida e quantitativa do  $^{233}\text{Th}$  para poder ser aplicado na determinação de microquantidades de tório.

Os esquemas analíticos para as separações radioquímicas são geralmente complexos, pois exigem várias etapas para a purificação do radioisótopo de interesse. Quando a meia-vida desse radioisótopo é de alguns minutos, como é o caso do  $^{233}\text{Th}$ , as possibilidades de uma separação química ficam limitadas, visto estar em jogo a sensibilidade da análise.

A troca isotópica, cuja aplicação mais importante tem sido para a separação dos radioisótopos de urânio (17,27,43,47), já foi usada com sucesso em separações radioquímicas. Meinke e colaboradores (11,12,37,48,55) aplicaram essa técnica para a separação de radioisótopos em amálgamas. Kuroda e Oguma (25) utilizaram a troca isotópica para separar  $^{90}\text{Sr}$  de  $^{90}\text{Y}$ . Tang e Maletskos (56) usaram essa técnica para a determinação de sódio e potássio em amostras biológicas por meio do  $^{24}\text{Na}$  e  $^{42}\text{K}$ . Handley (20) aplicou a troca isotópica as-

CAP. I

sociada à extração com solventes para a determinação do mercúrio. Qureshi<sup>(44,45)</sup> obteve a separação de radioisótopos de cobalto e de antimônio de outros radionuclídeos, usando a troca isotópica que ocorre em compostos insolúveis de cobalto e de antimônio, respectivamente. A troca isotópica de  $^{65}\text{Zn}$  em amálgama de zinco foi usada por Silker<sup>(51)</sup> para a separação de  $^{65}\text{Zn}$  da água usada na refrigeração de reatores nucleares. Essa técnica também foi aplicada para preparar fontes de radiação beta<sup>(30)</sup>. Em todos esses trabalhos, a troca isotópica foi aplicada para resolver problemas bem específicos.

Um trabalho de caráter mais geral foi desenvolvido por Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> que utilizaram a troca isotópica associada à troca iônica para a separação radioquímica de vários elementos e chamam a atenção para a viabilidade de sua aplicação na análise por ativação de elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta, salientando a simplicidade e rapidez do método. De acordo com esses autores, a separação de radioisótopos por meio da troca isotópica, associada à troca iônica, baseia-se no fato de que, ao percolar uma solução contendo um radioisótopo  $M^*$  de um elemento M por uma resina trocadora de íons na forma R-M, o radioisótopo  $M^*$  será facilmente retido graças ao equilíbrio de troca isotópica, desde que M tenha grande afinidade pela resina. Se um radioisótopo  $t^*$  de um elemento t, presente na solução, foi retido pela resina, será facilmente eluído por uma solução de M, desde que a afinidade de t pela resina seja menor que a de M.

CAP. I

Tendo em vista esse comportamento dos íons, estabeleceram-se no presente trabalho as condições para que a troca isotópica entre o  $^{233}\text{Th}$  em solução e o tório que satura a resina seja máxima. Usou-se  $^{234}\text{Th}$  como traçador nos experimentos, porque a meia-vida deste radioisótopo é mais longa que a do  $^{233}\text{Th}$  (24,1 dias e 22,1 minutos, respectivamente), tornando mais fácil a execução do trabalho.

Para estabelecer as condições que permitem uma troca isotópica máxima, foi preciso definir quais os radioisótopos que devem ser considerados interferentes no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ . O grau de interferência causada pela presença desses radioisótopos depende da resolução do detector usado para levantar o espectro de raios gama. No presente trabalho, optou-se pelo uso de um detector de NaI(Tl) embora sua resolução seja bem menor do que aquela dos detectores de Ge(Li). Apesar de sua alta resolução, nem sempre é conveniente usar detectores de Ge(Li) em vista de sua baixa eficiência, comparada com aquela dos detectores de NaI(Tl). Como uma das finalidades deste trabalho é obter boa sensibilidade nas análises, todas as medidas foram feitas com um detector de NaI(Tl) e consideraram-se interferentes os elementos que dão origem a radioisótopos cujos espectros de raios gama apresentam picos entre 50 e 130 keV, visto que o pico principal do espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  se localiza em 86,6 keV.

Além das interferências espectrais, foram também consideradas aquelas causadas por elementos que possuem

CAP. I

grande afinidade pela resina trocadora de íons e podem substituir o tório por troca iônica:

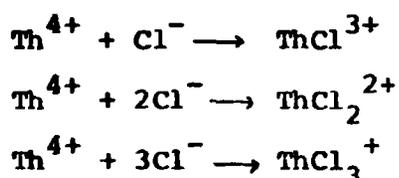
Todos os problemas referentes às interferências são discutidos no Capítulo III.

É preciso observar que o esquema de separação proposto por Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> é válido dentro de certas condições de concentração dos íons, isto é, mesmo que um íon interferente tenha uma afinidade pela resina menor do que a do tório, prevalece a lei da ação das massas e estes íons podem substituir parcialmente o tório na resina. Por esse motivo, julgou-se necessário fazer um pré-tratamento das amostras para remover o excesso de íons presentes.

Esse pré-tratamento deve ser estabelecido para cada tipo de amostra a ser analisada. Em todas as amostras analisadas neste trabalho, depois da eliminação do excesso de íons presentes por métodos adequados, o tório, acompanhado por seu traçador radioativo, foi co-precipitado com hidróxido férrico. Esse precipitado, depois de irradiado, foi dissolvido em ácido clorídrico diluído e a solução foi percolada pela resina. Nessas condições, a solução de tório continha um excesso de íons férricos o que tornou necessário o estudo do comportamento desses íons, quando em contato com a resina saturada com tório, para verificar se a troca isotópica do  $^{233}\text{Th}$  seria prejudicada.

CAP. I

Outro fato importante para a obtenção de uma troca isotópica máxima entre o  $^{233}\text{Th}$  e o tório na resina é a concentração de ácido clorídrico na solução a ser percolada pela resina e na solução de lavagem. Em presença de ácido clorídrico, o tório forma gradualmente, com o aumento da concentração de ácido na solução, os seguintes complexos<sup>(21)</sup>:



Tendo em vista esse comportamento do tório e os valores dos coeficientes de distribuição do tório entre uma resina catiônica forte e soluções de ácido clorídrico em várias concentrações, determinados por Strelow<sup>(54)</sup>, podia-se prever que os melhores resultados seriam obtidos com soluções bem diluídas de ácido clorídrico. Outros detalhes sobre esse aspecto do trabalho são apresentados no Capítulo II, onde se discute também a importância da concentração de tório na solução de lavagem da resina, após a percolação da solução da amostra, para eliminar os íons interferentes que tenham sido retidos por troca iônica.

Verificou-se também a influência do grau de cruzamento da resina na troca isotópica do tório, embora Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> tenham usado só resinas com 8 por cento de divinilbenzeno (DVB) nos experimentos realizados.

CAP. I

Resumindo, neste trabalho foi estudada a influência de quatro variáveis na troca isotópica do tório, a saber:

- 1) concentração de tório
  - 2) concentração de ácido clorídrico
  - 3) concentração dos íons interferentes na solução da amostra e
  - 4) grau de cruzamento da resina.
- } na solução da amostra  
e solução da lavagem  
da resina

Os experimentos foram realizados de maneira a permitir uma interpretação estatística por meio de um delineamento fatorial para poder concluir quais as condições que permitem uma troca isotópica máxima e, ao mesmo tempo, a menor retenção de íons interferentes na resina.

Uma vez estabelecidas as condições mais favoráveis para a separação do  $^{233}\text{Th}$ , estudou-se a possibilidade da aplicação do método para a determinação de tório em rochas e em compostos de urânio. Analisaram-se quatro amostras de rochas padrões, fornecidas pelo "United States Geological Survey", (USGS), a saber: GSP-1 (granodiorito), G-2 (granito), JB-1 (basalto) e BCR-1 (basalto) cujos teores de tório foram determinados por muitos pesquisadores e os resultados das análises foram compilados por Flanagan<sup>(15)</sup>.

Os compostos de urânio analisados foram amostras de diuranato de amônio (DUA) fornecidas pela Divisão de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e

CAP. I

Nucleares, onde o tório foi determinado por espectrofotometria.

As amostras de DUA sofreram um pré-tratamento para separar a maior parte do urânio. A técnica usada para a separação foi a extração com solventes, utilizando fosfato de tri-n-butiça (TBP) puro como agente extrator. Kertes e Halpern<sup>(23)</sup> indicam que a extração do cloreto de uranilo é muito dependente da concentração de ácido clorídrico na fase aquosa. De acordo com Peppard e colaboradores<sup>(39,40)</sup>, o Th(IV) não é extraído quando a concentração de ácido clorídrico é 5 M enquanto que o U(VI), nessa concentração de ácido, apresenta um máximo de extração. Depois da extração do urânio, o tório foi co-precipitado com hidróxido férrico, conforme foi mencionado anteriormente.

Com o presente trabalho, pretende-se ampliar as possibilidades de aplicação da análise por ativação para o tório e, ao mesmo tempo, propor um método analítico que possa ser usado na dosagem de microquantidade de tório.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A TROCA ISOTÓPICA E SUA ASSOCIAÇÃO À TROCA IÔNICA

Na primeira parte deste Capítulo descrevem-se alguns aspectos da troca isotópica e, na segunda parte, relaciona-se a troca isotópica com a troca iônica, já que o presente trabalho baseia-se na associação dessas duas técnicas.

#### II.1. TROCA ISOTÓPICA

A troca isotópica é definida por Hafssinsky <sup>(19)</sup> como sendo a substituição espontânea e recíproca de um átomo de uma espécie molecular por outro átomo de mesmo número atômico e de massa igual ou diferente, proveniente da mesma ou de outra espécie molecular. As duas espécies moleculares podem diferir entre si na constituição química, física ou em ambas. Os átomos envolvidos na troca podem ser eletricamente neutros ou carregados e radioativos ou estáveis. Por esta definição, a velocidade da troca num determinado sistema independe da natureza da espécie que contém o átomo radioativo.

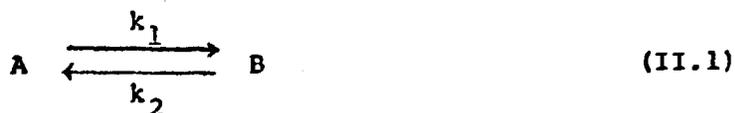
Para a ocorrência da troca isotópica é neces-

CAP. II

sário freqüentemente fornecer energia ao sistema mas, no processo, observa-se uma diminuição da energia livre<sup>(19)</sup>. Esta diminuição está relacionada com o aumento de entropia do sistema, em consequência da nova distribuição dos átomos radioativos. A energia interna do sistema não sofre variação sensível, porque o estado inicial e final são praticamente idênticos.

A variação da energia livre provocada por qualquer outra transformação do sistema deve, em princípio, ser nula, isto é, a troca isotópica não deve ser acompanhada por variação de massa. No presente trabalho, por exemplo, aplica-se a troca isotópica entre os átomos de  $^{234}\text{Th}$  contidos numa solução e os átomos de  $^{232}\text{Th}$  retidos numa resina catiônica saturada com tório. Nestas condições, não pode ocorrer a troca iônica, isto é, só pode haver troca isotópica entre os átomos. Admitindo que a resina não esteja totalmente saturada, além da troca isotópica, pode ocorrer a retenção de átomos de tório da solução pelos pontos ativos livres da resina. Neste último caso, há transferência de massa de uma fase para a outra durante o processo e, como consequência, há variação de energia livre do sistema.

Quando existe somente a troca isotópica, as constantes de equilíbrio  $k_1$  e  $k_2$  entre o estado inicial A e o estado final B, conforme a equação:



CAP. II

devem ser iguais.

As trocas isotópicas são geralmente térmicas, isto é, a energia necessária para o processo é obtida por agitação térmica. Algumas trocas são, porém, aceleradas pela luz ou mesmo pelas radiações ionizantes.

Dependendo do sistema em que ocorre, a troca isotópica pode ser homogênea ou heterogênea e esses dois tipos diferem entre si quanto ao aspecto cinético<sup>(19)</sup>.

### II.1.1 TROCA ISOTÓPICA HOMOGENEA

De acordo com McKay<sup>(29)</sup>, as trocas homogêneas são sempre de primeira ordem em relação ao tempo, qualquer que seja o mecanismo do processo.

Para descrever a troca isotópica homogênea, Johnston<sup>(22)</sup> supõe duas espécies moleculares AM e BM, em equilíbrio dinâmico numa solução, onde a espécie AM está marcada com um isótopo M\*, distribuído homogeneamente em AM, e que as condições sejam as seguintes:

$$x_0 = [AM] + [AM^*] \quad (\text{no tempo } t = 0) \quad (\text{II.2})$$

$$x = [AM^*] \quad (\text{II.3})$$

$$b = [BM] \quad (\text{II.4})$$

CAP. II

$$a = [AM] + [AM^*] \quad (\text{num tempo } t \text{ qualquer}) \quad (\text{II.5})$$

Estabelece-se uma troca isotópica entre  $M^*$  de  $AM^*$  e  $M$  de  $BM$ , conforme o equilíbrio:



Foi admitido que o efeito isotópico é desprezível e que as concentrações molares  $x$  de  $AM^*$  e  $y$  de  $BM^*$  variam durante o processo até o equilíbrio onde são atingidas as seguintes condições:

$$\begin{aligned} x &= x_{\infty} \\ y &= y_{\infty} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Supõe-se também que a meia-vida do radioisótopo  $M^*$  é suficientemente longa para que o decaimento seja desprezível durante o processo. No equilíbrio tem-se:

$$\frac{x_{\infty}}{a} = \frac{y_{\infty}}{b} \quad (\text{II.8})$$

o que quer dizer que  $M^*$  se distribue no sistema proporcionalmente com as concentrações molares de  $AM$  e  $BM$ . Em qualquer momento tem-se:

$$X_0 = x + y = x_{\infty} + y_{\infty} \quad (\text{II.9})$$

CAP. II

A taxa de formação de  $BM^*$  é dada pela equação:

$$\frac{dy}{dt} = R \left( \frac{x}{a} - \frac{y}{b} \right) \quad (II.10)$$

onde  $R$  é a taxa de troca de  $M^*$  entre  $AM$  e  $BM$ . Num sistema de composição química definida e fixa, à temperatura constante, o valor de  $R$ , cuja dimensão é  $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , é constante.

O significado dos termos entre parêntesis na equação (II.10) é o seguinte:

$\frac{x}{a}$  é a probabilidade de  $M^*$  passar de  $AM^*$  para  $BM$  ;

$\frac{y}{b}$  é a probabilidade de  $M^*$  passar de  $BM^*$  para  $AM$ .

Da equação (II.8) tem-se que:

$$x_{\infty} = y_{\infty} \frac{a}{b} \quad (II.11)$$

e, da equação (II.9), acha-se que:

$$x_{\infty} = x + y - y_{\infty} \quad (II.12)$$

A partir das equações (II.11) e (II.12) tem-se:

$$x = y_{\infty} \left( \frac{a+b}{b} \right) - y \quad (II.13)$$

Substituindo o valor de  $x$  de (II.13) em (II.10),  
acha-se que a taxa de formação de  $BM^*$  é dada por:

CAP. II

$$\frac{dy}{dt} = R \left[ y_{\infty} \left( \frac{a+b}{ab} \right) - \left( \frac{y}{a} + \frac{y}{b} \right) \right] \quad (\text{II.14})$$

ou

$$\frac{dy}{dt} = R \left( \frac{a+b}{ab} \right) (y_{\infty} - y) \quad (\text{II.15})$$

Reajustando a equação (II.15), tem-se:

$$\frac{dy}{y_{\infty} - y} = R \left( \frac{a+b}{ab} \right) dt \quad (\text{II.16})$$

cuja integral vai dar:

$$-\log (y_{\infty} - y) = R \left( \frac{a+b}{ab} \right) t - \log y_{\infty} \quad (\text{II.17})$$

ou

$$\log \left( \frac{y_{\infty} - y}{y_{\infty}} \right) = - R \left( \frac{a+b}{ab} \right) t \quad (\text{II.18})$$

Definindo-se a fração de troca por:

$$F = \frac{y}{y_{\infty}} \quad (\text{II.19})$$

a equação (II.18) torna-se:

$$\log (1 - F) = - R \left( \frac{a+b}{ab} \right) t \quad (\text{II.20})$$

conhecida como "Lei de troca de Primeira Ordem".

Essa dedução, feita por Johnston<sup>(22)</sup>, foi baseada na medida da atividade crescente de M\* em BM\*, sem ati-

CAP. II

vidade, por hipótese, no início do processo. Chega-se ao mesmo resultado por meio de medidas do decréscimo de  $M^*$  em  $AM^*$  só que, neste caso, a fração de troca é:

$$F = \frac{X_0 - x}{X_0 - x_{\infty}} \quad (\text{II.21})$$

Teoricamente, com uma só medida de  $F$ , é possível calcular  $R$ , mas, na prática,  $R$  é determinado graficamente. A equação (II.20) pode ser estendida ao caso geral da troca de  $M$  entre  $AM_m$  e  $BM_n$  desde que os grupos  $M$ , em cada molécula, tenham a mesma probabilidade de troca.

#### II.1.1.1 LIMITAÇÕES DA LEI DE TROCA DE PRIMEIRA ORDEM

Na dedução da equação (II.20), admitiu-se que  $R$ , em qualquer instante  $t$ , pode descrever a distribuição de  $M^*$  entre  $AM$  e  $BM$ . Johnston<sup>(22)</sup> chama a atenção para dois casos em que isso não acontece, a saber:

- 19) Quando as massas atômicas de  $M$  e  $M^*$  são suficientemente diferentes para que as respectivas velocidades de troca diferam entre si por valores maiores que os erros experimentais;
- 20) Quando a troca ocorre por meio de um ou mais processos intermediários em que se formam espécies químicas de existência transitória.

CAP. II

O primeiro caso pode acontecer com isótopos de massa atômica igual ou menor do que 30. Nessas circunstâncias, o efeito isotópico pode ser pronunciado fazendo com que as velocidades das reações envolvidas na troca difiram de modo significativo para os isótopos em questão.

No segundo caso, a taxa de troca que se realiza por meio de um mecanismo complexo pode ser representada pela equação genérica:

$$R = k a^m b^n \quad (\text{II.22})$$

Se, na troca, ocorrem reações intermediárias, a equação (II.22) torna-se:

$$R = R_1 + R_2 + \dots = k_1 a^m b^n + k_2 a^m b^n + \dots \quad (\text{II.23})$$

onde  $k_1, k_2, \dots$  são as constantes características de cada reação. Vê-se assim que o efeito isotópico, além de depender da diferença significativa entre as massas atômicas dos isótopos envolvidos, depende também do mecanismo do processo, isto é, do conjunto de reações que ocorrem para a realização da troca isotópica.

CAP. II

## II.1.2 TROCA ISOTÓPICA HETEROGÊNEA

Os primeiros trabalhos realizados com sistemas sólido-gás e sólido-líquido foram compilados por Myers e Prestwood<sup>(34)</sup>. Nesses sistemas foi observado que quase sempre ocorre uma troca inicial relativamente rápida entre moléculas da superfície do sólido e a outra fase, seguida por uma troca mais lenta no interior do sólido.

Johnston<sup>(22)</sup> descreve o processo de troca num sistema sólido-líquido por meio de três etapas:

- 1) Difusão do soluto na solução até a interface sólido-líquido;
- 2) Troca entre átomos ou moléculas da interface do sólido e aquelas da camada interfacial da solução;
- 3) Difusão das moléculas ou átomos que sofreram a troca na superfície, para o interior do sólido.

Nos sistemas formados por um composto sólido iônico, em contato com uma solução saturada desse mesmo composto, a velocidade da troca é determinada pela segunda etapa. Em outros sistemas, a velocidade da troca isotópica pode ser considerada como sendo a resultante de duas componentes: uma rápida, a troca na interface, e outra mais lenta, a difusão, caracterizada por uma meia-vida muito bem definida.

Quando a troca na superfície é suficientemente rápida, o processo pode ser descrito por uma equação semelhan

CAP. II

te à equação (II.20), admitindo-se que tenha sido alcançado o equilíbrio entre a solução e a superfície do sólido. Nessas condições, a troca é descrita pela seguinte equação<sup>(22)</sup>:

$$\log(1 - F') = \frac{R (a + b) t}{(a + m_s)(b - m_s)} \quad (\text{II.24})$$

onde:

$a$  = número de átomos-grama de M na solução

$b$  = número de átomos-grama de M no sólido

$m_s$  = número de átomos-grama de M na camada superficial

Na equação (II.24) o valor de  $F'$  é dado por:

$$F' = \frac{S'_0 - S_t}{S'_0 - S_\infty} \quad (\text{II.25})$$

onde:

$S'_0$  = atividade específica da solução em equilíbrio com a superfície do sólido

$S_t$  = atividade específica da solução no tempo  $t$

$S_\infty$  = atividade específica da solução depois de atingido o equilíbrio da troca isotópica.

Nas condições experimentais, geralmente  $b \gg a$  e, conseqüentemente,  $S'_\infty \ll S'_0$  e  $S_\infty \ll S_0$  onde  $S_0$  é a atividade específica inicial da solução.

CAP. II

$$\text{Assim: } (1 - F') \cong \frac{S_t}{S_0} \quad (\text{II.26})$$

e

$$(1 - F) \cong \frac{S_t}{S_0} \quad (\text{II.27})$$

onde  $F$  é a troca ocorrida no tempo  $t$  sem a correção feita para a troca inicial entre a superfície do sólido e a solução. Como  $1 - F'$  e  $1 - F$  variam linearmente com  $S_t$ , esta dependência pode ser usada para calcular a velocidade da troca no interior do sólido.

## II.2 TROCA ISOTÓPICA ASSOCIADA À TROCA IÔNICA

A associação dessas duas técnicas foi examinada por Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> que consideraram um sistema constituído por uma fase líquida, contendo um radioisótopo  $M^*$  e uma resina trocadora de íons saturada com  $M$ . Entre a fase líquida (1) e a fase sólida (2) estabelece-se o seguinte equilíbrio:



No equilíbrio, quando a relação  $[M^*]/[M]$  for a mesma nas duas fases, a troca será máxima. Nessas condições, chamando de  $N_1$  e  $N_2$  o número de equivalentes-grama de  $M$ , nas fases (1) e (2), respectivamente, a relação entre o número de íons  $M^*$  da fase (2) e o número de íons  $M^*$  na fase (1) será

CAP. II

$N_2/N_1$ , isto é, a atividade total será assim distribuída:

$$\text{Atividade na fase (1)} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (\text{II.29})$$

$$\text{Atividade na fase (2)} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (\text{II.30})$$

O rendimento,  $\rho$ , da troca isotópica, isto é, a fração da atividade inicial que passou para a resina é dada pela seguinte expressão:

$$\rho = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cdot F \cdot \frac{1}{1 + \frac{A}{K_M}} \quad (\text{II.31})$$

onde:

$$F = \frac{[M^*]}{[M^*] + [M]} \quad (\text{II.32})$$

As concentrações indicadas referem-se às concentrações totais no sistema;  $K_M$  é a constante aparente de troca iônica para o seguinte equilíbrio:



é o valor de  $A$  é dado pela seguinte expressão:

$$A = \frac{1}{x} - 1 \quad (\text{II.34})$$

CAP. II

onde X é a fração iônica de M na solução e  $1 - X$  é a concentração dos outros íons na solução, depois de atingido o equilíbrio.

Pelas expressões (II.31) e (II.32), verifica-se que o rendimento da troca isotópica diminui com a concentração de M na solução, isto é, à medida que se aumenta a massa de carregador de M na fase líquida, o rendimento da troca diminui.

No equilíbrio,  $1 - \rho$  representa a fração da atividade inicial que permanece na solução. Assim,  $\rho/1-\rho$  exprime a partição dos íons radioativos entre resina e solução conforme a expressão:

$$\frac{\rho}{1 - \rho} = \frac{1}{\left(\frac{N_1}{N_2} + 1\right) \left(\frac{1 + A/K_M}{F}\right) - 1} \quad (\text{II.35})$$

e é proporcional ao coeficiente de distribuição, D, definido pela expressão:

$$D_M = \frac{[M^*]_R}{[M^*]_S} \quad (\text{II.36})$$

onde os índices R e S exprimem resina e solução, respectivamente.

CAP. II

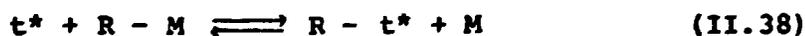
II.2.1 SEPARAÇÃO DOS RADIOISÓTOPOS  
INTERFERENTES

Se, além de  $M^*$ , estiverem presentes na solução outros radioisótopos, genericamente indicados por  $t^*$ , para cada um deles haverá uma distribuição característica entre a resina e a solução, de acordo com o seguinte coeficiente de distribuição:

$$D_t = \frac{[t^*]_R}{[t^*]_S} \quad (\text{II.37})$$

Por hipótese, o radioisótopo  $t^*$ , como também os isótopos não radioativos correspondentes, estão presentes ao nível de traços.

