

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

SEPARAÇÃO DE ÓXIDO ( $\text{ThO}_2$ ) E NITRATO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  DE TÓRIO  
ENTRE UMA FASE AQUOSA E UMA ORGÂNICA  
NA PRESENÇA DE SURFACTANTES

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

CARLOS LUIZ RIBEIRO DO CARMO

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
MAIO - 1982

# B I O G R A F I A

## 1) DADOS PESSOAIS

NOME: CARLOS LUIZ RIBEIRO DO CARMO

DATA DE NASCIMENTO: 27 DE SETEMBRO DE 1938

CIDADE: SANTO ANTONIO DE PADUA

ESTADO: RIO DE JANEIRO

## 2) FORMACAO ACADEMICA

PRIMARIO: GRUPO ESCOLAR PADRE CORREA

CIDADE: VISCONDE DO RIO BRANCO

ESTADO: MINAS GERAIS

GINASIAL: COLEGIO NOSSA SENHORA DO BRASIL

CIDADE: RIO DE JANEIRO

ESTADO: DISTRITO FEDERAL

CIENTIFICO: COLEGIO FRANCA JUNIOR

CIDADE: RIO DE JANEIRO

ESTADO: GUANABARA

SUPERIOR: ENGENHEIRO QUIMICO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

CIDADE: RIO DE JANEIRO

ESTADO: GUANABARA

SEPARAÇÃO DE ÓXIDO ( $\text{ThO}_2$ ) E NITRATO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  DE TÓRIO  
ENTRE UMA FASE AQUOSA E UMA ORGÂNICA  
NA PRESENÇA DE SURFACTANTES

CARLOS LUIZ RIBEIRO DO CARMO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. LAVINEL G. IONESCU, PH.D.

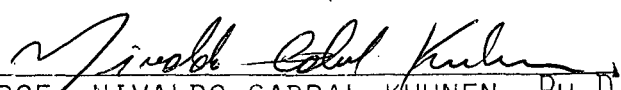
ORIENTADOR

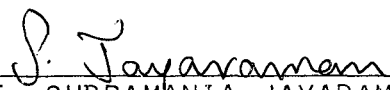
  
\_\_\_\_\_  
PROF. LUIS TAYLOR SIEDLER, PH.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
PROF. LAVINEL G. IONESCU, PH.D.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. NIVALDO CABRAL KUHNEN, PH.D.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. SUBRAMANIA JAYARAMAN, PH.D.

## AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq e FINEP pelo auxílio financeiro;
- Ao Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu pelo apoio e orientação;
- Aos colegas da Química Tecnológica pelo apoio;
- A todos aqueles que, de certo modo, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Ao meu fiel amigo "ÁTILA"

## ÍNDICE