Para o equilíbrio:



o rendimento da retenção de  $t^*$  pela resina  $R - M$ , em primeira aproximação, pode ser expresso pela equação:

$$\rho_{t^*} = \frac{1}{1 + \frac{B}{K_{t/M}}} \quad (\text{II.39})$$

onde  $B$  é uma função de  $K_M$  e das frações iônicas de  $t^*$  e de  $M^*$

CAP. II

na solução.

A distribuição do radioisótopo  $t^*$  entre a resina e a solução, no equilíbrio, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{\rho_{t^*}}{1 - \rho_{t^*}} = \frac{K_{t/M}}{B} \quad (\text{II.40})$$

e o fator de separação entre  $M^*$  e  $t^*$  é dado pela equação:

$$\alpha_{M/t} = \frac{D_M}{D_t} = \frac{\rho}{1 - \rho} = \frac{1 - \rho_{t^*}}{\rho_{t^*}} \quad (\text{II.41})$$

e pode ser determinado experimentalmente.

### II.2.2 ELUIÇÃO SELETIVA DOS RADIOISÓTOPOS INTERFERENTES

Se um elemento  $M$  tem grande afinidade pela resina, ao percolar uma solução que contém íons radioativos  $M^*$  por uma resina na forma  $R - M$ , os íons  $M^*$  serão retidos, como consequência da troca isotópica.

Se, na mesma solução, estiverem presentes os íons radioativos  $t^*$ , ao nível de traços, estes íons podem ser retidos por troca iônica.

Ao percolar uma solução de lavagem contendo

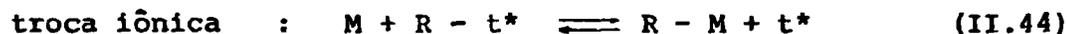
CAP. II

íons M, poderá haver eluição dos íons t\* que passarão para o efluente. Simultaneamente, pode ocorrer uma nova troca isotópica entre os íons M\* que haviam sido retidos e os íons M na solução, resultando numa perda de M\* no efluente. As várias etapas da separação são:

## Etapas de carga:



## Etapas de eluição:



Uma grande afinidade de M pela resina favorece o equilíbrio (II.42) no sentido da retenção de M\* pela resina. De acordo com a equação (II.35), dois fatores são importantes para essa etapa: o fator  $K_M$  e o fator  $N_1/N_2$ . Este último deve ser pequeno, isto é, a concentração de M na solução deve ser baixa.

Por outro lado, para que a retenção de t\* pela resina seja pequena, no equilíbrio (II.43), é preciso aumentar o fator B da equação (II.40), aumentando a concentração de

CAP. II

M na solução. Como esses dois efeitos são opostos, existe um compromisso na escolha da concentração de M na solução.

A passagem de  $M^*$  da solução para a resina depende também da concentração relativa de M nas duas fases. A relação  $N_1/N_2$  de acordo com Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> deve ser pelo menos 1/20 para que, no equilíbrio, o rendimento da troca isotópica seja da ordem de 95 por cento.

### CAPÍTULO III

#### I N T E R F E R Ê N C I A S

Os elementos que interferem na análise por ativação do tório, quando se usa a atividade do  $^{233}\text{Th}$  e não se faz separação química, são todos aqueles que dão origem a radioisótopos que emitem raios gama em energias próximas a 86,6 keV e elementos que se ativam facilmente, quando submetidos a irradiações com nêutrons. As características nucleares de todos os radioisótopos formados por reação  $(n, \gamma)$  e relacionados com o presente trabalho foram incluídas no Apêndice I.

Visto que o método proposto envolve a troca isotópica do  $^{233}\text{Th}$  em resina saturada com tório, é preciso considerar também as interferências provocadas por radioisótopos descendentes do  $^{232}\text{Th}$ . No Apêndice II estão relacionados os radioisótopos que pertencem à família do tório e que emitem raios gama com energias entre 50 e 130 keV.

O próprio esquema de separação pode introduzir limitações decorrentes das técnicas envolvidas. No caso da troca isotópica associada à troca iônica, devem ser considerados interferentes químicos os elementos que, por terem grande afinidade por resinas catiônicas fortes, podem substituir par

CAP. III

cialmente o tório na resina, por efeito de troca iônica.

Além desses tipos de interferências, devem ser considerados também os radioisótopos que pertencem à família do urânio natural, quando as amostras a serem analisadas são compostos de urânio ou minerais com alta porcentagem desse elemento. O tipo de interferência provocada pela presença desses radioisótopos também se relaciona com o espectro de raios gama, mas será estudada a parte, porque seu interesse se limita às amostras onde o urânio é um macroconstituente.

### III.1 INTERFERÊNCIAS NO ESPECTRO DE RAIOS GAMA

Como em todos os experimentos foi usado um detector de NaI(Tl) para as medidas da radioatividade e para a obtenção dos espectros de raios gama, foram considerados interferentes os radioisótopos que emitem raios gama no intervalo entre 50 e 130 keV. Foram considerados interferentes também os elementos que, por suas características nucleares, se ativam com muita facilidade, mesmo em irradiações de poucos minutos, dificultando ou mesmo impossibilitando a contagem da amostra.

Seguem-se algumas considerações sobre elementos que, após a irradiação com nêutrons, devem ser considerados interferências radioativas na determinação do tório pela atividade do  $^{233}\text{Th}$ .

CAP. III

## III.1.1. LANTANÍDIOS

Observa-se, no Apêndice I, uma predominância de radioisótopos interferentes formados a partir de elementos desse grupo. De todos esses radioisótopos, o que mais interfere, na análise por ativação do tório pela atividade do  $^{233}\text{Th}$ , é o  $^{155}\text{Sm}$  com meia-vida de 22,4 minutos, muito semelhante à do  $^{233}\text{Th}$ , e apresentando um pico em 105 keV no espectro de raios gama.

Escolheu-se o  $^{152-154}\text{Eu}$  para estudar a separação dos lantanídeos por ser um radioisótopo de fácil obtenção e por causa da sua meia-vida longa. Fizeram-se experimentos também com  $^{140}\text{La}$  e  $^{169}\text{Yb}$ , como representantes dos lantanídeos leves e pesados, respectivamente.

## III.1.2 URÂNIO

A interferência principal provocada pela presença de urânio na amostra deve-se à formação do  $^{239}\text{U}$ , na irradiação com nêutrons. Além de o  $^{239}\text{U}$  e o  $^{233}\text{Th}$  apresentarem picos muito próximos no espectro de raios gama (em 74,7 keV e 86,6 keV, respectivamente) suas meias-vidas são quase iguais (23,5 minutos para o  $^{239}\text{U}$  e 22,1 minutos para o  $^{233}\text{Th}$ ). Outro fator importante a ser considerado é que, nas mesmas condições de irradiação e de massa, a intensidade do pico em 74 keV

CAP. III

no espectro de raios gama do  $^{239}\text{U}$  é cerca de 15 vezes maior que a do pico em 86,6 keV do  $^{233}\text{Th}$ . Assim, a interferência do urânio deve ser perceptível mesmo que o teor de urânio na amostra seja da ordem de 20 vezes menor que a do tório.

Apesar de as irradiações serem curtas, é preciso lembrar a formação dos produtos radioativos de fissão a partir do  $^{235}\text{U}$ . A interferência provocada por esses radioisótopos será tanto mais pronunciada quanto maior for o teor de urânio na amostra.

Deve-se levar em conta também que o urânio e tório estão geralmente associados na natureza o que torna indispensável o estudo da separação desses dois elementos.

### III.1.3 COBALTO

Quando irradiado com nêutrons durante poucos minutos, o cobalto dá origem ao  $^{60\text{m}}\text{Co}$  com meia-vida de 10,5 minutos.

A interferência do  $^{60\text{m}}\text{Co}$  foi levada em consideração, porque apresenta um pico em 58,5 keV no espectro de raios gama e a formação desse radioisótopo é provocada pelas características nucleares envolvidas, conforme pode ser visto no Apêndice I.

CAP. III

## III.1.4 MANGANÊS

O manganês, apesar de não apresentar picos interferentes no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ , é um exemplo típico de elemento que, mesmo em baixas concentrações na amostra, constitui uma interferência pela alta atividade produzida. Massas da ordem de 100 microgramas de manganês, irradiadas com o fluxo de nêutrons usado para a execução deste trabalho, não permitem a contagem da amostra por saturação do detector.

Diante desse exemplo, pode-se afirmar que todos os elementos, cujas características nucleares favorecem a ativação com nêutrons, devem ser considerados interferentes a partir de uma certa massa que varia de elemento para elemento.

## III.1.5 TÂNTALO

O espectro de raios gama do  $^{182m}\text{Ta}$ , com meia-vida de 16,5 minutos, apresenta um pico em 58 keV. A seção de choque para a formação desse radioisótopo por reação  $(n,\gamma)$  é baixa e o pico interferente é causado por raios-X para os quais a eficiência do detector é baixa. Por estas características, pode-se prever que a interferência do tântalo, no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  não deve ser séria. Mesmo assim, fizeram-se irradiações comparativas de tântalo e tório,

CAP. III

para verificar o grau de interferência que pode ser causada pela presença de tântalo.

### III.1.6 INTERFERÊNCIAS PROVOCADAS PELOS DESCENDENTES DO $^{232}\text{Th}$

Conforme será visto nos Capítulos V e VI, a medida da atividade do  $^{233}\text{Th}$  ou do  $^{234}\text{Th}$  é feita por contagem direta da resina na forma tório, onde esses radioisótopos devem ser retidos por troca isotópica. Como na resina usada nos experimentos estão presentes cerca de 100 miligramas de tório, tornou-se necessário verificar a contribuição dos descendentes radioativos do tório, no espectro de raios gama. Essa contribuição foi verificada logo após a lavagem da resina com uma solução de tório e acompanhou-se também o aumento da atividade com o tempo.

### III.2 INTERFERÊNCIAS NA TROCA ISOTÓPICA

O método de separação proposto neste trabalho baseia-se, conforme já foi visto, na grande afinidade dos íons  $\text{Th}^{4+}$  por resinas catiônicas fortes. Tomando-se como base os valores dos coeficientes de distribuição, determinados por Strelow<sup>(54)</sup> para uma série de íons em sistemas constituídos por resina catiônica forte e ácido clorídrico diluído, selecionaram-se alguns elementos para estudar o seu comporta-

CAP. III

to na resina na forma tório. Esse estudo foi feito para verificar a possibilidade da troca do tório retido na resina por outro íon. Essa troca, caso ocorra, modifica as condições experimentais, porque a resina deixa de estar saturada com tório e o rendimento da troca isotópica diminui. No Apêndice III, encontram-se os valores achados por Strelow<sup>(54)</sup> para os coeficientes de distribuição de vários íons em sistemas semelhantes ao usado no presente trabalho, embora aqui se use resina saturada com tório.

Fazem-se, a seguir, alguns comentários sobre os elementos cujo comportamento foi investigado no presente trabalho.

### III.2.1 ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Segundo Strelow<sup>(54)</sup>, só os íons  $ZrO^{2+}$  apresentam um comportamento semelhante ao do tório em relação a resinas catiônicas fortes, quando em presença de ácido clorídrico diluído.

O zircônio é um elemento que não se ativa facilmente por irradiação com nêutrons e os radioisótopos formados não apresentam picos interferentes no espectro de raios gama do  $^{233}Th$ , conforme pode ser visto no Apêndice I. Por esse motivo, o estudo da interferência do zircônio foi feito por adição de massas crescentes de zircônio à solução de tório.

### CAP. III

rio que deve ser percolada pela resina. A interferência do zircônio foi avaliada diretamente, medindo a atividade do  $^{234}\text{Th}$  retido na resina e calculando o rendimento da troca isotópica.

A presença de háfnio, por ter um comportamento químico muito semelhante ao do zircônio, deve provocar o mesmo tipo de interferência. Além disso o háfnio dá origem ao  $^{180\text{m}}\text{Hf}$  por irradiação com nêutrons e o espectro de raios gama apresenta um pico em 58 keV. Esse aspecto do comportamento do háfnio foi investigado para avaliar a ordem de grandeza da interferência que pode ser esperada.

#### III.2.2 LANTANÍDIOS

Os lantanídeos além de serem interferentes pelas características dos radioisótopos que se formam por reação  $(n, \gamma)$ , conforme foi discutido no item III.1.1, também interferem na troca isotópica do tório, por causa dos valores altos dos seus coeficientes de distribuição. Esse é mais um motivo que justifica o estudo do comportamento de três elementos desse grupo.

#### III.2.3 BÁRIO

Entre os íons divalentes, os íons  $\text{Ba}^{2+}$  são os

CAP. III

que apresentam o maior valor para o coeficiente de distribuição, nas condições deste trabalho. Levando em consideração esse fato, estudou-se o comportamento do bário embora já tivesse sido previsto o estudo do comportamento dos íons  $Mn^{2+}$  e dos íons  $Co^{2+}$ , ambos divalentes, por motivo de interferências no espectro de raios gama do  $^{233}Th$ , quando irradiados com nêutrons.

## III.2.4 CÉSIO

Estudou-se o  $Cs^+$  como representante dos íons monovalentes, por ser o que apresenta o maior valor para o coeficiente de distribuição, de acordo com Strelow<sup>(54)</sup>. Prevvia-se que os elementos monovalentes não devem causar problemas de troca iônica com o tório, mas o seu comportamento foi estudado para verificar o valor do fator de separação.

## III.2.5 FERRO

Como o zircônio, o ferro é um elemento que não se ativa facilmente quando irradiado com nêutrons e também não dá origem a radioisótopos interferentes no espectro de raios gama de  $^{233}Th$ .

O estudo do comportamento do ferro, porém, é muito importante, porque, no esquema de separação proposto

CAP. III

neste trabalho, o tório por ser um microconstituente nas amostras analisadas deve ser coletado em algum precipitado. Foi escolhido o hidróxido férrico por causa das características nucleares que envolvem a formação do  $^{59}\text{Fe}$ . Todavia, este elemento apresenta um coeficiente de distribuição suficientemente grande (Apêndice III) para causar problemas na troca isotópica do tório. Por esse motivo foi estudado o efeito da presença de massas crescentes de ferro na retenção de  $^{234}\text{Th}$  pela resina.

## III.2.6 ALUMÍNIO

O comportamento do alumínio, por ser semelhante ao do ferro, não foi estudado. Cita-se aqui o alumínio por ser um elemento bastante difundido nas rochas e por dar origem ao  $^{28}\text{Al}$  com meia-vida de 2,3 minutos. A atividade do  $^{28}\text{Al}$  não interfere na análise do tório porque decai rapidamente, mas dificulta o manuseio da amostra, Por esse motivo, é conveniente uma separação prévia do tório, quando o alumínio é um macroconstituente da amostra.

## III.3 INTERFERÊNCIAS PROVOCADAS PELOS DESCENDENTES RADIOATIVOS DO URÂNIO NATURAL

Conforme foi mencionado na Introdução, uma das finalidades da separação química do  $^{233}\text{Th}$ , proposta neste tra

CAP. III

balho, é a sua aplicação na determinação de microquantidades de tório em compostos de urânio.

A separação de microquantidades de tório de compostos onde o urânio é um macroconstituente é dificultada, depois da irradiação com nêutrons térmicos, pela formação dos produtos de fissão do  $^{235}\text{U}$ , além da grande atividade do  $^{239}\text{U}$  formado por reação  $(n,\gamma)$ , a partir do  $^{238}\text{U}$ . A complexidade da separação química e a dificuldade no manuseio da amostra, por causa da sua atividade, exigiriam um tempo não compatível com a meia-vida curta do  $^{233}\text{Th}$ .

Para contornar essa dificuldade, achou-se conveniente fazer uma separação prévia do tório por meio da técnica da extração com solventes, usando TBP puro, como agente extrator<sup>(39,40)</sup>. Dessa maneira evita-se a formação dos produtos de fissão do urânio; deve-se, porém, considerar a presença dos radioisótopos descendentes do urânio natural.

Alguns desses radioisótopos emitem raios gama em energias próximas a 86,6 keV. No Apêndice IV estão relacionados os descendentes do  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  que emitem raios gama com energias no intervalo de 50 a 130 keV. O próprio  $^{234}\text{Th}$ , usado como traçador nas análises, deve ser considerado interferente, mas, como será visto na Parte Experimental, a sua contribuição no espectro de raios gama pode ser eliminada por subtração de espectros.

CAP. III

Usando TBP puro como agente extrator e uma fase aquosa constituída pela amostra dissolvida em ácido clorídrico 5 M, obtêm-se o tório na fase aquosa, quase totalmente livre de urânio depois de três extrações <sup>(39)</sup>. Na fase aquosa permanece o tório existente na amostra, acompanhado pelo <sup>234</sup>Th e outros descendentes do urânio.

Conforme mencionado no item III.2.5, foi prevista a co-precipitação do ferro com hidróxido férrico para a obtenção do <sup>233</sup>Th depois da irradiação desse precipitado com nêutrons.

Depois da irradiação tem-se uma mistura de radioisótopos entre os quais o <sup>233</sup>Th, o <sup>234</sup>Th e eventualmente alguns dos descendentes do urânio. Quando estão presentes só dois radioisótopos numa mistura, é possível obter o espectro de raios gama de um deles por subtração de espectro de raios gama do segundo <sup>(14)</sup>. A contribuição de outros radioisótopos no espectro de raios gama não pode ser eliminada por meio desta técnica, porque subtrações sucessivas podem causar erros decorrentes da natureza estatística da radioatividade e consequentemente das contagens registradas no espectro de raios gama. Por esse motivo, foi necessário investigar a contribuição dos descendentes do urânio natural, no espectro de raios gama do <sup>233</sup>Th. Para isso foi usada a solução efluente da coluna de alunina, após a retenção do <sup>234</sup>Th, conforme será visto no Capítulo VII.

P A R T E   E X P E R I M E N T A L

CAPÍTULO IV

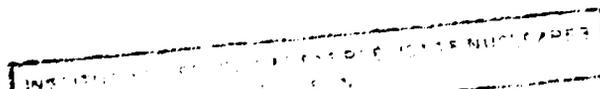
P A R T E   G E R A L

IV. 1 EQUIPAMENTO E MATERIAL DE LABORATÓRIO

Para a medida da atividade total das amostras e padrões utilizou-se um espectrômetro de raios gama, constituído de um analisador monocanal "Nuclear Chicago", modelo 8753, acoplado a um detector de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 5,1 por 4 centímetros. A intensidade dos picos, nos espectros de raios gama, foi medida por meio de um multi-analisador de 400 canais, "Technical Measurements Corporation" modelo 406-2, acoplado a um detector de cintilação de NaI(Tl), tipo poço de 7,5 por 7,5 centímetros. O aparelho foi calibrado de modo a abranger o intervalo de energias de raios gama de 30 a 500 keV.

.Coletor automático de amostras "Fractomat" da "Buchler Instruments".

Agitador mecânico



CAP. IV

Funis de separação cilíndricos com 13 centímetros de comprimento e 1,8 centímetros de diâmetro interno, usados para a determinação dos coeficientes de distribuição.

Colunas de vidro de 5 centímetros de comprimento e 0,5 de diâmetro interno, usadas nas separações radioquímicas.

Material de uso comum em laboratório: balões volumétricos, pipetas, micropipetas, copos, etc.

## IV. 2 REAGENTES

Todos os reagentes usados no presente trabalho são de grau analítico.

Ácido fluorídrico, concentração: 40 por cento

Ácido sulfúrico, densidade: 1,84

Ácido nítrico, densidade: 1,40

Ácido clorídrico. Várias concentrações: 0,2 M; 0,5 M; 1,0 M; 4,0 M; 5,0 M e 8,0 M

Hidróxido de amônio, densidade: 0,91

CAP. IV

Clorofórmio, densidade: 1,47

Resina catiônica Bio-Rad AG 50W, 100-200 "mesh"  
com 4 e 8 por cento de DVB

Resina aniônica Amberlite CG 400, 100-200 "mesh"

Óxido de alumínio

Óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) - Grau de pureza nuclear,  
fornecido pelo Departamento de Engenharia Química do IPEN

Solução de hidróxido de sódio, concentração:  
10 por cento

Solução de carbonato de sódio, concentração: 10  
por cento

Solução de cloreto férrico, concentração: 5,0  
miligramas de ferro por mililitro

Água oxigenada, concentração: 31,5 por cento

Solução de nitrato de tório puro (600 miligramas  
de tório por mililitro). Foi fornecida pelo Departamento  
de Engenharia Química do IPEN

Fosfato de tri-n-butila (TBP) comercial. Proceu

CAP. IV

dência norteamericana e sem indicação de marca. Foi purificado com a finalidade de remover os produtos de degradação que são o ácido mono-butil fosfórico ( $H_2MBP$ ) e o ácido di-butil fosfórico (HDBP). Esta purificação foi realizada agitando volumes iguais de TBP e de uma solução aquosa de carbonato de sódio 10 por cento, conforme indicado por Rolf<sup>(46)</sup>. Uma vez que o  $H_2MBP$  e o HDBP são solúveis na solução alcalina empregada, podem ser separados do TBP que permanece na fase orgânica. Após a operação de lavagem com a solução de carbonato de sódio, o TBP foi lavado quatro vezes com igual volume de água destilada e, finalmente, foi tratado com a solução de ácido clorídrico 5 M, porque este ácido, nessa concentração, constitui a fase aquosa do sistema que será usado, posteriormente, na extração do urânio.

Solução de nitrato de urânio - Foi preparada por dissolução de óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) em ácido nítrico e o excesso de ácido foi eliminado por evaporação da solução até quase secura. O resíduo foi retomado com água e lavado a um volume conveniente para se obter uma solução contendo 85 gramas de urânio por litro em  $pH = 1,5$ .

Solução estoque de cloreto de tório - O cloreto de tório foi preparado a partir da solução de nitrato. O tório foi precipitado como carbonato por adição de carbonato de amônio à solução. O precipitado foi decantado, filtrado com vácuo e dissolvido num volume mínimo de solução de ácido clorídrico 4 M. A solução foi diluída com água destilada e o

CAP. IV

procedimento foi repetido mais duas vezes. O precipitado final foi dissolvido em ácido clorídrico, adicionado gota a gota, sob agitação. A concentração de tório na solução foi determinada gravimetricamente por pesagem do óxido de tório obtido por calcinação do oxalato de tório, precipitado numa alíquota da solução. A concentração de tório foi ajustada para 50 gramas por litro. A partir dessa solução prepararam-se outras de menor concentração.

**Solução padronizada de nitrato de tório -** A partir da solução concentrada de nitrato de tório, preparou-se uma solução com 10 miligramas de tório por mililitro. Esta solução foi padronizada por gravimetria, conforme descrito para a solução de cloreto de tório. Por meio dessa solução preparou-se outra com 200 microgramas de tório por mililitro.

**Outras soluções -** As soluções dos elementos cuja interferência na determinação do tório foi estudada foram preparadas a partir de óxidos, carbonatos ou cloretos, por dissolução em água ou ácido clorídrico. Essas soluções contêm 5,0 miligramas de cada elemento por mililitro. Por meio dessas, prepararam-se outras soluções de menor concentração por diluições convenientes.

Prepararam-se também duas soluções por meio de misturas das soluções dos cloretos de todos os elementos interferentes, contendo, respectivamente, 0,20 e 2,0 miligramas de cada elemento por mililitro.

CAP. IV

## IV.3 PADRÕES PARA AS IRRADIAÇÕES

Os padrões para as irradiações foram preparados por secagem de alíquotas (25 ou 50 microlitros) da solução padrão em aproximadamente um centímetro quadrado de papel filtro Whatman número 40, por meio de lâmpada de raios infravermelhos.

## IV.4 TRAÇADORES RADIOATIVOS

Os traçadores radioativos utilizados foram preparados por irradiação de cerca de um miligrama dos óxidos, cloretos ou carbonatos dos elementos de interesse, num fluxo de aproximadamente  $10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, no reator IEA-R1, durante períodos de tempo condizentes com a meia-vida do radioisótopo a ser formado. Depois da irradiação, o material foi dissolvido com água ou com algumas gotas de ácido clorídrico e as soluções foram levadas a 25 mililitros com água destilada. Usaram-se alíquotas de 25 microlitros dessas soluções, quando se estudou o comportamento dos elementos interferentes.

IV.4.1 PREPARAÇÃO DO <sup>233</sup>Th

O <sup>233</sup>Th foi preparado por irradiação de cerca de dois miligramas de carbonato de tório em ampolas de quartzo,

CAP. IV

durante dez minutos. O sal de tório foi dissolvido em ácido clorídrico diluído e o volume foi levado a 5 mililitros com água destilada. Usaram-se alíquotas de 100 microlitros em algumas provas para comparar o comportamento do  $^{233}\text{Th}$  com o do  $^{234}\text{Th}$ .

IV.4.2 PREPARAÇÃO DE  $^{234}\text{Th}$ 

Para obter o traçador  $^{234}\text{Th}$  foi usada a técnica descrita por Abrão <sup>(1)</sup>. O método baseia-se na percolação de soluções ácidas de nitrato de urânio, contendo ácido fluorídrico 0,3 M, através de óxido de alumínio contido numa coluna. Nessas condições, há sorpção de tório pela alumina e o íon urânio não é retido. O método permite, assim, que o tório, em concentrações muito baixas nas soluções de U(VI), seja separado e concentrado na alumina. De acordo com o procedimento, uma coluna com 2 mililitros de alumina é suficiente para coletar o  $^{234}\text{Th}$  que se formou a partir de 170 gramas de urânio contido em 2 litros de solução de nitrato de urânio. É necessário usar essa massa de urânio porque o tempo de equilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{Th}$  é de 2,4 anos. Assim sendo, com esta massa de urânio a formação de  $^{234}\text{Th}$  é suficiente para realizar os experimentos programados para dois meses. O  $^{234}\text{Th}$  é eluído da alumina com ácido clorídrico 1 M quente (60 - 70°C). A solução eluída é evaporada até quase secura, adicionam-se 2 miligramas de ferro como cloreto férrico em solução e dilui-se com água. Adiciona-se hidróxido de sódio 10 por cento até pre

CAP. IV

cipitação do hidróxido de ferro que funciona como carregador do  $^{234}\text{Th}$ . O precipitado é centrifugado e dissolvido com ácido clorídrico 1 M. Esta operação deve ser realizada mais duas vezes e por último precipita-se o hidróxido de ferro com hidróxido de amônio. O precipitado é centrifugado, dissolvido em ácido clorídrico 8 M e percolado numa resina aniônica na forma cloreto. O ferro é retido pela resina e o  $^{234}\text{Th}$  é recolhido na solução efluente. Esta solução é levada à secura em banho-maria e o  $^{234}\text{Th}$  é retomado em ácido clorídrico 0,2 M ou 0,5 M de acordo com o experimento a ser realizado.

A mesma solução de nitrato de urânio pode ser usada repetidas vezes como fonte geradora de  $^{234}\text{Th}$ , desde que se espere um tempo suficiente para a formação desse radioisótopo, descendente do  $^{238}\text{U}$ . Na primeira preparação do  $^{234}\text{Th}$ , esse radioisótopo não é livre de carregador, porque é acompanhado pelo tório que constitui uma impureza do urânio. Nas preparações subsequentes, porém, obtém-se  $^{234}\text{Th}$  livre de carregador.

#### IV.5 PREPARAÇÃO DA RESINA SATURADA COM TÓRIO

A saturação da resina com tório foi obtida por percolação da solução de tório (50 miligramas de tório por mililitro) através de uma coluna de 20 centímetros de comprimento e 1,0 centímetro de diâmetro, contendo resina na forma sódio. A resina foi lavada com água destilada até eliminação do

CAP. IV

tório intersticial e, em seguida, foi condicionada por meio de uma solução de ácido clorídrico 0,2 ou 0,5 M contendo 0,10; 0,25; 0,50 ou 0,75 miligramas de tório por mililitro dependendo do experimento para o qual seria destinada.

A finalidade desse condicionamento, além de preparar a resina para as condições exigidas para o experimento a ser realizado, foi verificar se a resina estava realmente saturada com tório. O controle foi feito por meio da determinação de tório nas soluções afluente e efluente, por análise por ativação. Usaram-se alíquotas iguais das duas soluções. Essas alíquotas foram secadas em papel de filtro e a seguir foram irradiadas no reator em fluxo de cerca de  $10^{12}$  n. cm<sup>-2</sup>. s<sup>-1</sup>, durante cinco minutos. Mediu-se a atividade do <sup>233</sup>Th formado. A igualdade das atividades nas duas alíquotas indicou a saturação da resina. Para não haver dúvida quanto à saturação da resina foram percolados mais 25 mililitros da solução de tório.

Depois da saturação da resina com tório, uma parte foi guardada para os experimentos em coluna e outra parte foi lavada com água destilada até eliminação completa do tório intersticial. A porção de resina lavada com água foi secada em estufa a 60°C durante 48 horas e depois foi guardada para ser usada nos experimentos para a determinação dos coeficientes de distribuição.

O tratamento descrito foi aplicado às resinas

## CAP. IV

com 4 e 8 por cento de DVB.

## IV.6 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DAS RESINAS

Para determinar a capacidade de retenção, 500 miligramas de cada resina seca, depois de tratada conforme indicado no item anterior, foram transferidos para cadinhos de platina. Aqueceram-se os cadinhos por meio de bicos de Bunsen até obter a carbonização do material e calcinaram-se os resíduos numa mufla durante quatro horas a 800 °C.

A capacidade de retenção encontrada para as resinas com 4 e 8 por cento de DVB foi de 5,0 e 4,8 miliequivalentes por grama de resina seca, respectivamente. Esses valores correspondem à média de dois resultados.

## IV.7 CONTAGENS

Quando foi usado um só traçador nos experimentos, as contagens foram realizadas por meio do detector de NaI(Tl) acoplado a um monoanalizador. Quando havia mais do que um radioisótopo presente, registraram-se os espectros de raios gama por meio de um multianalisador. Esta técnica foi adotada também para a medida da atividade do  $^{239}\text{U}$ , para evitar possíveis interferências dos descendentes do urânio (cargador) e do  $^{239}\text{Np}$  que se forma por decaimento do  $^{239}\text{U}$ . 0

CAP. IV

cálculo das atividades dos radioisótopos presentes foi feito pelo método da área integrada, proposto por Covell<sup>(9)</sup>. Consiste em considerar a soma das contagens correspondentes a todos os canais que definem o fotopico depois de deduzir a área do trapézio definido pela sua base. A área do trapézio corresponde à soma do efeito Compton e radiação de fundo, nesse intervalo de energias.

CAPÍTULO VDETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES  
DE DISTRIBUIÇÃO E FATORES DE  
SEPARAÇÃO

Os experimentos descritos neste Capítulo foram feitos com a finalidade de verificar a possibilidade da separação do  $^{233}\text{Th}$  dos radioisótopos interferentes pela associação da troca isotópica à troca iônica. Como já foi mencionado na introdução, usou-se  $^{234}\text{Th}$  como traçador, em todos os experimentos, para simplificar o trabalho.

## V.1 PROCEDIMENTO

Usaram-se soluções de ácido clorídrico 0,5 M contendo tório em várias concentrações e traçador de tório ou do elemento interferente cujo comportamento se queria estudar. Essas soluções foram colocadas em contato com aproximadamente 500 miligramas de resina na forma tório, pesada com exatidão.

Para ser estabelecido o equilíbrio entre as fases, os funis de separação que as continham foram submetidos à agitação por meio de um agitador mecânico. Todos os experi-

CAP.V

mentos foram realizados à temperatura ambiente.

Terminada a agitação, transferiu-se uma alíquota da fase aquosa para um tubo de contagem e mediu-se a atividade do radioisótopo presente. Mediu-se também a atividade do radioisótopo retido na resina depois de ter sido filtrada e lavada com água destilada para eliminar o tório intersticial. As contagens foram registradas num multianalisador monocanal, visto que um só traçador radioativo estava presente no sistema.

Fizeram-se, paralelamente, dois experimentos sem adição de traçador. Foi medida a atividade da resina e obtiveram-se os seguintes resultados: 820 e 835 contagens por minuto. A média desses dois valores foi deduzida da taxa de contagens da resina em todos os experimentos realizados seguindo o procedimento descrito neste item. A radiação de fundo acusada pelo detector foi de 590 contagens por minuto. A diferença observada entre a contagem da resina saturada com tório e a radiação de fundo deve-se aos descendentes radioativos do  $^{232}\text{Th}$  presentes na resina.

## V.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Nesta série de experimentos usaram-se 5 mililitros de solução contendo 0,50 miligramas de tório por mililitro.

CAP. V

Seguindo o procedimento descrito no item anterior, variaram-se os tempos de agitação para determinar o tempo de equilíbrio para a troca isotópica entre o tório retido na resina e o  $^{234}\text{Th}$  da solução. Os resultados obtidos estão na Tabela V.1.

Não foi determinado o tempo de equilíbrio para a troca iônica de cada um dos elementos interferentes porque o tempo de agitação adotado foi definido pela troca isotópica do tório. Verificou-se o comportamento do európio por ser um elemento trivalente nas condições adotadas e também como representante dos lantanídeos que, como já foi visto, são interferências sérias na determinação do tório por meio da atividade do  $^{233}\text{Th}$ . Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela V.2. Na Figura V.1, são apresentados os gráficos obtidos com os dois conjuntos de resultados, para os dois tipos de resina. Verificou-se que o tempo exigido para o equilíbrio da troca isotópica do tório é pouco menor do que 30 minutos e que a troca iônica do európio não atingiu o equilíbrio nesse período de tempo, principalmente no caso da resina com 8 por cento de DVB. Este fato favorece a finalidade do trabalho, porque, quando praticamente todo o  $^{234}\text{Th}$  passou para a resina, ainda permanecem elementos interferentes na solução. Em vista dos resultados obtidos, adotou-se um tempo de agitação de 30 minutos em todos os experimentos subsequentes.

Previa-se que o comportamento do  $^{234}\text{Th}$  e  $^{233}\text{Th}$  deveria ser o mesmo. Para confirmar essa suposição, repetiram

CAP.V

Tabela V.1 - Variação da Troca Isotópica do  $^{234}\text{Th}$  em função do tempo de agitação, nas resinas com 4 e 8 por cento de DVB

Condições : Volume da solução : 5 ml  
 Concentração de tório na solução: 0,50 mg/ml  
 Concentração de HCl na solução : 0,5 M  
 Massa de resina-tório : 500 mg

| Tempo de Agitação<br>(min) | $^{234}\text{Th}$ na resina (%) |             |
|----------------------------|---------------------------------|-------------|
|                            | 4% de DVB                       | 8% de DVB   |
| 1                          | 89,9                            | 62,9        |
| 3                          | 90,9                            | 88,0        |
| 5                          | 93,9 (93,2) (*)                 | 90,0 (89,7) |
| 10                         | 94,8 (95,1) (*)                 | 93,5 (93,9) |
| 20                         | 96,1 (96,4) (*)                 | 96,9 (96,5) |
| 25                         | 97,2                            | 97,1        |
| 30                         | 97,3 (97,5) (*)                 | 97,2 (97,3) |
| 45                         | 97,5                            | 97,1        |
| 60                         | 97,5                            | 97,5        |
| 110                        | 97,4                            | 97,1        |
| 140                        | 97,0                            | 97,2        |

(\*) Entre parêntesis estão os resultados obtidos com  $^{233}\text{Th}$ , como traçador.

Observação: O valor teórico para a porcentagem de  $^{234}\text{Th}$  na resina, considerando o equilíbrio, é 97,8 por cento para a resina com 4 por cento de DVB e 97,7 por cento para a resina com 8 por cento de DVB. Explicação no item V.3.1.

CAP.V

Tabela V.2 - Variação da Troca Iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$  em função do tempo de agitação, nas resinas com 4 e 8 por cento de DVB

Condições : Volume da solução : 5 ml  
 Concentração de tório na solução : 0,50 mg/ml  
 Concentração de HCl na solução : 0,5 M  
 Massa de resina-tório : 500 mg

| Tempo de Agitação<br>(h) | $^{152-154}\text{Eu}$ na resina (%) |           |
|--------------------------|-------------------------------------|-----------|
|                          | 4% de DVB                           | 8% de DVB |
| 0,5                      | 56,1                                | 33,1      |
| 1,0                      | 56,6                                | 48,2      |
| 2,0                      | 59,1                                | 52,5      |
| 3,0                      | 58,5                                | 53,0      |
| 7,0                      | 60,6                                | 52,0      |
| 22,0                     | 60,0                                | 52,2      |
| 24,0                     | 59,2                                | 52,5      |

## CAP. V

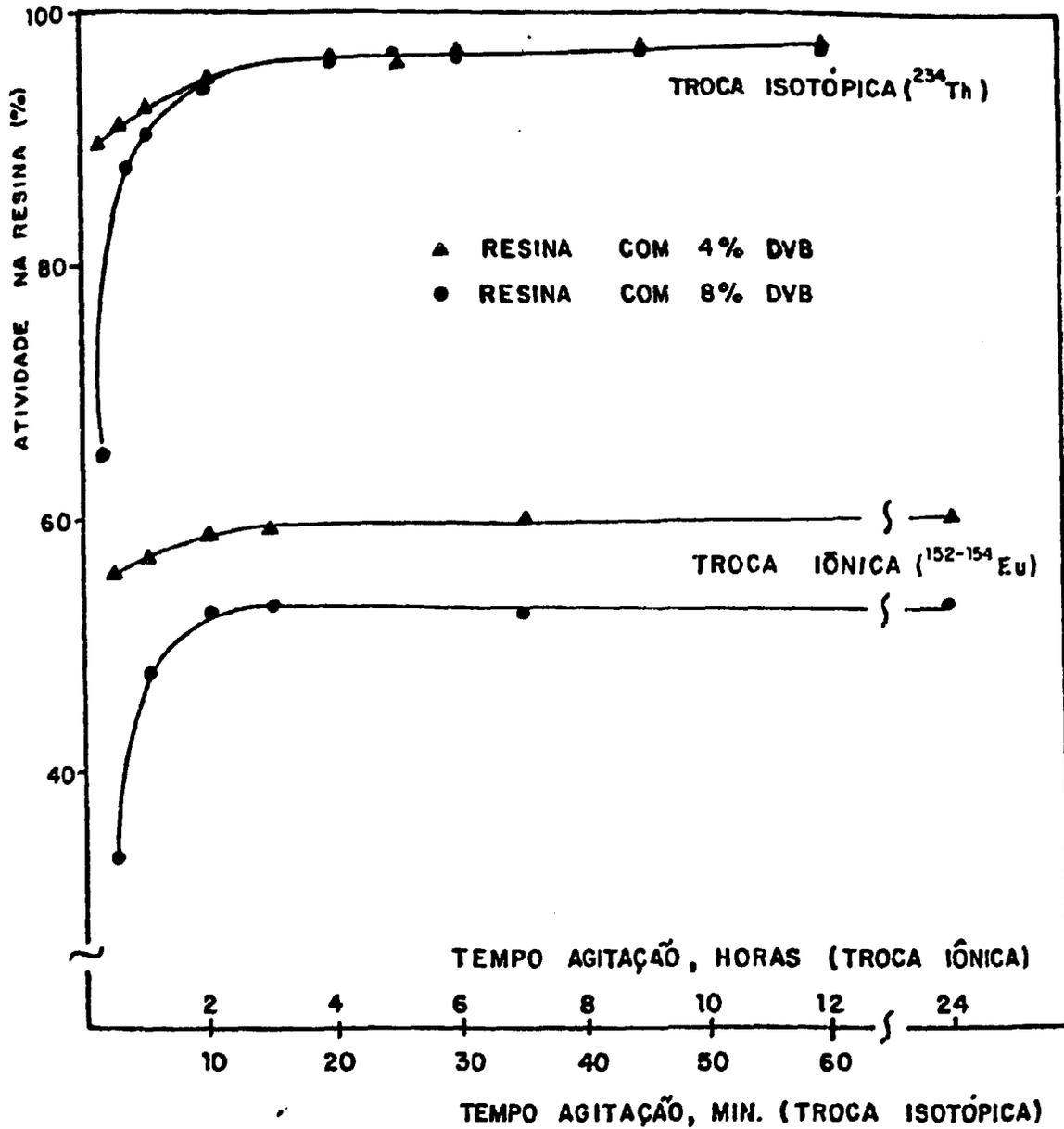


FIGURA V.1 - Variação da Troca Isotópica do  $^{234}\text{Th}$  e da Troca Iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$  em função do tempo de agitação, nas resinas com 4 e 8 por cento de DVB.

CAP.V

-se algumas provas para a determinação do tempo de equilíbrio, usando  $^{233}\text{Th}$  como traçador. Os resultados obtidos estão indicados, entre parêntesis, na Tabela V.1.

V.3 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO NA SOLUÇÃO

Estes experimentos foram realizados para verificar o comportamento da troca iônica dos íons interferentes, quando se varia a concentração de tório na solução. Utilizaram-se soluções de ácido clorídrico 0,5 M contendo 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 miligramas de tório por mililitro.

Usaram-se resinas com 4 e 8 por cento de DVB e o procedimento usado foi o mesmo descrito no item V.1. Fizeram-se experimentos isolados com cada um dos traçadores dos elementos interferentes. A distribuição do  $^{234}\text{Th}$  entre resina e solução foi calculada teoricamente para a condição de equilíbrio.

V.3.1 CÁLCULO TEÓRICO PARA A DISTRIBUIÇÃO DO  $^{234}\text{Th}$  ENTRE A RESINA E A SOLUÇÃO

No equilíbrio da troca isotópica, o  $^{234}\text{Th}$  deve estar distribuído homogeneamente em todo o tório existente no

CAP. V

sistema.

Tomando como base a condição de equilíbrio e a massa de 500 miligramas de resina na forma tório usada nos experimentos, calculou-se a distribuição do  $^{234}\text{Th}$  em sistemas onde se variou a concentração de tório na solução.

Conforme foi visto no item IV.6, as capacidades das resinas com 4 e 8 por cento de DVB, usadas neste trabalho, são respectivamente de 5,0 e 4,8 miliequivalentes por grama de resina. Em termos de massa de tório, um grama de resina com 4 por cento de DVB retém 290 miligramas e a resina com 8 por cento de DVB retém 278 miligramas.

Com esses valores, pode-se concluir que 500 miligramas de resina seca, na forma tório, contém 112 e 109 miligramas de tório, calculados respectivamente para as resinas com 4 e 8 por cento de DVB.

Num sistema constituído por 500 miligramas de resina com 4 por cento de DVB, na forma tório, e 5 mililitros de solução contendo 0,50 miligramas de tório por mililitro, tem-se um total de 114,5 miligramas de tório. Como deste total 112 miligramas estão na resina, conclue-se que 97,8 por cento do  $^{234}\text{Th}$  devem ficar retidos na resina, como consequência do equilíbrio da troca isotópica.

Além da porcentagem dos íons em cada fase, é

CAP.V

possível calcular o coeficiente de distribuição de um elemento genérico M pela expressão:

$$D_M = \frac{[M]_R}{[M]_S}$$

onde R e S são, respectivamente, resina e solução.

Deve-se observar que em todos os cálculos, tomou-se como base a massa de 500 miligramas de resina na forma tório, embora cerca de 20 por cento dessa massa seja constituída pelo próprio tório. Como os resultados obtidos têm um valor comparativo e todos os experimentos posteriores com os radioisótopos interferentes foram feitos adotando essas mesmas condições, os fatores de separação, calculados no fim deste Capítulo, são válidos para as condições descritas.

### V.3.2 COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DOS IONS INTERFERENTES

Embora, pela sua própria definição, o coeficiente de distribuição se refira a sistemas em equilíbrio, adotou-se aqui essa mesma nomenclatura para definir a distribuição de um radioisótopo genérico t\* entre a resina saturada com tório e a solução, depois de 30 minutos de agitação das fases, tenha ou não sido atingido o equilíbrio.

Para um elemento interferente t genérico, é vá

CAP.V

lida a expressão:

$$D_t = \frac{[t]_R}{[t]_S} = \frac{[t^*]_R}{[t^*]_S}$$

porque a distribuição do radioisótopo  $t^*$  é igual à distribuição do elemento, salvo se houver influência do efeito isotópico, conforme foi visto no item II.1.1.1.

Os resultados obtidos nesta série de experimentos, como também os resultados teóricos calculados para o tório são apresentados na Tabela V.3.

#### V.4 FATORES DE SEPARAÇÃO

O fator de separação  $\alpha$  é um dos parâmetros mais importantes neste estudo já que a eficiência da separação dos íons depende dos valores desse fator. Os fatores de separação são obtidos relacionando o coeficiente de distribuição de tório com o coeficiente de distribuição do elemento interferente, obtidos nas mesmas condições. Portanto, o fator de separação é calculado pela expressão:

$$\alpha_{Th/t} = \frac{D_{Th}}{D_t}$$

Na Tabela V.4 estão relacionados os fatores de separação para os elementos interferentes  $t$ , nas resinas com 4 e 8 por cento de DVB.

CAP.V

Tabela V.3 - Variação do Coeficiente de Distribuição, D, do tório e dos elementos interferentes, em função da concentração de tório na solução. Resinas com 4 e 8 por cento de DVB.

Condições : Volume da solução : 5 ml  
 Concentração de HCl na solução : 0,5 M  
 Massa de resina-tório : 500 mg

| Resina | Th <br>mg/ml | D      |   |    |    |    |    |    |    |    |
|--------|--------------|--------|---|----|----|----|----|----|----|----|
|        |              | Th (*) | U | La | Eu | Yb | Ba | Co | Mn | Cs |
| 4      | 0,10         | 2240   | 4 | 57 | 44 | 30 | 12 | 4  | 5  | 7  |
|        | 0,25         | 1000   | 2 | 38 | 30 | 22 | 11 | 2  | 4  | 5  |
|        | 0,50         | 440    | 2 | 33 | 26 | 17 | 9  | 2  | 3  | 4  |
|        | 0,75         | 300    | 2 | 32 | 24 | 16 | 8  | 2  | 3  | 3  |
| 8      | 0,10         | 2180   | 3 | 14 | 14 | 12 | 10 | 3  | 2  | 2  |
|        | 0,25         | 890    | 2 | 11 | 12 | 10 | 9  | 2  | 2  | 2  |
|        | 0,50         | 436    | 2 | 10 | 10 | 9  | 8  | 2  | 2  | 2  |
|        | 0,75         | 295    | 2 | 9  | 9  | 8  | 7  | 2  | 2  | 2  |

(\*) Calculados teoricamente

CAP. V

Tabela V.4 - Valores dos Fatores de Separação,  $\alpha$ , para os elementos interferentes, em função da concentração de tório na solução. Resinas com 4 e 8 por cento de DVB.

Condições : Volume da solução : 5 ml  
 Concentração de HCl na solução: 0,5 M  
 Massa de resina-tório : 500 mg

| Resina<br>% de DVB | Th <br>mg/ml | $\alpha$ |     |     |     |     |     |      |      |
|--------------------|--------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
|                    |              | U        | La  | Eu  | Yb  | Ba  | Co  | Mn   | Cs   |
| 4                  | 0,10         | 560      | 39  | 51  | 75  | 187 | 560 | 448  | 320  |
|                    | 0,25         | 500      | 26  | 33  | 45  | 91  | 500 | 250  | 200  |
|                    | 0,50         | 220      | 13  | 17  | 26  | 49  | 220 | 147  | 110  |
|                    | 0,75         | 150      | 9   | 13  | 19  | 38  | 150 | 100  | 100  |
| 8                  | 0,10         | 727      | 156 | 156 | 182 | 218 | 727 | 1090 | 1090 |
|                    | 0,25         | 445      | 81  | 74  | 89  | 99  | 445 | 445  | 445  |
|                    | 0,50         | 218      | 44  | 44  | 48  | 54  | 218 | 218  | 218  |
|                    | 0,75         | 148      | 33  | 33  | 37  | 42  | 148 | 148  | 148  |

CAP. V

Uma análise dos resultados da Tabela V.4 permite concluir que é viável uma separação do  $^{234}\text{Th}$  pela associação da troca isotópica e troca iônica e que o fator de separação é maior quando se usa resina com 8 por cento de DVB.

## CAPÍTULO VI

### EXPERIMENTOS EM COLUNA

Em vista da possibilidade da separação do  $^{234}\text{Th}$  dos radioisótopos interferentes, conforme os resultados obtidos no Capítulo anterior, prosseguiu-se o estudo com experimentos em coluna para estabelecer as condições que permitem uma retenção quantitativa do  $^{234}\text{Th}$  pela resina e, simultaneamente, uma eluição maior dos elementos interferentes.

#### VI.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

O arranjo experimental utilizado nessas provas está esquematizado na Figura VI.1 e trata-se de uma adaptação do arranjo usado por Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup>. Consiste de uma coluna de vidro com um volume útil de um mililitro, adaptada a um reservatório cilíndrico com capacidade para 70 mililitros, por meio de uma junção esmerilhada. A parte superior do reservatório é fechada com uma tampa esmerilhada que dispõe de uma saída para permitir ligar o conjunto a uma bomba de ar comprimido. Para evitar pressões excessivas e permitir o controle da vazão das soluções através da coluna, o tubo de vidro que liga o reservatório à bomba de ar tem a forma de um T onde se pode adaptar uma pinça de Hof-

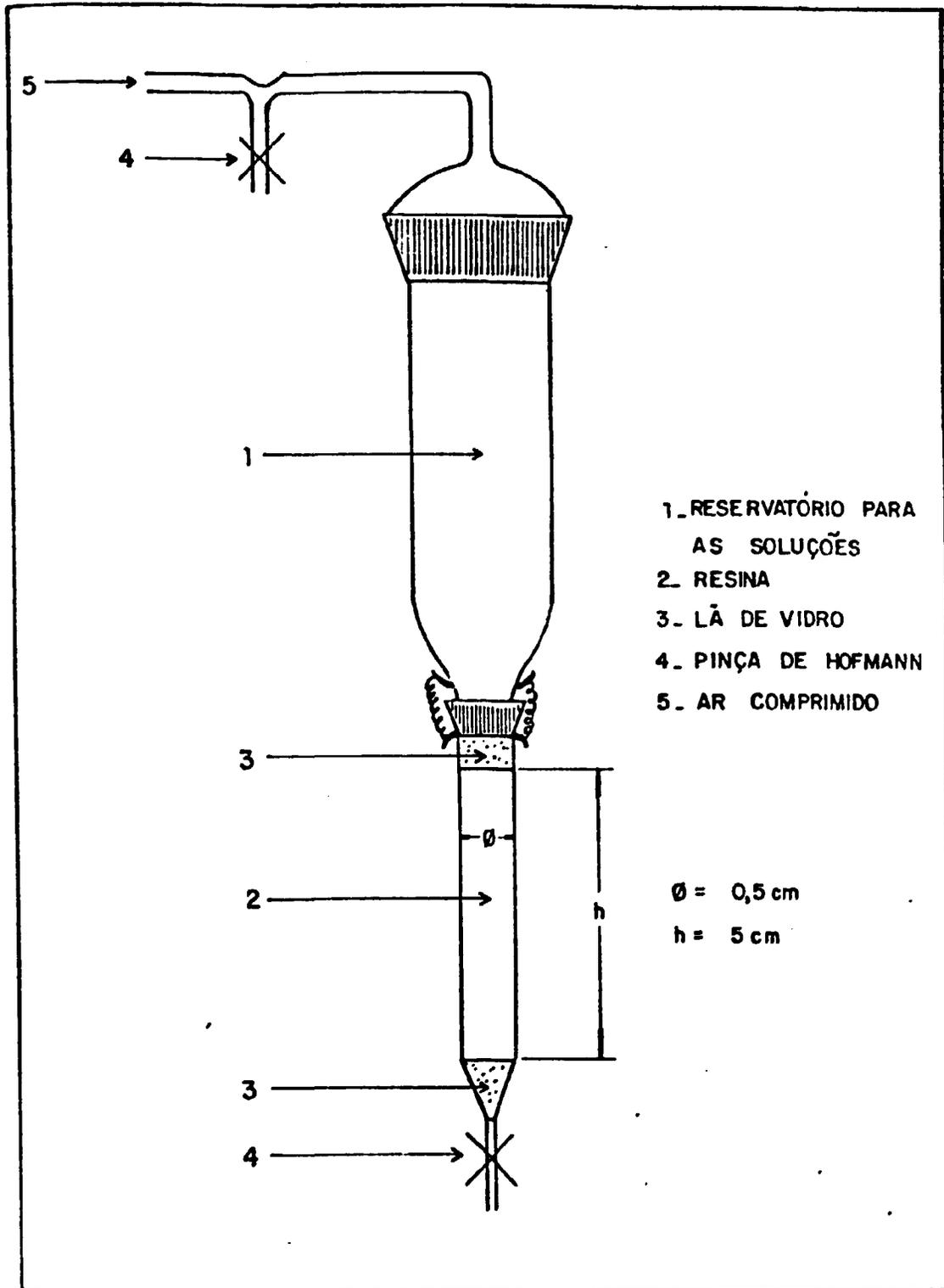


Figura VI.1 Esquema do conjunto utilizado para os experimentos em coluna

CAP. VI

mann. A parte inferior da coluna também é fechada com uma pinça de Hofmann. A resina é fixada na coluna por meio de chumaços de lã de vidro, colocados na parte inferior e superior da coluna.

Uma solução com a mesma concentração de ácido clorídrico e tório, daquela que seria posteriormente utilizada no experimento previsto, foi percolada pela resina antes de cada experimento. Esse procedimento foi adotado para manter sempre as mesmas condições e não haver perigo de uma quebra do equilíbrio entre a resina e a solução durante o experimento.

VI.2 DESCENDENTES RADIOATIVOS DO  $^{232}\text{Th}$  NA  
RESINA

Antes de prosseguir o trabalho, fez-se um experimento para verificar o espectro de raios gama dos descendentes do  $^{232}\text{Th}$  presentes na resina.

Introduziu-se resina saturada com tório na coluna e percolaram-se 50 mililitros de uma solução de ácido clorídrico 0,5 M contendo 0,5 miligramas de tório por mililitro. Logo após a percolação, a resina foi transferida para um tubo de contagem e foi registrado o espectro de raios gama. A contagem da resina foi repetida várias vezes depois de sua preparação e registraram-se os espectros de raios gama depois de cada contagem. A Figura VI.2 apresenta o espectro obtido logo após a preparação da resina e o espectro obtido depois

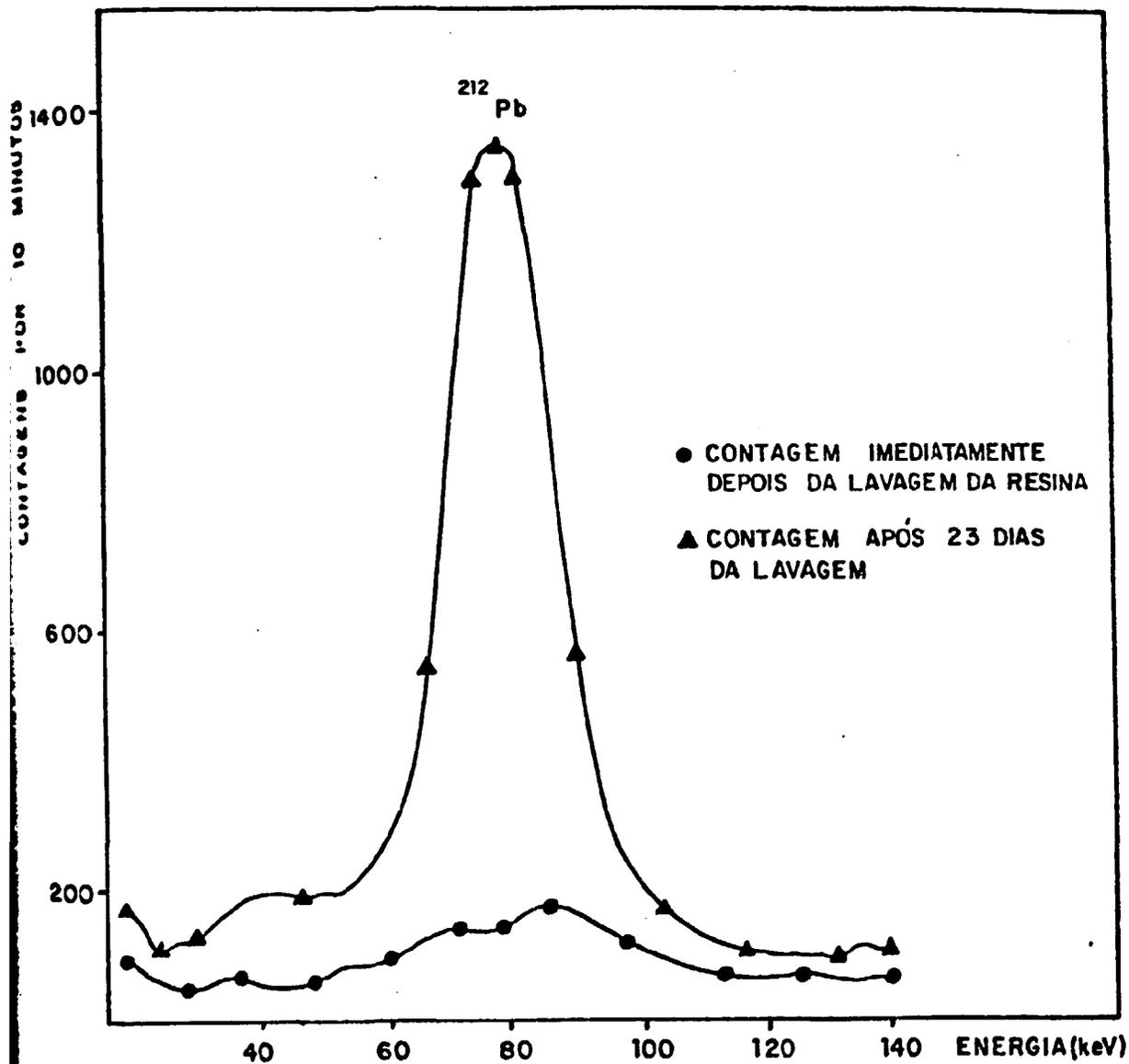


Figura VI.2 Descendentes radioativos do  $^{232}\text{Th}$  presentes na resina na forma tório.

CAP. VI

de 23 dias. O experimento foi repetido e obteve-se o mesmo resultado, dentro do erro experimental das contagens.

## VI.3 ESCOLHA DAS VARIÁVEIS

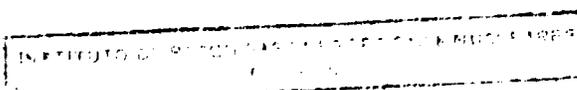
Estabeleceu-se um plano de trabalho para estudar as variáveis que podem ter influência na troca isotópica entre o  $^{234}\text{Th}$  existente na solução e o tório retido na resina, como também na troca iônica entre os elementos interferentes e o tório que satura a resina. Essas variáveis são:

- Concentração de tório na solução
- Concentração de ácido clorídrico na solução de tório
- Concentração dos elementos interferentes na solução de tório
- Grau de cruzamento da resina
- Vazão das soluções de carga e de lavagem através da resina

Para estabelecer os valores que deveriam ser atribuídos a essas variáveis, fizeram-se considerações sobre os resultados obtidos no Capítulo V e os valores dos coeficientes de distribuição dos íons envolvidos no presente trabalho (Apêndice III).

## VI.3.1 CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO NA SOLUÇÃO

A escolha da concentração de tório na solução



CAP. VI

foi feita levando em consideração os resultados apresentados nas Tabelas V.3 e V.4 e os equilíbrios (II.44) e (II.45). Pelos resultados da Tabela V.3, pode-se observar que, para concentrações de tório menores do que 0,25 miligramas por mililitro na solução, a retenção de elementos interferentes é acentuadamente maior do que quando se usam concentrações maiores de tório, principalmente no caso dos lantanídios. Por outro lado, não se pode aumentar muito a concentração de tório na solução, porque, de acordo com o equilíbrio (II.45) a possibilidade de perda de  $^{234}\text{Th}$ , no efluente da coluna, aumenta com essa concentração. Além disso, o fator de separação diminue com o aumento da concentração de tório, conforme se pode ver pelos resultados da Tabela V.4.

Pelos motivos expostos, usaram-se soluções com 0,25 e 0,50 miligramas de tório por mililitro nos experimentos realizados em coluna.

### VI.3.2 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO NA SOLUÇÃO DE TÓRIO

Para a escolha das concentrações de ácido clorídrico, levaram-se em conta os valores dos coeficientes de distribuição determinados por Strelow<sup>(54)</sup> para numerosos elementos (Apêndice III). Segundo esses valores, as condições de acidez mais favoráveis para a separação do tório dos elementos interferentes são obtidas quando se usa ácido clorídrico

CAP. VI

nas concentrações 0,2 e 0,5 M. Conseqüentemente, essas concentrações de ácido clorídrico foram escolhidas para a realização dos experimentos em coluna.

### VI.3.3 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS INTERFERENTES NA SOLUÇÃO DE TÓRIO

Considerou-se, de acordo com os equilíbrios (II.43) e (II.45), que a concentração dos elementos interferentes na solução de tório não pode ser alta. Tendo em vista essa limitação, foi estudado, arbitrariamente, o comportamento de soluções com 1,0 e 10,0 microgramas desses elementos por mililitro, isto é, um total de 5,0 ou 50,0 microgramas de cada elemento interferente em 5 mililitros da solução de tório. Este volume foi usado em todos os experimentos em coluna.

### VI.3.4 GRAU DE CRUZAMENTO DA RESINA

Embora os valores dos fatores de separação, apresentados na Tabela V.4, tenham dado uma indicação de que a resina com 8 por cento de DVB é mais favorável para a finalidade do trabalho, fizeram-se experimentos em coluna com os dois tipos de resina. Levou-se em consideração que, na aplicação do método para análises de tório, é importante não só uma boa separação do  $^{233}\text{Th}$  mas também sua retenção quantitativa pela resina.

CAP. VIVI.3.5 VAZÃO DA SOLUÇÃO DE TÓRIO ATRAVÉS DA  
RESINA

Como se mencionava fazer uma interpretação estatística dos resultados por meio de um delineamento fatorial, foram feitos experimentos preliminares com relação à vazão da solução pela coluna para eliminar pelo menos uma das cinco variáveis. Considerou-se que a vazão da solução pela coluna poderia ser um fator de importância secundária, pois não é possível trabalhar com percolações muito lentas, tendo em vista a aplicação do método na separação do  $^{233}\text{Th}$  cuja meia-vida é de 22,1 minutos.

Fizeram-se experimentos com  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$  em que a vazão foi de 1,5 e 2,0 mililitros por minuto, mantendo-se constantes todas as outras variáveis. Verificou-se que os resultados não apresentaram diferenças significativas em nenhum dos experimentos realizados. Optou-se por uma vazão de 2,0 mililitros por minuto, porque as tentativas feitas, no sentido de aumentar a vazão para 2,5 mililitros por minuto, prejudicaram a troca isotópica do tório.

## VI.4 PLANO EXPERIMENTAL

Uma vez definidas as variáveis e seus respectivos valores, organizaram-se os experimentos visando uma inter

CAP. VI

pretação estatística dos resultados com a finalidade de estabelecer quais as condições mais favoráveis para a separação quantitativa do  $^{233}\text{Th}$ , livre de interferências.

Para estudar quatro variáveis, com dois valores cada uma, são necessários  $2^4$  experimentos diferentes e para poder ter uma boa avaliação do erro experimental, os experimentos devem ser feitos em duplicata, isto é, 32 experimentos. Como estão em jogo nove radioisótopos, o número total de experimentos seria muito grande. Considerando que os lantanídeos são os elementos que apresentam um fator de separação mais baixo, de acordo com a Tabela V.4, escolheu-se o európio para estudar o comportamento dos elementos interferentes na coluna. O conjunto de experimentos ficou assim reduzido a sessenta e quatro, isto é, trinta e dois experimentos usando  $^{234}\text{Th}$  como traçador e trinta e dois experimentos com  $^{152-154}\text{Eu}$ .

Para facilitar a exposição, as variáveis e seus dois valores (níveis) foram designados por letras e índices conforme a Tabela VI.1. As condições experimentais podem assim ser indicadas por combinações de letras e índices. Por exemplo: no experimento indicado por  $A_1B_1C_1D_2$ , usou-se resina com 8 por cento de DVB (D com índice 2) e as concentrações mais baixas tanto para o tório como para o ácido clorídrico e elementos interferentes na solução (A, B e C com índice 1). Esse mesmo experimento fica perfeitamente caracterizado, de um modo mais simples, com a letra D, o que significa que a única variável com índice 2 é a porcentagem de DVB na resina. Do mesmo modo, o experimento  $A_1B_2C_2D_1$  pode ser indicado por BC

CAP.VI

Tabela VI.1 - Nomenclatura adotada para as variáveis e seus níveis

| Variável  | Nível                               |                                      |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
|   | (1)                                 | (2)                                  |
| A - Concentração de tório na solução                              | $A_1 = 0,25 \text{ mg/ml}$          | $A_2 = 0,50 \text{ mg/ml}$           |
| B - Concentração de ácido clorídrico na solução de tório          | $B_1 = 0,2 \text{ M}$               | $B_2 = 0,5 \text{ M}$                |
| C - Concentrações dos elementos interferentes na solução de tório | $C_1 = 1,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ | $C_2 = 10,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ |
| D - Grau de cruzamento da resina                                  | $D_1 = 4\% \text{ DVB}$             | $D_2 = 8\% \text{ DVB}$              |

CAP. VI

que caracteriza as seguintes condições: resina com 4 por cento de DVB (D com índice 1), 0,25 miligramas de tório por mililitro na solução (A com índice 1), ácido clorídrico 0,5 M (B com índice 2) e 10 microgramas de cada elemento interferente por mililitro na solução (C com índice 2). O experimento  $A_1B_1C_1D_1$  é indicado por (1).

## VI.5 PROCEDIMENTO

Para a execução dos experimento em coluna, levaram-se à secura 25 microlitos de uma colução com a mistura dos cloretos interferentes (5 ou 50 microgramas de cada elemento) e 50 microlitros da solução de  $^{234}\text{Th}$  ou  $^{152-154}\text{Eu}$ . O resíduo obtido foi dissolvido em 5 mililitros de solução contendo ácido clorídrico e tório em concentrações adequadas para o experimento que iria ser realizado. Esta solução, solução-carga, foi percolada pela coluna. A seguir percolaram-se 50 mililitros da solução de eluição cuja composição era idêntica à da solução-carga, a menos do traçador e dos elementos interferentes.

Depois de completada a eluição, a resina foi transferida para um tubo de contagem. O cálculo da porcentagem de retenção de  $^{234}\text{Th}$  ou  $^{152-154}\text{Eu}$  pela resina foi feito relacionando a atividade do traçador na resina com a atividade total do traçador usado.

CAP. VI

Na Tabela VI.2 apresentam-se os resultados obtidos para a porcentagem da troca isotópica do tório e da troca iônica do európio e também o valor do fator de separação, calculado com a média de cada par de resultados.

## VI.6 INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA

A interpretação estatística foi feita de acordo com o procedimento indicado para um delineamento fatorial com quatro variáveis com dois níveis e repetição de provas<sup>(42)</sup>. A interpretação permite estabelecer qual o efeito de cada variável ou combinação de variáveis quando seus valores aumentam. Os testes baseiam-se na relação entre a variância calculada para cada variável e suas combinações e a variância achada para o erro experimental. Essa relação entre as variâncias é o valor de  $F^{(36)}$  experimental que, comparado com o valor de  $F$  tabelado no nível de significância adotado, vai indicar se o efeito analisado é significativo ou se é da ordem do erro experimental. Devem ser considerados estatisticamente significativos os efeitos das variáveis ou combinações de variáveis para os quais o valor do respectivo  $F$  experimental é maior que o valor de  $F$  tabelado, no nível de significância adotado.

Além do valor significativo de  $F$ , deve-se levar em conta o efeito positivo ou negativo provocado pela mudança no valor da variável. Por exemplo, um efeito positivo para a variável  $A$  (concentração de tório na solução) indica

## CAP. VI

Tabela VI.2 - Porcentagem de  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$  retidos na resina e valor do fator de separação obtido em cada experimento

A : Concentração de tório na solução

B : Concentração de ácido clorídrico

Variáveis C : Concentração dos elementos interferentes

D : Grau de cruzamento da resina

Índices 1 e 2 = menor e maior valor, respectivamente

| Variáveis      |                |                |                | Condições Experimentais | $^{234}\text{Th}$ (Z) |       | $^{152-154}\text{Eu}$ (Z) |      | Fator de Separação |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-----------------------|-------|---------------------------|------|--------------------|
| A <sub>1</sub> | B <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> | D <sub>1</sub> | (1)                     | 99,7                  | 98,1  | 5,4                       | 4,9  | 19                 |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | D                       | 99,9                  | 99,9  | 10,1                      | 11,7 | 9                  |
|                |                | C <sub>2</sub> | D <sub>1</sub> | C                       | 100,3                 | 99,4  | 5,7                       | 7,4  | 15                 |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | CD                      | 99,8                  | 99,5  | 10,7                      | 14,7 | 8                  |
|                | B <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> | D <sub>1</sub> | B                       | 99,8                  | 100,1 | 2,1                       | 1,9  | 50                 |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | BD                      | 99,4                  | 100,9 | 9,1                       | 12,5 | 9                  |
|                |                | C <sub>2</sub> | D <sub>1</sub> | BC                      | 99,6                  | 99,1  | 4,6                       | 3,3  | 25                 |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | BCD                     | 99,6                  | 100,3 | 13,0                      | 9,6  | 9                  |
| A <sub>2</sub> | B <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> | D <sub>1</sub> | A                       | 99,0                  | 99,5  | 1,0                       | 0,9  | 105                |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | AD                      | 89,9                  | 87,2  | 12,8                      | 11,6 | 7                  |
|                |                | C <sub>2</sub> | D <sub>1</sub> | AC                      | 99,4                  | 98,9  | 0,7                       | 0,9  | 124                |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | ACD                     | 89,6                  | 83,9  | 11,6                      | 13,2 | 7                  |
|                | B <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> | D <sub>1</sub> | AB                      | 96,6                  | 97,9  | 0,6                       | 0,8  | 139                |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | ABD                     | 99,1                  | 97,3  | 7,3                       | 8,4  | 12                 |
|                |                | C <sub>2</sub> | D <sub>1</sub> | ABC                     | 99,4                  | 98,8  | 0,6                       | 0,9  | 132                |
|                |                |                | D <sub>2</sub> | ABCD                    | 96,9                  | 98,1  | 9,3                       | 8,1  | 11                 |

CAP. VI

que, quando o valor dessa variável aumenta, há um aumento na troca isotópica do tório ou na troca iônica do európio, dependendo do traçador usado. No caso de combinações de variáveis, por exemplo BD, um efeito negativo significa que, aumentando simultaneamente a concentração de ácido clorídrico na solução e o grau de cruzamento da resina, há uma diminuição de retenção do  $^{234}\text{Th}$  ou do  $^{152-154}\text{Eu}$  na resina. Essa diminuição é provocada pela ação conjunta das duas variáveis, isto é, existe uma interação entre elas.

A Tabela VI.3 apresenta os valores calculados para F experimental e o sinal do efeito médio provocado pelas variáveis e pelas interações entre as variáveis.

#### VI.7 INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA APLICADA AOS FATORES DE SEPARAÇÃO

Tomando como base os valores de F apresentados na Tabela VI.3, devem ser considerados não significativos os efeitos provocados pelas seguintes condições experimentais: C, AC, BC, CD, ABC, ACD, BCD e ABCD. Como, essas condições não provocam nenhum efeito na troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  e nem na troca iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$ , não deve haver efeito também no fator de separação. Os resultados obtidos nessas 8 condições podem ser usados então como estimativa do erro experimental na interpretação estatística dos fatores de separação.

## CAP.VI

Tabela VI.3 - Valor de F experimental e tendência do efeito médio (positiva ou negativa) causada pelas variáveis e pelas interações entre variáveis, quando seus valores passam do valor mais baixo para o mais alto.

| Condições Experimentais | Th                   |              | Eu                    |              |
|-------------------------|----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
|                         | F                    | Efeito médio | F                     | Efeito médio |
| A                       | 76,25 <sup>(*)</sup> | (-)          | 27,05 <sup>(*)</sup>  | (-)          |
| B                       | 28,26 <sup>(*)</sup> | (+)          | 18,23 <sup>(*)</sup>  | (-)          |
| C                       | < 1                  |              | 3,16                  |              |
| D                       | 36,65 <sup>(*)</sup> | (-)          | 326,41 <sup>(*)</sup> | (+)          |
| AB                      | 22,23 <sup>(*)</sup> | (+)          | < 1                   |              |
| AC                      | < 1                  |              | < 1                   |              |
| AD                      | 48,00 <sup>(*)</sup> | (-)          | 7,34 <sup>(*)</sup>   | (+)          |
| BC                      | < 1                  |              | < 1                   |              |
| BD                      | 37,65 <sup>(*)</sup> | (+)          | < 1                   |              |
| CD                      | 1,90                 |              | < 1                   |              |
| ABC                     | 1,55                 |              | < 1                   |              |
| ABD                     | 37,65 <sup>(*)</sup> | (+)          | 10,69 <sup>(*)</sup>  | (+)          |
| ACD                     | < 1                  |              | < 1                   |              |
| BCD                     | < 1                  |              | < 1                   |              |
| ABCD                    | < 1                  |              | < 1                   |              |

(\*) Valores significativos num nível de significância 0,05

$$\text{Valores tabelados: } \begin{cases} F_{0,01}(1,16) = 8,53 \\ F_{0,05}(1,16) = 4,49 \end{cases}$$

CAP. VI

O erro experimental, neste caso, tem 8 graus de liberdade. Os resultados obtidos nessa interpretação estão relacionados na Tabela VI.4. No nível de significância igual a 0,05 todas as condições experimentais relacionadas na Tabela VI.4, menos a condição AB, contribuem de um modo significativo no valor do fator de separação. Observa-se que o efeito das condições B e ABD é desprezível se for adotado um nível de significância igual a 0,01.

VI.8 DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE SEPARAÇÃO  
OBTIDOS EM EXPERIMENTOS REALIZADOS EM  
COLUNA

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas VI.2 e VI.3 que serão discutidos no Capítulo VIII, concluiu-se que as seguintes condições são as mais favoráveis para a separação do  $^{234}\text{Th}$  dos radioisótopos interferentes:

- Concentração de tório na solução : 0,50 miligramas por mililitro
- Concentração de ácido clorídrico na solução de tório: 0,50 M
- Concentração de elementos interferentes : 1 a 10 microgramas por mililitro (sem efeito nesse intervalo)
- Porcentagem de divinilbenzeno na resina : 4 por cento

Essas condições correspondem aos experimentos AB e ABC, indiferentemente.

CAP. VI

Tabela VI.4 - Valor de F experimental e tendência do efeito médio causado pelas variáveis e combinações de variáveis, nos fatores de separação

| Condições Experimentais | F    | Efeito médio |
|-------------------------|------|--------------|
| A                       | 180  | (+)          |
| B                       | 10,1 | (+)          |
| AB                      | 5,1  | (+)          |
| D                       | 337  | (-)          |
| AD                      | 117  | (-)          |
| BD                      | 333  | (-)          |
| ABD                     | 6,2  | (-)          |

$$F_{0,01(1,8)} = 11,26$$

$$F_{0,05(1,8)} = 5,32$$

CAP.VI

Adotando as condições indicadas por ABC, isto é, resina com 4 por cento de DVB e solução com 0,50 miligramas de tório por mililitro em ácido clorídrico 0,5 M estando presentes 50 microgramas de cada íon interferente, estudou-se o comportamento do  $^{234}\text{Th}$  e dos radioisótopos interferentes em experimentos realizados conforme o item VI.4, usando um radioisótopo em cada experimento. O efluente da resina foi recolhido em frações de dois mililitros, diretamente em tubos de contagem por meio do trocador automático de amostras. Terminada a eluição, a resina também foi transferida para um tubo de contagem. Mediu-se a atividade do radioisótopo contido em cada tubo e calculou-se a sua porcentagem em relação à atividade total do radioisótopo usado no experimento.

As porcentagens de retenção do  $^{234}\text{Th}$  e de cada um dos radioisótopos dos elementos interferentes na resina estão relacionadas na Tabela VI.5 onde se apresenta também o valor do fator de separação para cada radioisótopo estudado. Para comprovar a igualdade do comportamento do  $^{233}\text{Th}$  e do  $^{234}\text{Th}$  na troca isotópica, fizeram-se três experimentos usando  $^{233}\text{Th}$  como traçador. Os resultados foram incluídos na Tabela VI.5.

Construíram-se também as curvas de eluição, apresentadas na Figura VI.3, relacionando a porcentagem de radioisótopo eluído (atividade) com o volume de solução eluída correspondente.

CAP. VI

Tabela VI.5 - Retenção de  $^{233}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$  e de cada um dos elementos interferentes na resina saturada com tório e valor do fator de separação

| Traçador              | Retenção na resina (%) | Fator de separação (*) |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| $^{234}\text{Th}$     | 98,3                   |                        |
| $^{233}\text{Th}$     | 98,5 - 97,8 - 99,0     |                        |
| $^{239}\text{U}$      | 0,2                    | 500                    |
| $^{140}\text{La}$     | 1,3                    | 75                     |
| $^{152-154}\text{Eu}$ | 0,8                    | 100                    |
| $^{169}\text{Yb}$     | 0,5                    | 200                    |
| $^{139}\text{Ba}$     | 0,3                    | 300                    |
| $^{60}\text{Co}$      | < 0,1                  | > 1000                 |
| $^{56}\text{Mn}$      | < 0,1                  | > 1000                 |
| $^{134}\text{Cs}$     | < 0,1                  | > 1000                 |

(\*) Esses valores representam ordem de grandeza porque o erro experimental é grande.

Condições: - Concentração de tório na solução : 0,50 mg/ml  
 - Concentração de ácido clorídrico : 0,50 M  
 - Concentração dos elementos interferentes: 10 µg/ml  
 - Resina com 4 por cento de DVB  
 - Vazão da solução : 2,0 ml/min

## CAP. VI

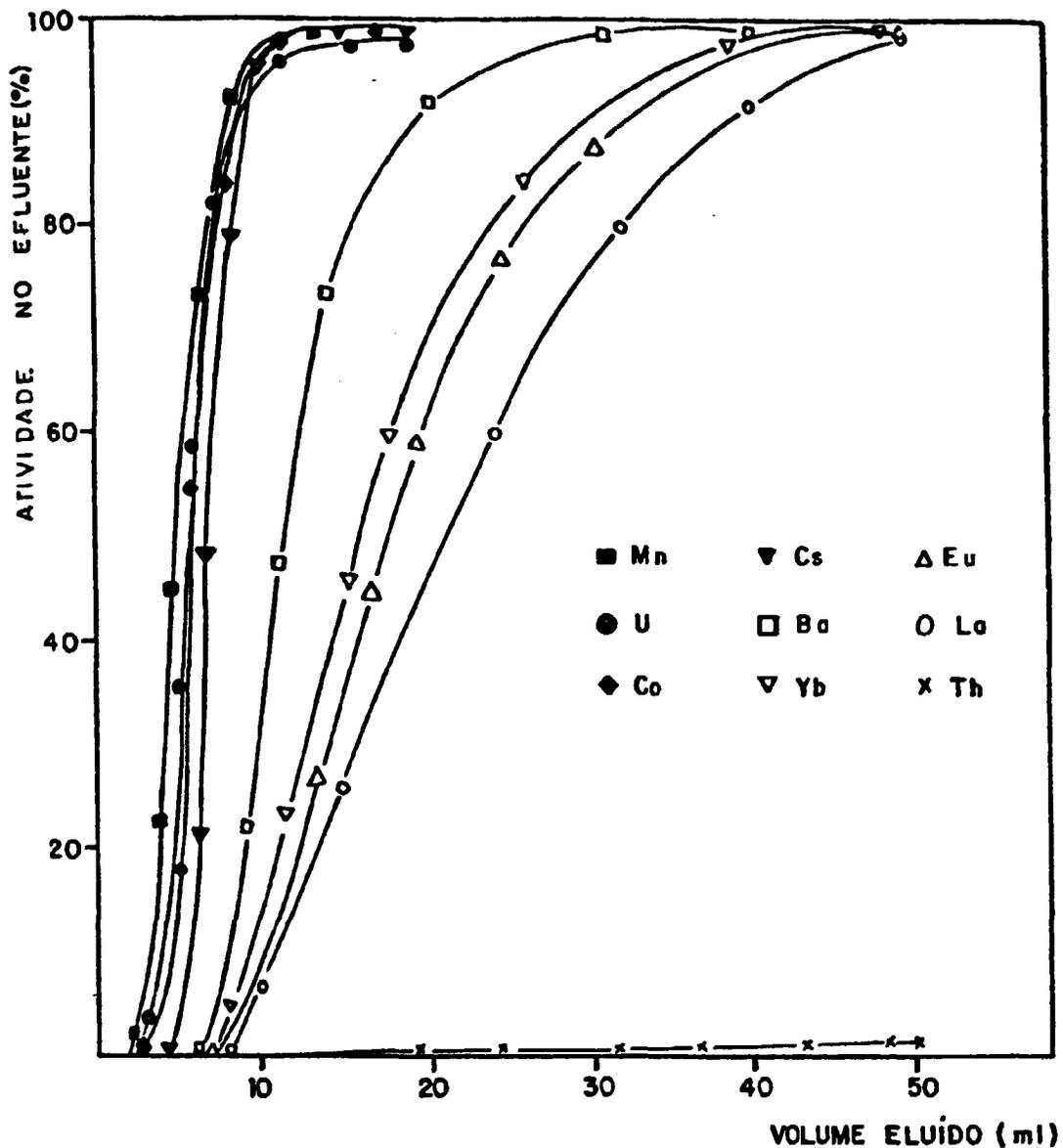


Figura VI.3 Curvas de eluição do Th, U, La, Eu, Yb, Ba, Co, Mn e Cs na resina saturada com tório

- Condições:
- concentração de tório na solução: 0,50 mg/ml
  - concentração de ácido clorídrico: 0,5 M
  - concentração de elementos interferentes: 10 µg/ml
  - Vazão da solução: 2 ml/min
  - Resina com 4% de DVB

CAP. VI

VI.9 ESTUDO COMPARATIVO DA ELUIÇÃO DO  $^{152-154}\text{Eu}$   
EM RESINAS COM 4 E 8 POR CENTO DE DVB

Diante da contradição observada, nos Capítulos V e VI, quanto à influência do grau de cruzamento da resina nos fatores de separação, fizeram-se experimentos em coluna para observar a eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$ , nos dois tipos de resina.

Os experimentos foram feitos mantendo as mesmas condições já descritas no item VI.8, recolhendo-se frações de 10 mililitros da solução efluente. Mediu-se a atividade do  $^{152-154}\text{Eu}$  contida em cada fração e construíram-se os gráficos apresentados na Figura VI.4.

VI.10 VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO E  
HÁFNIO NA TROCA ISOTÓPICA DO TÓRIO

Embora os radioisótopos do zircônio não interfiram no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  (Apêndice I), a presença de zircônio na solução pode prejudicar a troca isotópica do tório. De acordo com Strelow<sup>(54)</sup>, o valor do coeficiente de distribuição dos íons  $\text{ZrO}^{2+}$  é da mesma ordem de grandeza que o dos íons  $\text{Th}^{4+}$ , em meio de ácido clorídrico 0,2 M (Apêndice III). Por esse motivo, realizaram-se experimentos com zircônio em coluna, nas mesmas condições descritas no item

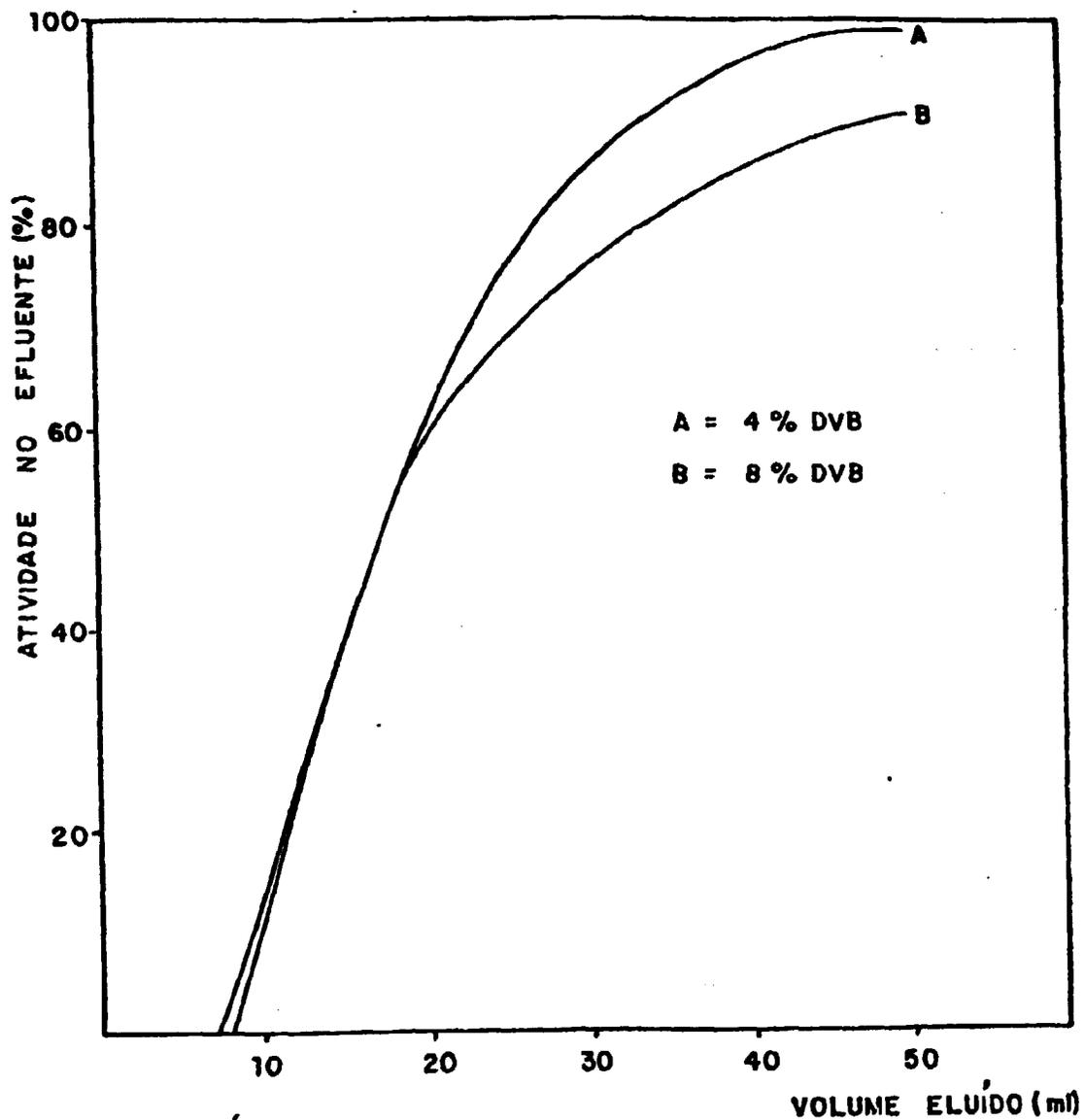
CAP. VI

Figura VI.4 Curvas de eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$  nas resinas com 4 e 8 por cento de DVB

Condições : - concentração de tório na solução: 0,50 mg/ml  
- concentração de ácido clorídrico: 0,5 M  
- concentração dos elementos interferentes: 10  $\mu\text{g/ml}$   
- Vazão da solução: 2 ml/min

CAP. VI

VI.4. Foram adicionadas massas crescentes de zircônio à solução-carga, juntamente com o traçador de  $^{234}\text{Th}$ . Após a percolação da solução e a lavagem, a resina foi colocada num tubo de contagem e a atividade do  $^{234}\text{Th}$  foi medida e comparada com a atividade adicionada. Na Tabela VI.6 são apresentados os resultados para a troca isotópica do tório em presença dos íons  $\text{ZrO}^{2+}$ .

Para o háfnio, cujo comportamento químico é semelhante ao do zircônio, não foi feito o mesmo estudo. O háfnio dá origem ao  $^{180\text{m}}\text{Hf}$  com meia-vida de 5,5 h, apresentando um pico em 58 keV no espectro de raios gama. Para verificar o grau de interferência do háfnio irradiaram-se 10 microgramas em fluxo de aproximadamente  $10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 10 minutos. A contagem foi feita 40 minutos após a irradiação. O espectro de raios gama obtido está apresentado na Figura VI.5 onde pode ser comparado com o espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ .

#### VI.11 VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO FERRO NA TROCA ISOTÓPICA DO TÓRIO

Como a finalidade do trabalho é a aplicação do método em estudo em determinações de microquantidades de tório por análise por ativação, é importante prever a necessidade de separações químicas do tório antes de sua irradiação. O método adotado nessas separações depende da natureza da matriz. Depois do tório isolado, é possível irradiar a sua solu

## CAP. VI

Tabela VI.6 - Troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  em função da concentração de zircônio na solução.

| Zr<br>$\mu\text{g/ml}$ | Retenção de $^{234}\text{Th}$ na resina<br>(%) |
|------------------------|--|
| 10                     | 99,1   |
| 20                     | 98,7   |
| 30                     | 98,8   |
| 40                     | 98,5   |
| 50                     | 98,5   |
| 60                     | 96,8   |
| 70                     | 96,3   |

CAP. VI

ção em cápsulas de quartzo. Outra possibilidade é a co-precipitação do tório com hidróxido de ferro e irradiação do precipitado. Escolheu-se a segunda opção por ser menos dispendiosa e menos dependente de serviços de terceiros.

Embora os radioisótopos do ferro não sejam interferentes no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  (Apêndice I), supôs-se que, por ser um elemento trivalente, a sua presença na solução pudesse prejudicar a troca isotópica do tório. Por esse motivo, aplicando a mesma técnica usada para o zircônio, estudou-se o efeito provocado por massas crescentes de ferro na troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$ . Na tabela VI.7 apresentam-se os resultados obtidos.

#### VI.12 VERIFICAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO TÂNTALO NA TROCA ISOTÓPICA DO TÓRIO

No item III.1.5, foi mencionada a possibilidade da interferência do  $^{182m}\text{Ta}$  no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ .

O tântalo não foi incluído no grupo de elementos estudados nos experimentos em coluna por causa da facilidade com que se forma o óxido hidratado insolúvel de tântalo<sup>(52)</sup>. Esse comportamento do tântalo torna necessária a sua separação química do tório, mas deve-se admitir que traços de tântalo podem permanecer junto ao tório.

CAP. VI

Tabela VI.7 - Troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  em função da concentração de ferro na solução.

| Fe<br>mg/ml | Retenção de $^{234}\text{Th}$ na resina<br>(%) |
|-------------|--|
| 0,8         | 99,0   |
| 2,0         | 98,9   |
| 4,0         | 98,2   |
| 6,0         | 97,6   |
| 8,0         | 96,2   |
| 10,0        | 95,7   |

CAP. VI

Para verificar a interferência provocada pelo  $^{182m}\text{Ta}$ , irradiaram-se massas de 10 microgramas de tântalo e de tório, separadamente. As condições de irradiação e de contagem foram as mesmas. Os espectros de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  e do  $^{182m}\text{Ta}$  obtidos nessas contagens são apresentados na Figura VI.5.

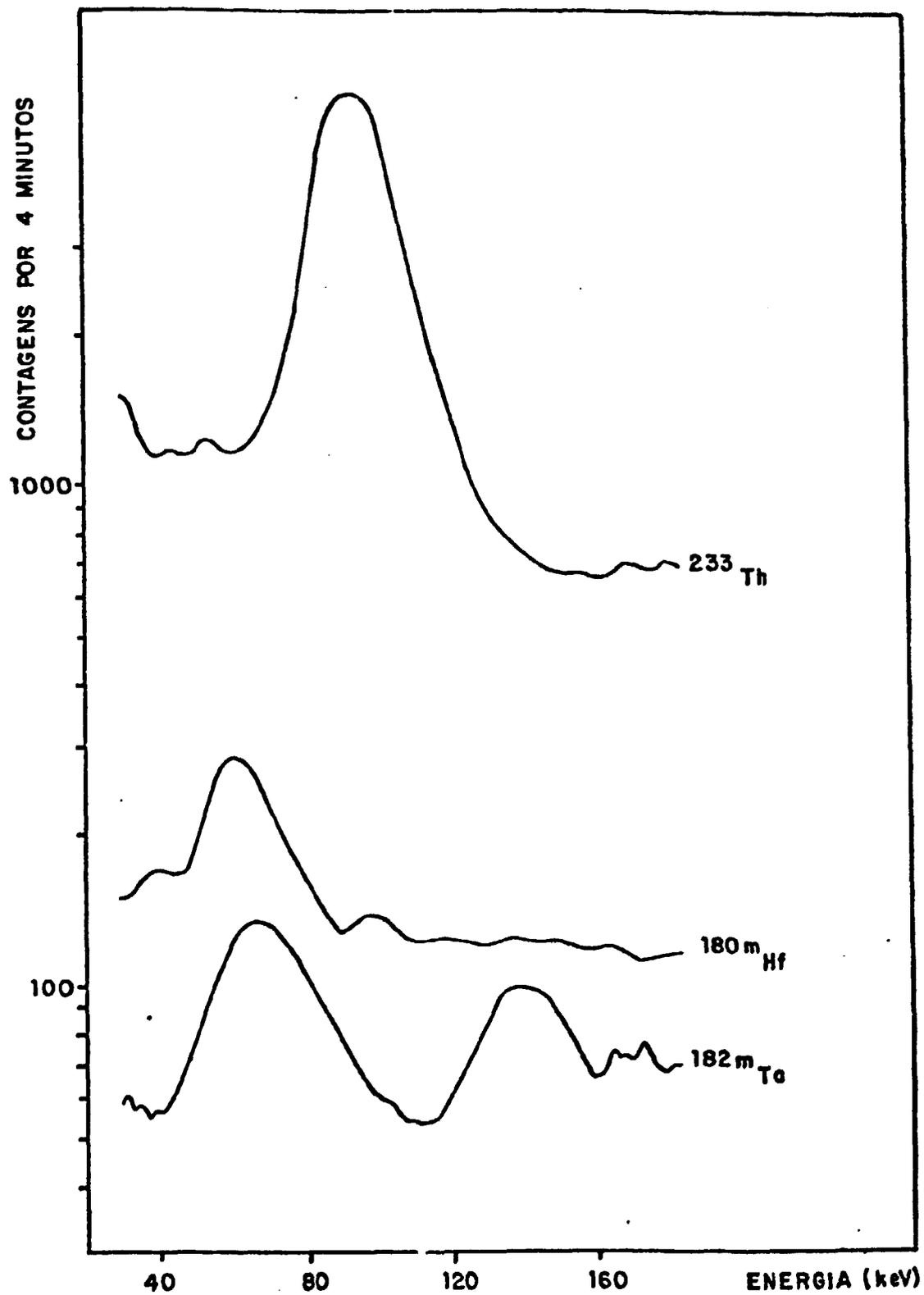


Figura VI.5 Espectros de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ , do  $^{180\text{m}}\text{Hf}$  e do  $^{182\text{m}}\text{Ta}$

Condições : - tório, háfnio e tântalo: 10  $\mu\text{g}$  de cada  
- tempo de irradiação: 10 minutos  
- tempo de decaimento: 40 minutos

## CAPÍTULO VII

### APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Após estabelecer as condições experimentais mais favoráveis para a separação radioquímica do  $^{234}\text{Th}$ , passou-se ao estudo da aplicação do método para a determinação de tório em rochas e em amostras de diuranato de amônio (DUA).

#### VII.1 DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM ROCHAS

O estudo do método foi feito por meio das rochas GSP-1 (granodiorito), G-2 (granito), BCR-1 (basalto) e JB-1 (basalto), fornecidas pelo USGS. Como se trata de silicatos, foi necessária a sua dissolução prévia com ácidos e foi feita a separação do tório, porque o alumínio é um macroconstituente desses minerais<sup>(15)</sup>.

##### VII.1.2 PROCEDIMENTO

Transferiram-se 100 miligramas de amostra para um copo de teflon e adicionaram-se 5 mililitros de ácido nítrico e 5 mililitros de ácido fluorídrico, ambos concentrados. Aqueceu-se a solução até secura para a eliminação do te-

CAP.VII

trafluoreto de silício. Esta operação foi repetida com a adição de mais um mililitro de cada ácido. O resíduo foi dissolvido em algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e água oxigenada a 10 por cento, com aquecimento. Adicionaram-se 10 mililitros de água e aqueceu-se até obter uma solução límpida. Precipitou-se o hidróxido férrico pela adição de uma solução de hidróxido de sódio a 10 por cento, gota a gota, em quantidade suficiente para dissolver o hidróxido de alumínio formado. Centrifugou-se o precipitado e descartou-se o sobrenadante. No caso de rochas com alto teor de ferro, é necessário extrair o ferro por um método conveniente e adicionar depois cerca de 2,5 miligramas de ferro em solução clorídrica para que o precipitado não seja muito volumoso e para não haver perda de  $^{233}\text{Th}$  na separação por troca isotópica, conforme foi visto no item III.2.5. Dissolveu-se o precipitado em 10 mililitros de ácido clorídrico 1 M e repetiu-se o procedimento mais duas vezes, sendo que a última precipitação do hidróxido férrico foi feita por adição de hidróxido de amônio para eliminar o sódio retido no precipitado, em decorrência das precipitações anteriores. O precipitado foi filtrado com vácuo, em papel filtro Whatman nº 40, com 3 centímetros de diâmetro. Secou-se o filtro com o precipitado e, depois de seco, colocou-se o conjunto num envelope de polietileno para ser irradiado. A irradiação foi feita simultaneamente com um padrão de tório, durante 10 minutos em fluxo de  $5 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Depois da irradiação, dissolveu-se o precipitado em 5 mililitros de ácido clorídrico 0,5 M contendo, por mililitro, 0,50 miligramas de tório e 10 microgramas de cada um dos elementos

CAP. VII

interferentes citados na Tabela VI.5. Esta solução foi percolada pela resina saturada com tório que depois foi lavada com 50 mililitros de uma solução cuja composição era idêntica à da solução-carga, a menos do  $^{233}\text{Th}$ . Depois da lavagem, a resina foi transferida para um tubo de contagem e comparou-se a atividade do  $^{233}\text{Th}$  retido na resina com a atividade do  $^{233}\text{Th}$  no padrão. O tempo de contagem foi de um a dez minutos, dependendo da atividade que estava sendo medida. Como a contagem do padrão sempre precedeu à da amostra, a atividade do  $^{233}\text{Th}$  na resina foi corrigida por causa do decaimento do  $^{233}\text{Th}$  ocorrido pela defasagem entre as duas contagens.

## VII.1.3 RENDIMENTO DA SEPARAÇÃO

Para calcular o rendimento da separação do tório, o procedimento descrito foi aplicado a amostras às quais se adicionou o traçador  $^{234}\text{Th}$  antes da dissolução com ácidos. Nestes experimentos, o precipitado de hidróxido férrico não foi submetido à irradiação.

O rendimento da separação foi calculado, comparando a atividade do  $^{234}\text{Th}$  na resina com a atividade do  $^{234}\text{Th}$  adicionado. Foram feitos cinco experimentos cujos resultados constam da Tabela VII.1. Diante da reprodutibilidade observada, não houve necessidade de adicionar traçador para o cálculo do rendimento da separação em cada análise.

CAP.VII

Tabela VII.1 - Rendimento da separação do  $^{234}\text{Th}$  adicionado como traçador às amostras de rochas

| Experimento                    | $^{234}\text{Th}$ na resina (%) |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1                              | 98,6                            |
| 2                              | 99,1                            |
| 3                              | 98,9                            |
| 4                              | 99,0                            |
| 5                              | 99,2                            |
| Média = 99                     |                                 |
| Desvio padrão relativo = 0,2 % |                                 |

CAP. VII

## VII.1.4 LINEARIDADE DOS RESULTADOS

A linearidade do método foi estudada para o intervalo de 0,50 a 15,0 microgramas de tório. Nesses experimentos, usaram-se amostras de 100 miligramas da rocha PCC-1 (peridotito), fornecida pelo USGS. Essa rocha contém 0,01 partes por milhão de tório, de acordo com os dados compilados por Flanagan<sup>(15)</sup>. Adicionaram-se massas conhecidas e crescentes de tório às amostras, antes de sua dissolução. Aplicou-se o procedimento descrito no item VII.1.2 e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela VII.2, já corrigidos pelo valor do rendimento médio (Tabela VII.1).

A partir dos resultados da Tabela VII.2, foi calculada a equação da reta pelo método dos mínimos quadrados<sup>(42)</sup>. Obteve-se a seguinte equação:

$$y = 1,0006X + 0,0154 \quad (\text{VII.1})$$

onde X é a massa de tório adicionada e y é o valor achado. O coeficiente de correlação dessa reta é 0,9997 indicando que existe linearidade.

Foi aplicado o teste t<sup>(36)</sup>, para verificar se o valor da ordenada na origem (a = 0,0154), pode ser considerado igual a zero e se o coeficiente angular (b = 1,0006), pode ser considerado igual a 1.

CAP.VII

Tabela VII.2 - Resultados obtidos em análises de rocha à qual se adicionaram massas crescentes de tório

Amostras: 100 mg de rocha PCC-1 (peridotito)

| Th adicionado (X)<br>( $\mu\text{g}$ ) | Th achado (y)<br>( $\mu\text{g}$ ) |
|--|------------------------------------|
| 0,50                                   | 0,49                               |
| 1,25                                   | 1,28                               |
| 1,75                                   | 1,86                               |
| 2,00                                   | 1,91                               |
| 2,50                                   | 2,48                               |
| 3,00                                   | 2,96                               |
| 4,00                                   | 4,10                               |
| 6,00                                   | 5,92                               |
| 8,00                                   | 8,10                               |
| 10,0                                   | 10,2                               |
| 15,0                                   | 14,9                               |

CAP.VII

O valor de  $t_a$  experimental encontrado foi 0,32 e o valor de  $t_b$  foi 0,08. O valor de  $t$  tabelado com 9 graus de liberdade e num nível de significância 0,05 é 2,26<sup>(36)</sup>. Como os valores de  $t$  experimentais são menores que o valor de  $t$  tabelado, aceitam-se as hipóteses  $a = 0$  e  $b = 1$ , isto é, o método não é afetado de erro sistemático.

## VII.1.5 SENSIBILIDADE DO MÉTODO

De acordo com Mc Farren e colaboradores<sup>(28)</sup>, o "Analytical Reference Service, Cincinnati, Ohio," (ARS), estabeleceu, mais ou menos arbitrariamente, que um método analítico não deve apresentar um erro relativo maior do que 20 por cento para ser aceitável. Quando se trata de microanálise, a tendência do ARS é aumentar esse limite de tolerância.

Julgou-se, portanto, que seria coerente com o ARS calcular o limite de determinação do método em estudo admitindo um desvio padrão relativo de  $\pm 20$  por cento.

Para o cálculo, usaram-se os valores da Tabela VII.2 e a seguinte equação<sup>(6)</sup>:

$$s_{x'} = \pm 0,2 \frac{(y' - a)}{b} = \pm \frac{s_0}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2(\sum X^2 - n\bar{X}^2)}} \quad (\text{VII.2})$$

onde:

$y'$  é o resultado obtido para a massa de tório no limite de

## CAP.VII

## determinação

- $x'$  é a massa de tório no limite da determinação  
 $s_x$  é o desvio padrão  
 $s_o$  é o desvio padrão da regressão  
 $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são os valores médios de  $x$  e  $y$  respectivamente  
 $n$  é o número de resultados

O limite de determinação calculado foi 0,56 microgramas de tório.

Calculou-se também o limite de detecção  $x''$ , considerando como sendo positivo qualquer resultado superior a duas vezes o desvio padrão, isto é,  $x'' > 2|s_{x''}|$ . O valor de  $x''$  foi obtido resolvendo a seguinte equação:

$$x'' = \frac{y'' - a}{b} > 2 \left| \frac{s_o}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y'' - \bar{y})^2}{b^2(\sum X^2 - n\bar{X}^2)}} \right| \quad (\text{VII.3})$$

Concluiu-se que massas menores ou iguais a 0,22 microgramas de tório não podem ser detectadas pelo método proposto, nas condições indicadas.

## VII.1.6 ANÁLISES DE ROCHAS

A validade do método foi verificada por meio de análises das rochas GSP-1, G-2, BCR-1 e JB-1. Usaram-se 100 miligramas de amostra em cada análise. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VII.3 onde constam também os valo-

CAP. VII

res recomendados por Flanagan<sup>(15)</sup>. Estes valores representam a média de resultados obtidos em vários laboratórios, usando técnicas analíticas diferentes. Admitiu-se que esses valores sejam exatos e precisos, embora Flanagan<sup>(15)</sup> não apresente o desvio padrão que deveria acompanhar o cálculo das médias.

## VII.1.7 EFICIÊNCIA DA TROCA ISOTÓPICA

Para comprovar a necessidade da separação do  $^{233}\text{Th}$  por troca isotópica, no caso das rochas analisadas, registrou-se o espectro de raios gama dos radioisótopos formados após a irradiação do precipitado de hidróxido férrico, obtido a partir da amostra GSP-1. Cerca de 24 horas depois, o mesmo precipitado foi irradiado novamente, durante o mesmo período de tempo da irradiação anterior, e separou-se o  $^{233}\text{Th}$  por troca isotópica. Registraram-se os espectros de raios gama, obtidos nessas condições. Os dois espectros de raios gama são apresentados na Figura VII.1, onde consta também o espectro de raios gama obtido pela irradiação de um padrão com 10 microgramas de tório.

## VII.2 DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM COMPOSTOS DE URÂNIO

O método foi desenvolvido com uma amostra de DUA, preparado e purificado no Departamento de Engenharia Qui

CAP.VII

Tabela VII.3 - Resultados da determinação de tório em rochas  
fornecidas pelo USGS

Massa da amostra: 100 mg

| Rocha                   | Procedência | Concentração de tório      |   |
|-------------------------|-------------|----------------------------|---|
|                         |             | Troca isotópica (ppm)      | Valor Recomendado <sup>(15)</sup> (ppm) |
| GSP-1<br>(granodiorito) | USGS        | 103,6 ± 1,3 <sup>(*)</sup> | 104                                     |
|                         |             | 104,1 ± 1,3                |   |
|                         |             | 103,3 ± 1,3                |   |
| G-2<br>(granito)        | USGS        | 25,7 ± 1,3                 | 24,2                                    |
|                         |             | 24,3 ± 1,3                 |   |
|                         |             | 25,5 ± 1,3                 |   |
| JB-1<br>(basalto)       | GSJ         | 10,7 ± 1,3                 | 9,4                                     |
|                         |             | 10,0 ± 1,3                 |   |
|                         |             | 10,3 ± 1,3                 |   |
| BCR-1<br>(basalto)      | USGS        | 7,1 ± 1,3                  | 6,0                                     |
|                         |             | 6,7 ± 1,3                  |   |
|                         |             | 6,5 ± 1,3                  |   |

(\*) O desvio padrão dos resultados decorre da imprecisão da reta.

## CAP. VII

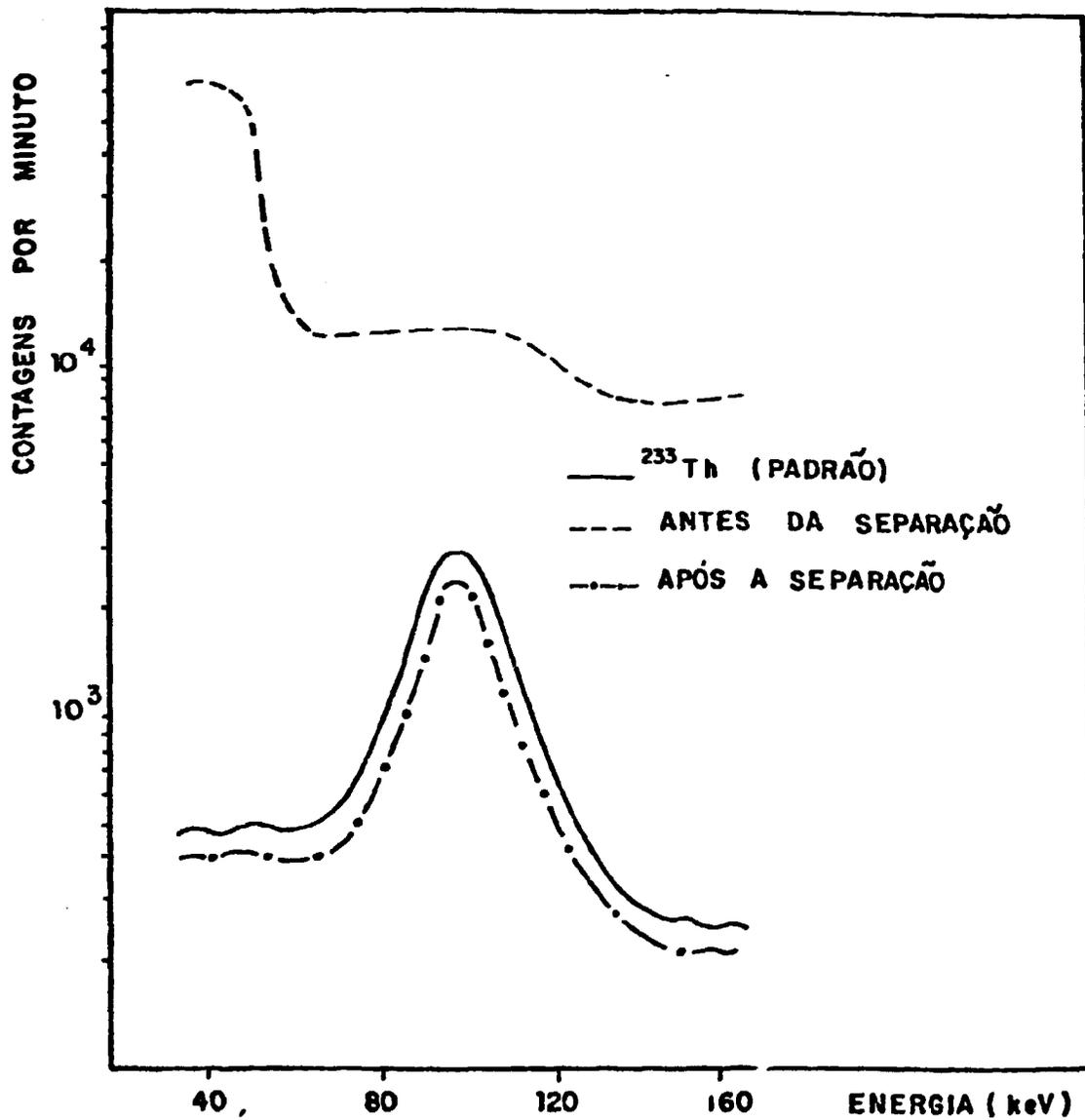


Figura VII.1 Espectros de raios gama de um padrão de  $^{233}\text{Th}$ , do hidróxido férrico depois da irradiação e do  $^{233}\text{Th}$  após a separação por troca isotópica.

CAP. VII

mica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Sabia-se que o teor de tório nessa amostra era menor do que uma parte por milhão e que estava estocada há mais de cinco anos, isto é, o  $^{234}\text{Th}$  estava em equilíbrio com o  $^{238}\text{U}$ . O tempo de equilíbrio, calculado pela equação:

$$T_e = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{VII.4})$$

onde:

$\lambda_1$  é a constante de desintegração do  $^{238}\text{U}$ ,  
e  $\lambda_2$  é a constante de desintegração do  $^{234}\text{Th}$ , é de 2,4 anos.

A determinação de tório em compostos de urânio pelo método proposto é mais complexa do que em outros tipos de amostras, porque é preciso considerar a presença dos descendentes radioativos do urânio natural, e entre os quais o próprio  $^{234}\text{Th}$ .

#### VII.2.1 DESCENDENTES RADIOATIVOS DO URÂNIO NATURAL

No Apêndice IV encontram-se tabelados os descendentes radioativos do urânio natural que emitem raios gama no intervalo de energias entre 50 e 130 keV. Aparentemente, o número de interferentes é grande, mas no espectro do urânio natural, obtido com um detector de NaI(Tl), predomina o  $^{234}\text{Th}$

CAP. VII

que mascara a presença dos demais radioisótopos.

Por esse motivo, a verificação do grau de interferência provocada por esses outros radionuclídeos deve ser feita após a extração do  $^{234}\text{Th}$  da mistura. Com esse objetivo, transferiram-se, para um tubo de contagem, três mililitros (aproximadamente 250 miligramas de urânio) da solução de nitrato de urânio, logo após percolado por uma coluna de alumina, conforme indicado no item IV.4.2. O primeiro espectro de raios gama foi registrado imediatamente após a coleta e, depois de horas e dias, registraram-se outros espectros para observar a variação ocorrida com o tempo. Na Figura VII.2, apresenta-se o espectro de raios gama obtido logo após a separação do  $^{234}\text{Th}$  e o espectro obtido depois de 2 dias onde se nota o crescimento dos picos de  $^{234}\text{Th}$ .

VII.2.2 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO  $^{234}\text{Th}$   
PRESENTE EM MASSAS CONHECIDAS DE  
URÂNIO

A presença de  $^{234}\text{Th}$ , nas determinações de tório em compostos de urânio, é um fator de erro porque, na medida final, tem-se a superposição dos espectros do  $^{234}\text{Th}$  e do  $^{233}\text{Th}$ , formado durante a irradiação. Por outro lado, o  $^{234}\text{Th}$  existente na amostra permite calcular o rendimento da separação do tório, em cada determinação. Para esse cálculo, é preciso conhecer a correspondência entre a atividade do  $^{234}\text{Th}$  e

## CAP.VII

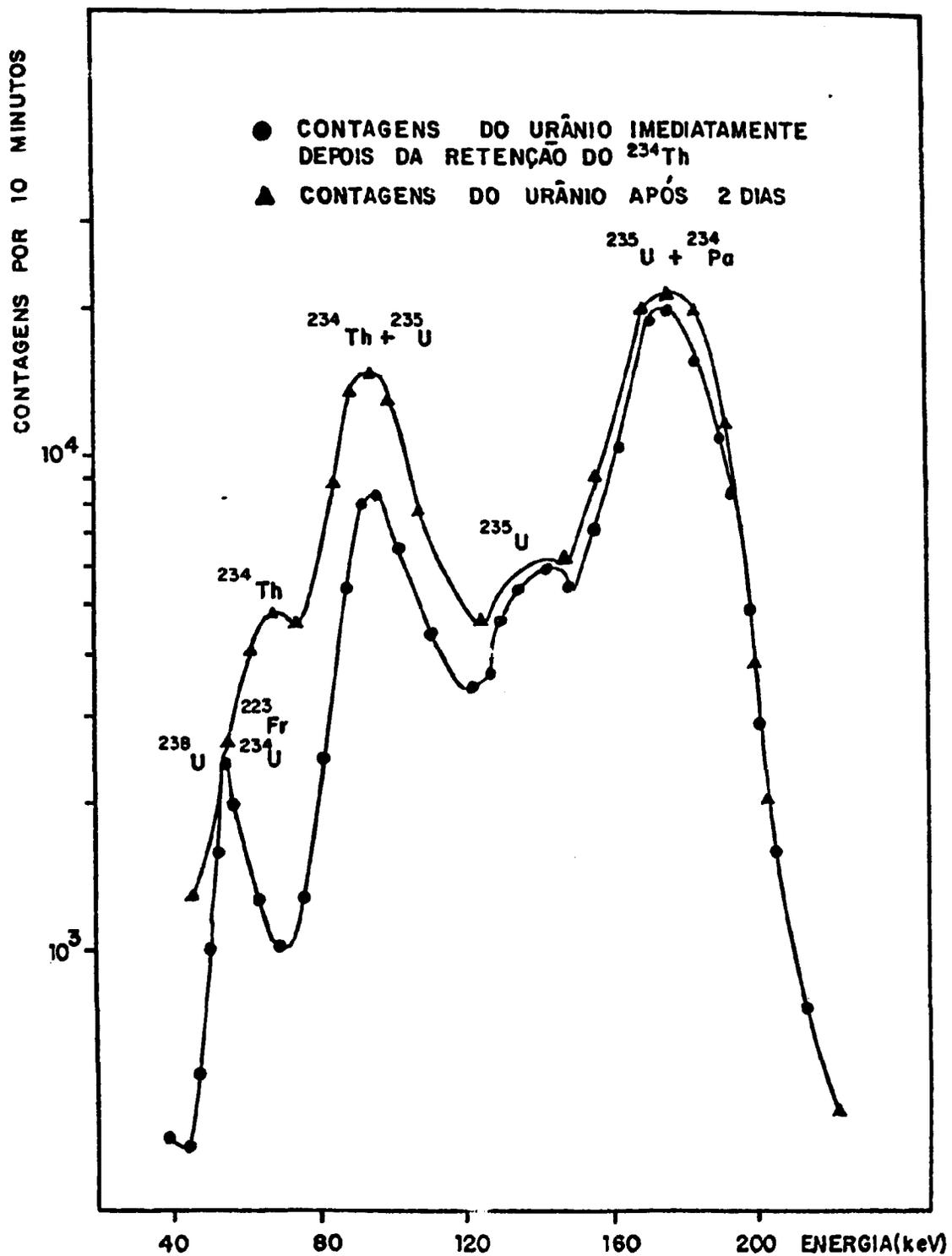


Figura VII.2 Espectros de raios gama do urânio e seus descendentes após a retenção do  $^{234}\text{Th}$  na alumina

CAP.VII

a massa de urânio, nas condições de contagem usadas nos experimentos. Com essa finalidade, todas as amostras de DUA usadas foram secadas em estufa durante 24 horas a 80°C. Pesaram-se 500 miligramas de cada amostra, em cadinhos de platina e determinou-se a porcentagem de urânio por calcinação em mufla. A temperatura foi elevada lentamente até 300°C e depois foi mantida durante 3 horas a 800°C. Como se tratava de DUA puro, o resíduo foi pesado como  $U_3O_8$  e calculou-se a porcentagem de urânio. Em todas as amostras de DUA, a porcentagem de urânio variou entre 74 e 75 por cento.

Para determinar a atividade do  $^{234}Th$  em função da massa de urânio, pesaram-se massas crescentes de DUA e transferiram-se para tubos de contagem. O DUA foi dissolvido em ácido sulfúrico 5 M, de maneira a ter sempre o volume de um mililitro de solução dentro do tubo. A atividade foi medida e registrada no multianalisador, integrando-se a área do pico em 93 keV do espectro de raios gama.

Construiu-se o gráfico apresentado na Figura VII.3, relacionando a atividade do  $^{234}Th$  com a massa de urânio presente. Observou-se linearidade até 400 miligramas de DUA ou aproximadamente 300 miligramas de urânio. Para massas maiores do que 400 miligramas de DUA, os raios gama são atenuados pelo urânio por efeito de sombreamento. Por extrapolação, é possível calcular a atividade do  $^{234}Th$  contida em massas conhecidas de urânio, desde que sejam observadas as condições descritas.

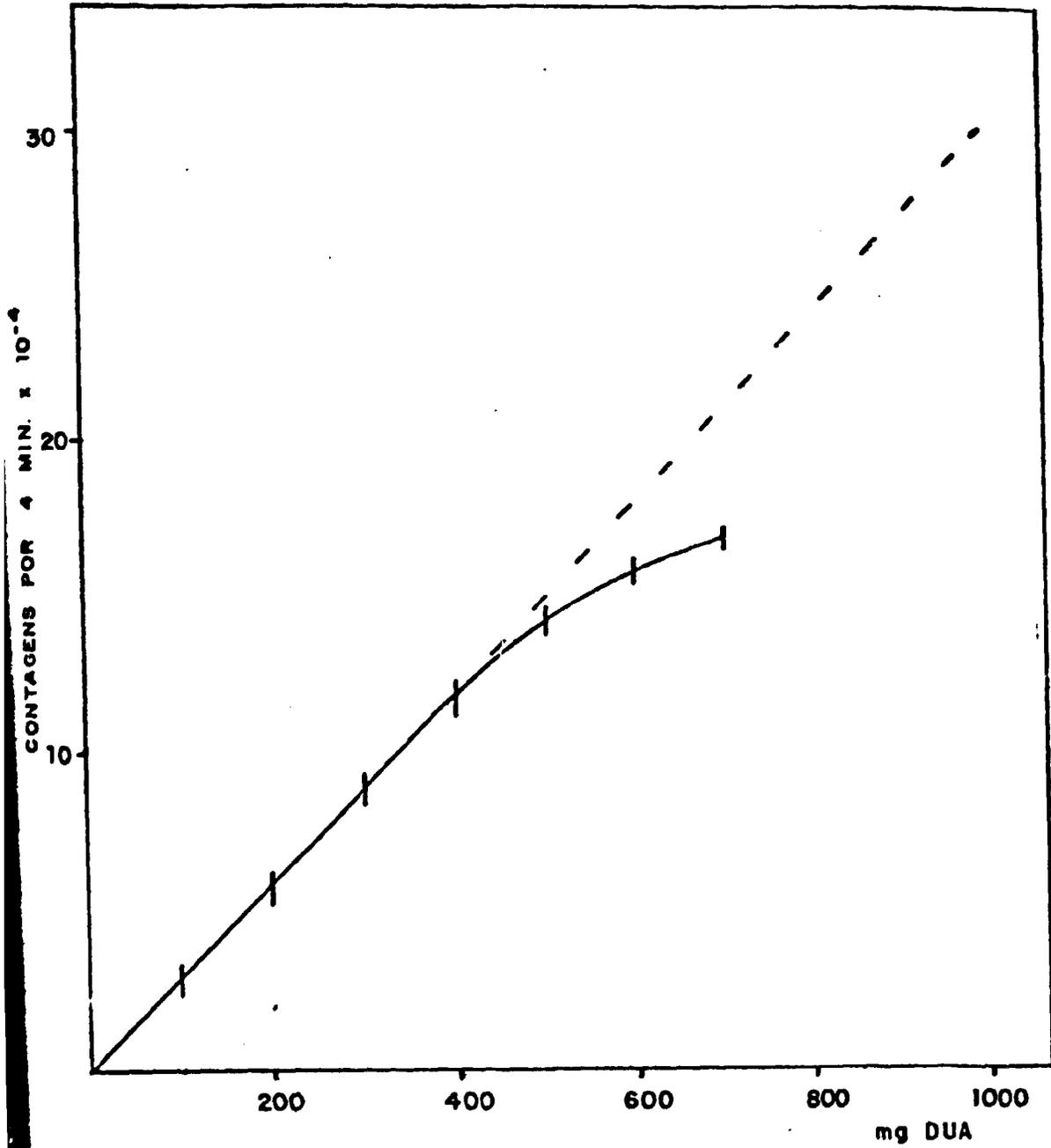
CAP. VII

Figura VII.3 Atividade do  $^{234}\text{Th}$  em função da massa de DUA

CAP. VII

## VII.2.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Introduziram-se 10 mililitros de ácido clorídrico 5 M e um grama de amostra de DUA num funil de separação de 125 mililitros. A solução foi agitada durante 15 minutos com 10 mililitros de TBP. Esta operação foi repetida mais duas vezes com o mesmo volume de TBP, após separar a fase orgânica em cada extração. Reuniram-se as fases aquosas num outro funil de separação e adicionaram-se 10 mililitros de clorofórmio para extrair o TBP cuja solubilidade em água é de 0,039% (massa por massa) <sup>(49)</sup>. Agitou-se o funil durante 2 minutos, descartou-se a fase orgânica e repetiu-se a extração com mais 10 mililitros de clorofórmio. Transferiu-se a fase aquosa para um bequer de 25 mililitros e evaporou-se até quase a secura. Adicionaram-se algumas gotas de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados e aqueceu-se o copo para eliminar qualquer substância orgânica que tenha permanecido na solução. Adicionaram-se 10 mililitros de água destilada, 2,5 miligramas de ferro (como solução de cloreto férrico) e precipitou-se o hidróxido férrico por adição de hidróxido de amônio. O procedimento, a partir desse ponto, foi o mesmo descrito para as rochas, no item VII.1.2.

Antes da irradiação para a obtenção do  $^{233}\text{Th}$ , o espectro de raios gama emitido pelos radioisótopos presentes no precipitado de hidróxido férrico foi registrado na metade da memória do multianalisador, onde foi mantido. Compa-

CAP. VII

rando a atividade registrada com a atividade inicial, calculada pelo gráfico da Figura VII.3, determinou-se o rendimento da separação. Na Tabela VII.4 apresentam-se os rendimentos obtidos nas análises feitas. Depois da irradiação do precipitado, registrou-se o espectro de raios gama na segunda metade da memória do analisador e subtraiu-se o espectro de raios gama que havia sido conservado. A atividade do  $^{233}\text{Th}$  obtida depois da subtração foi comparada com a de um padrão de tório irradiado simultaneamente com o precipitado de hidróxido fêrrico.

Do mesmo modo como foi feito para as análises das rochas, tentou-se registrar o espectro de raios gama logo após a irradiação do hidróxido fêrrico. Essa contagem não foi possível porque houve saturação do detector.

## VII.2.4 LINEARIDADE DOS RESULTADOS

Verificou-se a linearidade do método pela adição de massas conhecidas e crescentes de tório a várias porções de um grama da amostra de DUA que continha menos de uma parte por milhão de tório. O tório foi adicionado como solução de cloreto, por pipetagem de alíquotas convenientes da solução padrão de tório, usando micropipetas. Aplicou-se o procedimento descrito no item VII.2.3 e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela VII.5.

## CAP.VII

Tabela VII.4 - Rendimento da separação do  $^{234}\text{Th}$  de amostras de DUA, por troca isotópica

| Experimento                                   | $^{234}\text{Th}$ na resina (%) |
|---|---------------------------------|
| 1   | 98,5                            |
| 2   | 97,7                            |
| 3   | 97,2                            |
| 4   | 97,5                            |
| 5   | 98,6                            |
| 6   | 97,1                            |
| 7   | 97,0                            |
| 8   | 98,4                            |
| 9   | 98,4                            |
| Média = 97,8<br>Desvio padrão relativo = 0,7% |                                 |

CAP.VII

Tabela VII.5 - Resultados obtidos em análises de DUA ao qual se adicionaram massas crescentes de tório

Amostras: 500 mg de DUA

| Th adicionado (X)<br>( $\mu\text{g}$ ) | Th achado (y)<br>( $\mu\text{g}$ ) |
|--|------------------------------------|
| 10                                     | 9                                  |
| 15                                     | 15                                 |
| 25                                     | 26                                 |
| 50                                     | 49                                 |
| 60                                     | 61                                 |
| 75                                     | 74                                 |
| 100                                    | 98                                 |
| 125                                    | 128                                |
| 150                                    | 149                                |

CAP. VII

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados<sup>(42)</sup> a esses resultados, obteve-se a seguinte equação para a reta:

$$y = 1,002X - 0,260 \quad \text{(VII.5)}$$

onde X é a massa conhecida de tório adicionado em cada análise e y é o resultado obtido. O coeficiente de correlação calculado para essa reta é 0,995, no intervalo examinado.

O teste t<sup>(36)</sup> aplicado ao valor da ordenada na origem (a = -0,260) e ao coeficiente angular (b = 1,002) mostrou que, num nível de confiança de 0,95, esses valores podem ser considerados, estatisticamente, como sendo: a = 0 e b = 1. Em outras palavras, mesmo aplicado a compostos de urânio, o método não apresenta erro sistemático.

#### VII.2.5 SENSIBILIDADE DO MÉTODO

A sensibilidade do método foi calculada por meio dos resultados apresentados na Tabela VII.5, aplicando a equação (VII.2), conforme foi feito para a determinação de tório nas rochas.

No caso do urânio, também se admitiu tolerável um desvio padrão relativo de  $\pm 20$  por cento, visto que é possível determinar teores muito baixos de tório em urânio, de acordo com os resultados obtidos com adições de tório (Tabela

CAP.VII

VII.5). Para as amostras de urânio, o limite de determinação achado é 9,3 microgramas de tório e o limite de detecção, considerando como positivo qualquer valor acima de duas vezes o desvio padrão, é 3,8 microgramas de tório.

## VII.2.6 APLICAÇÕES

O método foi aplicado na determinação de tório em três amostras de DUA fornecidas e já analisadas na Divisão de Engenharia Química do IPEN pelo método espectrofotométrico<sup>(16)</sup>. Fizeram-se três análises de cada amostra e os resultados obtidos constam da Tabela VII.6, onde podem ser comparados com os resultados obtidos por espectrofotometria.

CAP.VII

Tabela VII.6 - Resultados de análises de tório em amostras de  
DUA

| Amostra | Concentração de tório                              |                             |
|---------|--|-----------------------------|
|         | Troca Isotópica<br>(ppm)                           | Espectrofotometria<br>(ppm) |
| 1       | $25,8 \pm 1,8$<br>$25,2 \pm 1,8$<br>$25,9 \pm 1,8$ | 24,4                        |
| 2       | $19,8 \pm 1,8$<br>$19,5 \pm 1,8$<br>$20,0 \pm 1,8$ | 19,1                        |
| 3       | $13,9 \pm 1,8$<br>$13,8 \pm 1,8$<br>$13,7 \pm 1,8$ | 12,2                        |

## CAPÍTULO VIII

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

O desenvolvimento deste trabalho, onde foi associada a troca isotópica à troca iônica para a separação radioquímica do  $^{233}\text{Th}$  ou do  $^{234}\text{Th}$ , foi muito favorecido pela grande afinidade dos íons  $\text{Th}^{4+}$  pela resina.

Outro fator importante que contribuiu para a possibilidade dessa separação é a diferença de velocidade entre a troca isotópica e a troca iônica, conforme se pode constatar pelos resultados apresentados nas Tabelas V.1 e V.2. Essa maior velocidade da troca isotópica em relação à troca iônica já havia sido observada por Peters e del Fiore<sup>(41)</sup>.

Por esses resultados, pode-se concluir que as trocas são mais lentas na resina com maior grau de cruzamento o que se deve à velocidade de difusão dos íons no interior dos grãos da resina, pois essa velocidade diminui com o aumento da porcentagem de DVB.

Adotando o tempo de agitação exigido para o equilíbrio da troca isotópica, estudou-se a distribuição dos íons entre a resina saturada com tório e a solução na qual se variou a concentração de tório. Os resultados obtidos nesses

CAP.VIII

experimentos (Tabela V.3) mostram que, quando se aumenta a concentração de tório na solução, há uma competição maior dos íons tório pela resina, diminuindo a retenção dos demais íons. Por meio desses resultados pode-se verificar também que, quando se usa resina de menor grau de cruzamento, o decréscimo da troca iônica dos íons interferentes é muito acentuado até uma concentração de 0,50 miligramas de tório por mililitro de solução. Nessas mesmas condições, a relação entre as concentrações do próprio tório na resina e na solução decresce rapidamente. Nos experimentos feitos com resina com 8 por cento de DVB, essas variações são bem menos acentuadas, comprovando que as condições experimentais estão bem afastadas das condições de equilíbrio exigidas para a troca iônica e indicando, mais uma vez, que os íons interferentes têm maior dificuldade de se difundir na resina com maior grau de cruzamento. Conseqüentemente, os valores dos fatores de separação (Tabela V.4) são favorecidos com o aumento de porcentagem de DVB na resina.

Provavelmente, essas observações levaram Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> à escolha da resina com 8 por cento de DVB para os experimentos realizados com a associação das duas técnicas. Pelos resultados da Tabela V.4, pode-se concluir também que os elementos lantanídicos são os mais difíceis de serem separados pelo método proposto, conforme podia ser previsto pelos valores dos coeficientes de distribuição, apresentados no Apêndice III.

Os experimentos descritos no Capítulo V, reali

CAP. VIII

zados com a finalidade de orientar a escolha das condições que seriam posteriormente usadas nos experimentos em coluna, permitiram definir as concentrações mais convenientes para o tório na solução. Os resultados da Tabela V.3 indicam que essas concentrações são de 0,25 e 0,50 miligramas de tório por mililitro. Uma solução com 0,10 miligramas por mililitro de tório permite obter um valor mais alto para o fator de separação mas a porcentagem de íons interferentes retidos na resina é alta. Por outro lado, a concentração de 0,75 miligramas de tório por mililitro na solução, não favorece muito o fator de separação, em relação à solução com concentração de 0,50 miligramas de tório por mililitro, com o inconveniente de haver perda de  $^{234}\text{Th}$  na fase aquosa.

Embora os resultados da Tabela V.4 indiquem que o uso de resina com maior grau de cruzamento é mais favorável para os fatores de separação, e essa resina já tenha sido usada em trabalhos semelhantes a este<sup>(41)</sup>, os experimentos em coluna foram realizados com resinas com 4 e 8 por cento de DVB. A decisão de incluir o grau de cruzamento da resina como uma das variáveis a serem estudadas foi motivada pelo comportamento dos íons nas resinas usadas. A difusão mais lenta, numa resina com grau de cruzamento maior, faz supor que a eluição dos íons, depois de fixados na resina, será mais lenta também e pode haver ou não compensação desses dois efeitos.

A escolha da terceira variável, concentração

do ácido clorídrico na solução, foi baseada nos valores dos coeficientes de distribuição determinados por Strelow<sup>(54)</sup>. Uma concentração muito baixa dos íons  $H^+$  na solução poderia favorecer a troca iônica e uma concentração relativamente alta poderia prejudicar a troca isotópica.

Os trabalhos de Tera e Morrison<sup>(57)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(41)</sup> também serviram com orientação na escolha da concentração do ácido usada nos experimentos em coluna. Peters e del Fiore usaram ácido nítrico 0,05 M e Tera e Morrison usaram ácido clorídrico 0,1 M nas separações por eles realizadas. Como a afinidade dos íons  $Th^{4+}$  pela resina é bem maior que a dos íons estudados pelos autores citados, supôs-se que as concentrações de ácido clorídrico 0,2 e 0,5 M deveriam favorecer a eluição dos íons interferentes sem prejudicar a troca isotópica do tório.

Quanto à quarta variável, concentração dos íons interferentes na solução, a escolha das concentrações foi mais ou menos arbitrária. Sabendo-se, pelos equilíbrios (II.44) e (II.45), que a concentração desses íons não pode ser alta, é possível que tenham sido usadas concentrações excessivamente baixas. De acordo com os resultados da Tabela V.3, pode-se prever que, para urânio, cobalto, manganês e césio, sejam toleradas concentrações maiores sem prejuízo da troca isotópica do  $^{234}Th$ . O mesmo não pode ser afirmado em relação aos lantanídeos e talvez ao próprio bário. Um estudo completo sobre as concentrações dos íons interferentes exigiria que cada um deles fosse estudado separadamente para estabelecer a sua con-

CAP.VIII

centração máxima sem que houvesse alteração no resultado final do tório. Um estudo desse tipo estenderia demais o trabalho, mas é um aspecto que merece ser examinado posteriormente.

Antes de iniciar os experimentos em coluna, verificou-se qual interferência poderia ser esperada pela presença dos descendentes do tório natural. A Figura VI.2 mostra que a lavagem da resina elue os radionuclídeos descendentes do tório. Na mesma Figura, apresenta-se também o espectro de raios gama obtido por contagem da mesma resina, após 23 dias de lavagem. Verifica-se a presença de um pico em 87 keV, do  $^{212}\text{Pb}$ , que foi praticamente eluído pela solução de tório. Com isso, provou-se que a interferência provocada pelos descendentes do tório natural é desprezível.

Na Tabela VI.2, apresentam-se os resultados obtidos em experimentos em coluna onde se fizeram todas as combinações possíveis com os dois valores pré-estabelecidos para cada uma das quatro variáveis. Um simples exame desses resultados, sem nenhum teste estatístico, permite observar que os efeitos das condições AD (solução com concentração mais alta de tório e resina com 8 por cento de DVB) e ACD (igual à anterior mas com maior concentração de íons interferentes na solução) são semelhantes e os mais desfavoráveis para o fator de separação. Os efeitos mais favoráveis parecem ser dados pelas condições A, AC, AB e ABC, isto é, experimentos realizados com resina de menor grau de cruzamento.

CAP. VIII

A interpretação estatística dos resultados por meio do teste F (Tabela VI.3) fornece as seguintes informações:

Variável A - (Concentração de tório na solução). O valor significativo de F indica que a variação da concentração de tório na solução influe tanto na troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  como na troca iônica dos íons interferentes. O sinal negativo no efeito médio dessa variável mostra que, com o aumento da concentração de tório na solução, há uma diminuição de retenção de  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$  pela resina. Este efeito era esperado, de acordo com os equilíbrios (II.44) e (II.45). Como os dois efeitos médios têm o mesmo sinal, os resultados da Tabela VI.3 não dão nenhuma indicação sobre o efeito desta variável no valor do fator de separação. Se os dois efeitos forem proporcionais e no mesmo sentido, o valor do fator de separação não é afetado. Para resolver essa dúvida fez-se uma interpretação estatística dos valores achados para os fatores de separação nas condições experimentais estudadas. Na Tabela VI.4, o resultado obtido para a variável A é altamente significativo e o valor do efeito médio é positivo, isto é, aumentando a concentração de tório na solução de 0,25 para 0,50 miligramas de tório por mililitro há um aumento no fator de separação. Esse aumento significa que a perda de  $^{234}\text{Th}$  no efluente é menor em relação à perda de  $^{152-154}\text{Eu}$ .

Variável B - (Concentração de ácido clorídrico na solução). Os valores experimentais de F (Tabela VI.3) são significativos

CAP.VIII

tanto para a troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  como para a troca iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$ . O efeito médio provocado pelo aumento da concentração de ácido clorídrico na solução, de 0,2 M para 0,5 M, é positivo para a troca isotópica e negativo para a troca iônica, isto é, favorece a retenção de  $^{234}\text{Th}$  pela resina e a eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$ . Conclue-se que o fator de separação é favorecido pelo ácido clorídrico 0,5 M e esta conclusão é confirmada pelo resultado da Tabela VI.4 onde o valor de F é significativo e o efeito médio de B é positivo.

O efeito provocado pela maior concentração de ácido clorídrico na solução pode ser atribuído ao maior número de trocas provocadas pelo aumento da força iônica da solução. Como a velocidade da troca isotópica é maior que a velocidade da troca iônica, esse maior número de trocas favorece a troca isotópica.

Variável D \_ (Grau de cruzamento da resina). É um fator que influencia tanto na troca isotópica como na troca iônica, conforme indicado pelos valores significativos achados para o F experimental, apresentados na Tabela VI.3. Observa-se que o sinal do efeito médio provocado por essa variável na troca iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$  é positivo, isto é, aumentando o grau de cruzamento da resina há um aumento da retenção do  $^{152-154}\text{Eu}$ . Este comportamento é uma contradição aos resultados que haviam sido obtidos nos experimentos preliminares, descritos no Capítulo V. Essa contradição só pode ser explicada pela eluição lenta dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , depois de fixados na resina. O sinal do efeito médio

CAP. VIII

dio para a troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  é negativo, indicando que a resina com 8 por cento de DVB não favorece a retenção do tório. Como consequência, o fator de separação diminui, quando se usa resina com maior grau de cruzamento. O valor significativo de F e o sinal do efeito médio achado para D, na Tabela VI.4, confirmam essa conclusão.

Interação AB - (Efeito conjunto do aumento da concentração de tório e de ácido clorídrico na solução). Aumentando simultaneamente a concentração de tório e de ácido clorídrico na solução, observa-se, pelos resultados de F experimental apresentados na Tabela VI.3, que há um aumento na retenção de  $^{234}\text{Th}$  pela resina, enquanto que a troca iônica do  $^{152-154}\text{Eu}$  não é afetada. Essa observação indica que, no caso da troca isotópica, as variáveis A e B não são independentes, isto é, a variação de uma delas afeta o efeito provocado pela outra. O efeito médio positivo dessa interação deve favorecer o fator de separação mas esse efeito não é confirmado pelo resultado apresentado na Tabela VI.4. O valor de F experimental só é significativo num nível de significância maior do que 0,05 o que indica que a interação dessas duas variáveis, caso exista, não tem efeito muito pronunciado.

Interação AD - (Efeito conjunto do aumento da concentração do tório na solução e do aumento do grau de cruzamento da resina). Os resultados apresentados na Tabela VI.3 indicam que a interação entre as duas variáveis é significativa tanto para a troca isotópica como para a troca iônica, se for considera-

CAP.VIII

do o nível de significância 0,05. Se for adotado o nível de significância 0,01, o efeito dessa interação só existe para a troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$ . Os sinais dos efeitos médios dessa interação indicam que o fator de separação é prejudicado o que é confirmado pelo teste estatístico aplicado aos fatores de separação (Tabela V.4).

As duas variáveis não são independentes, isto é, quando se passa de uma resina de menor grau de cruzamento para uma resina de maior grau de cruzamento, o efeito da maior concentração de tório na solução eluente favorece de modo significativo a transferência do  $^{234}\text{Th}$  no sentido resina-solução.

Interação BD - (Efeito conjunto do aumento da concentração de ácido clorídrico na solução e do aumento do grau de cruzamento da resina). O efeito dessa interação só existe para a troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$ , conforme indicado pelos valores de  $F$  apresentados na Tabela VI.3. De acordo com esses valores o efeito médio dessa interação favorece o fator de separação entre o  $^{234}\text{Th}$  e o  $^{152-154}\text{Eu}$ . No entanto, para essa mesma interação, o resultado apresentado na Tabela VI.4 é contraditório pois indica que o efeito da interação BD é pouco significativo e desfavorece o fator de separação.

Procurou-se uma explicação para a contradição apresentada pelos dois testes, mas não existe, aparentemente, uma causa plausível. Todavia, os valores baixos dos fatores de separação para as condições experimentais BD e BCD, apre-

CAP. VIII

sentados na Tabela VI.2, fazem supor que o efeito da interação BD prejudica o fator de separação ou, na melhor das hipóteses, seu efeito não é significativo.

Interação ABD - (Efeito conjunto de três variáveis: concentração do tório e do ácido clorídrico na solução e grau de cruzamento da resina). O efeito dessa interação é significativo tanto para a troca isotópica como para a troca iônica, favorecendo ambas a retenção dos radioisótopos na resina, conforme indicado pelo sinal positivo dos efeitos médios. O efeito no fator de separação ficaria indefinido com esses resultados. Todavia, o valor de F experimental apresentado na Tabela VI.4 indica que o efeito dessa interação tripla desfavorece o fator de separação, mas o seu efeito é pouco significativo.

Os efeitos provocados por interações triplas são pouco comuns em trabalhos experimentais segundo Philippe<sup>(42)</sup> e sua interpretação é geralmente muito difícil.

Diante das considerações feitas sobre os efeitos das variáveis e suas interações, pode-se concluir que as condições que permitem obter fatores de separação mais altos são as seguintes:

- Concentração de tório na solução : 0,50 miligramas por mililitro
- Concentração de ácido clorídrico na solução : 0,5 M
- Concentração dos íons interferentes na solução: sem efeito de 1,0 a 10 microgramas por mililitro

CAP. VIII

- Porcentagem de DVB na resina: 4 por cento

Uma vez definidas as condições que permitem a melhor separação entre  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$ , usaram-se essas condições para a determinação dos fatores de separação dos elementos estudados, em experimentos em coluna. Na Tabela VI.5, pode-se observar que o fator de separação mais baixo é o do lantânio, seguido pelo do európio e do itérbio. Entre os lantanídeos, o que causa mais interferências na análise por ativação do tório pela atividade do  $^{233}\text{Th}$  é o samário que, por irradiação, forma o  $^{153}\text{Sm}$  com meia-vida de 23 minutos. Embora não tenha sido estudado o comportamento do samário, pode-se prever que o fator de separação para esse elemento, pelo método proposto, deve ser pouco menor do que 100, isto é, semelhante ao fator de separação achado para európio.

Na Tabela VI.5, também estão relacionadas as porcentagens de retenção do  $^{234}\text{Th}$  e  $^{233}\text{Th}$ . As diferenças observadas nos resultados obtidos para esses dois radioisótopos estão dentro do erro experimental o que confirma a validade do estudo feito com  $^{234}\text{Th}$  para ser aplicado na troca isotópica do  $^{233}\text{Th}$ .

Para comprovar o que foi afirmado a respeito da maior facilidade de eluição dos íons, quando retidos numa resina com baixa porcentagem de DVB, fez-se um estudo comparativo da eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$ , quando retido em resina com 4 e com 8 por cento de DVB. A Figura VI.4 mostra que realmente a

CAP.VIII

eluição do európio é mais rápida quando a resina tem um grau de cruzamento mais baixo.

Na Figura VI.3, apresentam-se as curvas de eluição do  $^{234}\text{Th}$  e dos radioisótopos interferentes estudados. Verifica-se, pelos gráficos, que césio, cobalto, manganês e urânio são totalmente eluídos nos 20 primeiros mililitros enquanto que o bário e os lantanídeos, principalmente o lantânio, exigem maior volume de eluente para serem eliminados da resina.

Depois de definidas as condições ideais para a obtenção do fator de separação mais alto, estudaram-se as interferências dos íons  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$ . Pode-se ver, pelos resultados relacionados na Tabela VI.6, que até uma concentração de 50 microgramas de zircônio por mililitro (total de 250 microgramas em 5 mililitros), a troca isotópica do  $^{234}\text{Th}$  não é praticamente afetada pela presença dos íons  $\text{ZrO}^{2+}$ .

No caso do háfnio, supõe-se que o comportamento seja o mesmo, mas conforme pode ser visto na Figura VI.5, se a massa do háfnio irradiada for da ordem de 100 microgramas, haverá interferência no espectro do  $^{233}\text{Th}$ . Nestes casos é necessária uma separação prévia do háfnio.

No caso do ferro, a tolerância é bem maior. Os resultados apresentados na Tabela VI.7 mostram que a presença

CAP.VIII

de ferro na solução de tório é tolerável até a concentração de 4,0 miligramas por mililitro o que corresponde a um total de 20 miligramas de ferro na solução-carga. Com esse resultado ficou assegurada a possibilidade do uso da co-precipitação do tório com hidróxido férrico, nas aplicações analíticas.

Para verificar a interferência do  $^{182m}\text{Ta}$  no espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$ , realizou-se o procedimento descrito no item VI.12. Pode-se observar na Figura VI.5 que a atividade do  $^{182m}\text{Ta}$  é bem menor que a do  $^{233}\text{Th}$ , em igualdade de condições de irradiação e de massa. Com esta verificação, ficou comprovado que pequenas quantidades de tântalo não interferem na determinação do tório, mesmo que o tântalo seja totalmente retido pela resina.

Uma vez examinadas todas as possíveis interferências e definidas as melhores condições para a separação radioquímica do tório, passou-se ao estudo das aplicações analíticas.

Quando a determinação do tório não pode ser feita por análise por ativação sem separação química, é preciso escolher um método adequado para a dissolução da amostra. No caso das rochas que contêm sempre maior ou menor porcentagem de sílica, o primeiro passo é a eliminação da sílica por fluorização. Em seguida, é necessário coletar o tório num pequeno volume de um sólido ou de um líquido para poder ser irradiado. Conforme já foi discutido escolheu-se o ferro na forma de hidróxi

CAP.VIII

do para essa finalidade. Na Tabela VII.1 estão relacionados os rendimentos da separação do  $^{234}\text{Th}$  de rochas por meio da co-precipitação com hidróxido férrico. Pode-se verificar que a reprodutibilidade das separações é excelente e que a perda de  $^{234}\text{Th}$  nessa operação é, no máximo, um por cento. Essa reprodutibilidade permitiu a execução das análises sem adição de traçador de  $^{234}\text{Th}$  o que contribuiu para a obtenção de um limite de determinação bem baixo. Na Tabela VII.2 apresentam-se os resultados de análises de massas conhecidas e crescentes de tório adicionadas a 100 miligramas de rocha PCC-1 (peridotito). Esta rocha foi escolhida para esse tipo de experimento, porque contém, segundo Planagan<sup>(15)</sup> 0,01 partes por milhão de tório, isto é, o tório presente na rocha não deve afetar os resultados.

Por meio dos valores relacionados na Tabela VII.2, calculou-se a equação da reta pelo método dos mínimos quadrados. Os testes descritos no item VII.1.4 indicam que há linearidade e que o método não é afetado de erro sistemático. A sensibilidade do método, calculada no item VII.1.5, é excelente, pois é possível determinar quantitativamente 0,56 microgramas de tório com um erro de  $\pm 20$  por cento.

Os resultados das análises de rochas-padrão relacionados na Tabela VII.3 confirmam a validade do método quanto à reprodutibilidade dos resultados e à sua exatidão.

Na Figura VII.1 apresenta-se o espectro de raios gama obtido por irradiação do hidróxido férrico antes da sepa-

CAP.VIII

ração do  $^{233}\text{Th}$  por troca isotópica e o espectro de raios gama do  $^{233}\text{Th}$  depois da separação. Observa-se que, depois da separação por troca isotópica, o espectro de raios gama é idêntico ao de um padrão de tório, irradiado nas mesmas condições, mostrando que, por meio dessa técnica, foram eliminados os radioisótopos presentes cujos espectros de raios gama contribuem para aumentar o efeito Compton no intervalo de energias em que se localiza o pico do  $^{233}\text{Th}$ .

Deve-se observar aqui que o método desenvolvido para a determinação de tório em rochas não se aplica a qualquer tipo de amostra de mineral. Por exemplo, se a porcentagem de lantanídeos for alta, é necessário fazer um estudo específico para esse caso e, eventualmente, fazer uma separação prévia do tório dos lantanídeos antes da co-precipitação com hidróxido férrico.

Para a determinação de tório em compostos de urânio, foi necessária a pré-separação do tório da maior parte do urânio por meio da extração deste último com TBP. Foi necessário também considerar a presença dos descendentes radioativos do urânio, em particular do próprio  $^{234}\text{Th}$ . Para evitar a influência do  $^{234}\text{Th}$ , registrou-se o espectro de raios gama de uma solução de urânio logo após sua percolação por uma coluna de alumina. O espectro de raios gama obtido nessas condições, é apresentado na Figura VII.2. Observa-se um pico em 93 keV provavelmente do  $^{235}\text{U}$  que emite raios-X nessa energia. De acordo com o Apêndice IV esse pico do  $^{235}\text{U}$  é pouco in

CAP. VIII

tenso e a eficiência do detector de NaI(Tl) para raios-X é muito baixa o que justifica o fato de aparecer muito pouco pronunciado no espectro de raios gama. A contribuição dos outros descendentes do urânio deve ser muito baixa também, de acordo com a Figura VII.2, embora no Apêndice IV apareçam vários radionuclídeos que poderiam interferir. Além do espectro de raios gama registrado logo após a separação do  $^{234}\text{Th}$ , a Figura VII.2 apresenta outros espectros obtidos em contagens posteriores onde se nota o crescimento da atividade do  $^{234}\text{Th}$ .

Na pré-separação do tório do urânio, o  $^{234}\text{Th}$  acompanha o tório e sua atividade pode ser usada para o cálculo do rendimento da separação. Para usar o  $^{234}\text{Th}$  como traçador para esse cálculo foi preciso estabelecer a correspondência entre a atividade do  $^{234}\text{Th}$  e a massa do urânio ou de DUA que foi o composto analisado. Em todas as amostras de DUA usadas, havia equilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e o  $^{234}\text{Th}$ , de modo que foi suficiente uma só curva de calibração (Figura VII.3) para estabelecer a correspondência entre a atividade do  $^{234}\text{Th}$  e a massa de urânio. No caso de amostras de procedência desconhecida, é necessário fazer essa determinação.

Na Tabela VII.4 estão relacionados alguns valores obtidos para o rendimento da separação de tório do urânio. Pode-se verificar que a reprodutibilidade é muito boa e a perda de tório é aproximadamente de 2 por cento.

Para verificar a linearidade do método, adicio

CAP.VIII

naram-se massas crescentes de tório a porções de um grama de uma amostra de DUA que contém menos do que uma parte por milhão de tório, conforme o resultado obtido por espectrofotometria, no Departamento de Engenharia Química. Os resultados obtidos para essas análises estão relacionados na Tabela VII.5.

Observa-se que, entre esses resultados há valores maiores do que os esperados, embora se saiba, pelos resultados da Tabela VII.4 que o rendimento é da ordem de 98 por cento. Essas variações observadas na Tabela VII.5 devem ser provenientes do erro experimental. Foi calculada a reta pelo método dos mínimos quadrados e os testes estatísticos aplicados ao coeficiente angular e à ordenada na origem indicam que o método não apresenta erro sistemático. O coeficiente de correlação 0,995, calculado para o intervalo examinado, indica linearidade dos resultados.

Os resultados relacionados na Tabela VII.6, obtidos para análises de tório em DUA mostram ser compatíveis com aqueles obtidos por espectrofotometria, apesar de serem todos ligeiramente mais altos.

A sensibilidade do método proposto é bem menor para determinações de tório em compostos de urânio (9,3 microgramas) do que em amostras de rochas (0,56 microgramas). Esta diferença é provocada pela presença do  $^{234}\text{Th}$  nas amostras de DUA. A subtração do espectro de raios gama do  $^{234}\text{Th}$  do espectro de raios gama final ( $^{233}\text{Th} + ^{234}\text{Th}$ ) limita as possibilida

CAP.VIII

des do método, porque a operação de subtração de espectros envolve erros decorrentes da natureza estatística das contagens (14).

Mesmo com essa limitação, o método proposto pode ser usado no controle da porcentagem de tório em urânio nuclearmente puro, visto que as especificações da ASTM recomendam que o teor de tório no urânio deve ser menor do que 10 partes por milhão.

Apesar de não terem sido investigadas as possibilidades do método em outros tipos de amostras, acredita-se que a sua aplicação seja viável, pelo menos na sua maioria, desde que sejam estabelecidos os esquemas de pre-separação do tório que devem ser estudados para cada tipo de amostra.

Desde que se mantenham preparadas as condições para a sua utilização, isto é, soluções prontas, resina saturada com tório e uma solução de urânio para a preparação do  $^{234}\text{Th}$ , o método é simples e rápido e o seu estudo merece ser ampliado para possibilitar a sua aplicação em outros tipos de amostras.

A P Ê N D I C E I

CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS DE INTERESSE  
PARA O PRESENTE TRABALHO

| Radioisótopo | Meia-vida | $\sigma$ (barns) | Z alvo | Energias dos raios gama<br>(keV)  |
|--------------|-----------|------------------|--------|-----------------------------------|
| 13-Al-28     | 2,3 m     | 0,232            | 100    | 1778,9                            |
| 25-Mn-56     | 2,58 h    | 13,3             | 100    | 846,9(100); 1810(25)              |
| 26-Fe-59     | 45,1 d    | 1,23             | 0,33   | 192,5(4); 1098,6(100); 1291,5(80) |
| 27-Co-60     | 5,25 a    | 37               | 100    | 1173(100); 1332,4(100)            |
| 27-Co-60m    | 10,5 m    | 19,9             | 100    | 58,5(100); 1332,4(1)              |
| 40-Zr-95     | 65,5 d    | 0,075            | 17,4   | 724(100); 756,6(80)               |
| 40-Zr-97     | 17 h      | 0,05             | 2,8    | 253,9(30); 355,6(50); 507,9(100)  |
| 55-Cs-134    | 2,05 a    | 30               | 100    | 569,2(8); 569,3(35); 604,7(100)   |
| 55-Cs-134m   | 2,9 h     | 2,6              | 100    | 127,4(100)                        |
| 56-Ba-131m   | 15 m      | 2,5              | 10,1   | 78,0(2); 108(100)                 |
| 56-Ba-139    | 83,22 m   | 0,50             | 71,66  | 165,8                             |
| 57-La-140    | 40,2 h    | 9,55             | 99,91  | 328,6(38); 486,8(48); 815,5(44)   |
| 58-Ce-143    | 33,4 h    | 0,95             | 11,07  | 57,4(25); 231,5(7)                |
| 60-Nd-149    | 1,73 h    | 2,5              | 5,7    | 59; 74; 114,6(88)                 |
| 60-Nd-151    | 12 m      | 1,0              | 5,6    | 85; 116,4(100)                    |
| 62-Sm-153    | 47 h      | 210              | 26,7   | 69,6(20); 97(2,6); 103(100)       |
| 62-Sm-155    | 22,4 m    | 5,5              | 22,5   | 104,2(100)                        |
| 63-Eu-152    | 12,4 a    | 5700             | 47,8   | 121,8(60)                         |
| 63-Eu-152m   | 9,3 h     | 3100             | 47,8   | 121,8(70)                         |

Continuação do Apêndice I

---

|            |        |      |       |  |
|------------|--------|------|-------|--|
| 63-Eu-154  | 16 a   | 390  | 52,2  | 123,1(100)                               |
| 66-Dy-159  | 20,7 m | 96   | 0,09  | 58,2                                     |
| 66-Dy-165  | 2,3 h  | 2700 | 28,1  | 94,6(100)                                |
| 67-Eo-166  | 26,7   | 63   | 100   | 80,6(100)                                |
| 70-Yb-169  | 32 d   | 3200 | 0,14  | 63,5(100); 93,6(6); 110(40);<br>118,6(5) |
| 70-Yb-175  | 4,2 d  | 65   | 31,8  | 113,5(30)                                |
| 70-Yb-177  | 1,9 h  | 5,5  | 12,7  | 121,6(15)                                |
| 71-Lu-176m | 3,7 h  | 18   | 97,4  | 88,3(100)                                |
| 72-Hf-180m | 5,5 h  | 0,2  | 13,75 | 58(51,60); 93(17,20)                     |
| 73-Ta-182m | 16,5 m | 0,07 | 99,98 | 146,7(94) 58(raios X); 146,7(94)         |
| 90-Th-233  | 22,1 m | 7,4  | 100   | 29(77,8); 57; 86,6(100)                  |
| 92-U-239   | 23,5 m | 2,7  | 99,3  | 43(7,8); 74(100)                         |

Obs.: Os valores das meias-vidas, das secções de choque nucleares e as porcentagens dos alvos foram obtidos da publicação de Padgen e colaboradores<sup>(38)</sup>.

Os valores das energias dos fótons foram tiradas da publicação de Adams e Dams<sup>(2)</sup>.

Entre parêntesis, depois de cada valor de energia, estão indicadas as intensidades relativas dos picos.

A P E N D I C E IIDESCENDENTES RADIOATIVOS DO TÓRIO NATURAL QUE EMITEM  
RAIOS GAMA ENTRE 50 e 130 keV<sup>(\*)</sup>.

| Radioisótopos | Meia-vida               | Energia(keV)   |
|---------------|-------------------------|--|
| 81-Tl-208     | 3,1 m                   | 72(2,0 Raios-X)  |
| 82-Pb-212     | 10,64 h                 | 74(9,6; Raios-X); 77(17,5; Raios-X);<br>87(6,3; Raios-X) |
| 89-Ac-228     | 6,13 h                  | 99(1,1); 129(2,1)  |
| 90-Th-228     | 1,91 a                  | 84(1,6); 132(0,1)  |
| 90-Th-232     | 1,41 10 <sup>10</sup> a | 59(0,5)  |

(\*) Os dados foram obtidos da Tabela Die  $\gamma$  - Linien der Radionuklide.

Band 2. Erdtmann, G. und Soyka, W. 1973

A P Ê N D I C E    I I I

VALORES DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO PARA ÁCIDO CLORÍDRICO 0,2 E 0,5  
MOLAR NA RESINA BIO-RAD AG 50W X-8, 100-200 "MESH"<sup>(53)</sup>

| Cátion                        | 0,2 M             | 0,5 M             |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| ZrO <sup>2+</sup>             | > 10 <sup>5</sup> | ~ 10 <sup>5</sup> |
| Th <sup>4+</sup>              | > 10 <sup>5</sup> | ~ 10 <sup>5</sup> |
| La <sup>3+</sup>              | 10 <sup>5</sup>   | 2480              |
| Ce <sup>3+</sup>              | 10 <sup>5</sup>   | 2460              |
| Y <sup>3+</sup>               | > 10 <sup>4</sup> | 1460              |
| Ba <sup>2+</sup>              | 2930              | 590               |
| Al <sup>3+</sup>              | 1900              | 318               |
| Sr <sup>2+</sup>              | 1070              | 217               |
| Ga <sup>3+</sup>              | 3036              | 260               |
| Ca <sup>2+</sup>              | 790               | 151               |
| Fe <sup>3+</sup>              | 3400              | 225               |
| Cr <sup>3+</sup>              | 262               | 73                |
| Ni <sup>2+</sup>              | 450               | 70                |
| Co <sup>2+</sup>              | 460               | 72                |
| Mg <sup>2+</sup>              | 530               | 88                |
| Mn <sup>2+</sup>              | 610               | 84                |
| Fe <sup>2+</sup>              | 370               | 66                |
| Cs <sup>+</sup>               | 99                | 44                |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 860               | 102               |



## Continuação do Apêndice III

---

|                  |      |     |
|------------------|------|-----|
| Cu <sup>2+</sup> | 420  | 65  |
| Zn <sup>2+</sup> | 510  | 64  |
| Rb <sup>+</sup>  | 72   | 33  |
| K <sup>+</sup>   | 64   | 29  |
| Be <sup>2+</sup> | 117  | 42  |
| Ti <sup>4+</sup> | 297  | 39  |
| V <sup>4+</sup>  | 230  | 44  |
| Na <sup>+</sup>  | 28,3 | 12  |
| Li <sup>+</sup>  | 18,9 | 8,1 |
| Sn <sup>4+</sup> | 45   | 6,2 |
| Cd <sup>2+</sup> | 84   | 6,5 |
| V <sup>5+</sup>  | 7    | 5,0 |
| Mo <sup>5+</sup> | 4,5  | 0,3 |
| Se <sup>4+</sup> | 0,6  | 0,8 |
| As <sup>3+</sup> | 1,6  | 2,2 |

---

A P Ê N D I C E I V

DESCENDENTES RADIOATIVOS DAS FAMÍLIAS DO  $^{235}\text{U}$  E  $^{238}\text{U}$  QUE  
EMITEM RAIOS GAMA COM ENERGIAS DE 50 a 130 keV<sup>(\*)</sup>

Família do  $^{235}\text{U}$

| <u>Radioisótopo</u> | <u>Meia-vida</u> | <u>Energia (keV)</u>  |
|---------------------|------------------|---|
| 82-Pb-121           | 36,1 m           | 79(0,3 ; Raios-X)   |
| 86-Rn-219           | 3,92 m           | 122(1,1); 144(3,2); 154(5,5)                                      |
| 87-Fr-223           | 21 m             | 50(41,7); 78(4,3); 80(10); 81(7,6); 88(7,4)                       |
| 88-Ra-223           | 11,4 d           | 81(8,2; Raios-X); 83(14,7; Raios-X)<br>94(5,4; Raios-X); 154(5,5) |
| 89-Ac-227           | 21,8 a           | 70; 99; 121; 133; 147   |
| 90-Th-227           | 18,5 d           | 50(4,4); 49(4,4); 94(1,4); 113(0,7)                               |
| 90-Th-231           | 25,52 h          | 63(3); 84(5,1)  |
| 91-Pa-231           | 32500 a          | 87(0,4; Raios-X)  |
| 92-U-235            | 7,1 $10^8$ a     | 143(9,7); 93(2,5; Raios-X); 163(4,5); 185(54)                     |

Família do  $^{238}\text{U}$ 

|            |          |   |
|------------|----------|---|
| 80-Hg-206  | 8,15 m   | 70(2,5; Raios-X); 72(4,6; Raios-X);<br>82(1,6; Raios-X) |
| 81-Tl-210  | 1,32 m   | 97(4)   |
| 82-Pb-214  | 26,8 m   | 53(2,2); 72(6); 74(15); 84(3); 87(1)                    |
| 88-Ra-226  | 1600 a   | 81(0,2; Raios-X); 83(0,4; Raios-X)                      |
| 90-Th-234  | 24,1 d   | 63(5,7); 92(3,2); 93(3,6); 115(0,4)                     |
| 91-Pa-234  | 6,7 h    | 63(3,2); 94(15); 98(27); 131(20)                        |
| 91-Pa-234m | 1,17 m   | 94(0,1; Raios-X); 98(0,2; Raios-X);<br>111(Raios-X)     |
| 92-U-234   | 248000 a | 53(0,6); 121(0,2)                                       |

(\*) Os valores apresentados neste Apêndice foram tirados da Tabela Die  $\gamma$ -Linien der Radionuklide. Band 2. Erdtmann, G. und Soyka, W. 1973.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earth from uranium using alumina hydrofluoric acid. Preparation of carrier-free radionuclides and contribution to the fission rare earths. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1970. (IEA-Pub.217).
2. ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J.Radional Chem., 3: 99-125, 1969.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for nuclear-grade uranyl nitrate solution. 1980. (ASTM C-788). In:1980 ANNUAL book of ASTM standards. p.557-60.
4. AMIEL, S. Analytical applications of delayed neutron emission in fissionable elements. Anal. Chem., 34 (13):1683-92, 1962.
5. ARNFELT, A. & EDMUNDSSON, I. Spectrophotometric determination of thorium in low-grade. Talanta, 8:473-9, 1961.

6. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1978. (IEA-Inf-60).
7. BANKS, Ch. V. & BYRD, C. Ch. Spectrophotometric determination of thorium in monazite sands. Anal. Chem., 25(3):416-9, 1953.
8. BARNES, I. L.; GARNER, E.L.; GRAMLICH, J. W.; MOORE, L. J.; MURPHY, T.J.; MACHLAN, L.A.; SHIELDS, W.R. Determination of lead, uranium, thorium and thallium in silicate glass standard materials by isotope dilution mass spectrometry. Anal. Chem., 45(6):880-5, 1973.
9. COVELL, D. F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. Anal. Chem., 31(11):1785-90, 1959.
10. DAMS, R.; ROBBINS, J. A.; RAHN, K. A.; WINCHESTER, J. W. Nondestructive neutron activation analysis of air pollution particulates. Anal. Chem., 42(8):861-7, 1970.
11. DE VOE, J. R.; KIM, C.K.; MEINKE, W.W. Radiochemical separation by amalgam exchange. Talanta, 3:298-9, 1960.
12. DE VOE, J.R.; NASS, H.W.; MEINKE, W.W. Radiochemical separation of cadmium by amalgam exchange. Anal. Chem., 33(12):1713-5, 1961.
13. DOE, B.R.; TATSUMOTO, M.; DELEVAUX, M.H.; PETERMAN, Z.E.

Isotope-dilution determination of five elements in G-2 (granite) with discussion of the analysis of lead. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 575-B:B170-B177, 1967.

14. ✓ FIGUEIREDO, A.M.G. Determinação de elementos mutuamente interferentes em análise por ativação. Estudo dos grupos As-Sb-Br, Be-Hg e Sc-Zr. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, fev. 1979. (Dissertação de Mestrado). (IEA-DT-157).
15. FLANAGAN, F.J. 1972 values for international geochemical reference samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 1189-1200, 1973.
16. FLETCHER, M.H.; GRIMALDI, F.S.; JENKINS, L.B. Thoron-mesotartaric acid system for determination of thorium Anal. Chem., 29(6):963-7, 1957.
17. GĂRD. E.; CĂLUȘARU, A. Chemical and ion exchange in isotope separation with special reference to heavy elements. Part I. Analytical equations for the variation of the isotope abundance produced by isotopic exchange process. Isotopenpraxis, 13(4):121-4, 1977.
18. GLADNEY, E.; OWENS, J.W.; STARNER, J.W. Simultaneous determination of uranium and thorium in ores by instrumental epithermal neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta, 104:121-7, 1979.
19. ✓ HAÏSSINSKY, M. La chimie nucléaire et ses applications,

Paris, Masson, 1957.

20. HANDLEY, T.H. Selective determination of mercury by isotopic exchange with mercuric di-n-butyl phosphorotioate in a extractions system, Anal. Chem. 36 (1):153-6, 1964.
  21. HYDE, E.K. The radiochemistry of thorium. s.l. National Academy os Sciences-National, Research Council, 1960. (NAS-NS-3004).
  22. ✓ JOHNSTON, F.J. Isotopic exchange process, In: EVANS, E. A. & MURAMATSU, M. eds. Radiation techniques and applications. New York, Marcel Dekker, 1977. v.1, p. 405-456.
  23. KERTS, A.S. & HALPERN, M. Extraction equilibria in the system aqueous hydrochloric acid-uranyl chloride-tri-n-butyl phosphate. J.Inorg.Nucl.Chem., 16:302-22, 1961.
  24. KINGSBURY, G.W.J. & TEMPLE, R.B.F. Inorganic chromatography on cellulose. Pt. X. The spectrographic determination of micro quantities of thorium separated by chromatography from mineral and ores. Analyst 77: 307-12, 1952.
  25. KURODA, R. & OGUMA, K. Separation of strontium-90 and yttrium-90 by isotopic exchange thin layer chromatography. Anal. Chem., 39(8):1003-4, 1967.
-

26. MANTEL, M.; SUNG-TUNG, P.; AMIEL, S. Neutron activation analysis of thorium in rocks and ores by multiple gamma-ray peak ratio determination. Anal. Chem., 42(2): 267-71, 1970.
27. MASTER, B.J. & SCHWARTZ, L.L. An isotopic exchange study of the U(IV)-U(V)-U(VI) equilibrium in aqueous perchlorate solutions. J. Am. Chem. Soc., 83:2620-4, 1961.
28. McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42(3):358-65, 1970.
29. McKAY, H.A.C. Kinetics of exchange reactions. Nature, 142(3605):997-8, 1938.
30. MEINKE, W.W. & SUNDERMAN, D.N. Isotope exchange permits large silver-111 beta-ray sources. Nucleonics, 13(12): 58-61, 1955.
31. MEYER, H.G. Non-destructive determination of uranium and thorium in geological materials by resonance-neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 7:67-79. 1971.
32. MORRISON, G.H. Trace analysis physical methods. New York, John Wiley & Sons. Inc., 1965.
33. MORRISON, G.H. & KASHUBA, A.T. Multielement analysis of basaltic rock using spark source mass spectrometry. Anal. Chem., 41(13):1842-6, 1969.

34. ✓ MYERS, O.E. & PRESTWOOD, R.J. Isotopic exchange reactions. In: WAHL, A.C. & BONNER, N.A. Radioactivity applied to chemistry. New York, John Wiley, 1951, p. 6-43.
35. NADKARNI, R.A. & MORRISON, G.H. Multielement analysis of lake sediments by neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta., 99:133-41. 1978.
36. ✓ NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Reading Mass. Addison Wesley, 1963.
37. ORBE, F.E.; QURESHI, I.H.; MEINKE, W.W. Radiochemical separation of bismuth by amalgam exchange. Anal. Chem., 35(10):1436-1438, 1963.
38. PAGDEN, I.M.H.; PEARSON, G.I.; BEWERS, J.M. An isotope catalogue for instrumental activation analysis. J. Radioanal. Chem., 8(1):127-88;(2):373-479;9(1):101-89, 1971.
39. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; GERGEL, M.V. The mutual separation of thorium, protactinium and uranium by tributyl phosphate extraction from hydrochloric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 3:370-378, 1957.
40. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; MAIER, J.L. Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium and zirconium in certain tributyl phosphate-

mineral acid systems. J.Inorg.Nucl.Chem., 3:215-28, 1956.

41. PETERS, J.M. & del FIORI, G. Une methode de separation rapide:l'exchange isotopique. Radiochem. Radioanal. Letters, 16(3):109-27, 1974.
42. ✓ PHILIPPE, J. Les methodes statistiques en pharmacie et en chimie: applications a la recherche, a la production et au controle. Paris, Masson, 1967.
43. PONTA, A. & CĂLUȘARU, A. Effect of dioxane content and resin cross linking on uranium isotope separation by inverse break-through process. Isotopenpraxis, 13(6): 214:6, 1977.
44. QURESHI, I.H. Radiochemical separation of cobalt by isotopic exchange. Talanta, 11:1550-3, 1964.
45. QURESHI, I.H. & SHABBIN, M. Radiochemical separation of antimony by isotopic exchange. Talanta, 13:847-52, 1966.
46. ROLF, R.F. Extraction of zirconium with tri-n-butyl phosphate. Anal. Chem., 33(1):149-50, 1961.
47. RONA, E. Exchange reactions of uranium ions in solution. J.Am. Chem. Soc., 72:4339-43, 1950.
48. RUCH, R.R.; DE VOE, J.R.; MEINKE, W.W. Radiochemical se

paration of indium by amalgam exchange. Talanta, 9:  
33-8, 1962.

49. ✓ SEKINE, T., HASEGAWA, Y. Solvent extraction chemistry fundamentals and applications. New York Marcel Dekker, 1977, p.50.
50. SHIGEMATSU, H.M.; SATO, I.M.; IYER, S.S. Determinação do baixo teor de tório em granitos com a técnica de fluorescência de raios-X. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, mar. 1981. (IPEN-PUB-11).
51. SILKER, W.B. Separation of radioactive zinc from reactor cooling water by an isotope exchange method. Anal. Chem., 33(2):233-235, 1961:
52. ✓ STEINBERG, E.P. The radiochemistry of niobium and tantalum, National Academy of Sciences-National, Research Council, 1961.
53. ✓ STEINNES, E. Epithermal neutron activation analysis of geological material. In: BRUNFELT, A.O. & STEINNES, E. eds. Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry, proceedings of the NATO Advanced Study Institute. Kyeller, Norway 7-12, 1970. Oslo, Universitetsforlaget, 1971. p.113-28.
54. STRELOW, F.W. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients.

Anal.Chem., 32(9):1185-8, 1980.

55. SUNDERMAN, D.N. & MEINKE, W.W. Evaluation of radiochemical separation procedures. Anal. Chem., 29(11):1578-89, 1957.
56. TANG, G. & MALETSKOS, C.J. Elimination of sodium-24 and potassium-24 interferences in activation analysis of biological samples. Science, 167:52-4, 1970.
57. TERA, F. & MORRISON, G.H. Radiochemical separations by isotopic ion exchange. Anal. Chem., 38(8): 959-64, 1966.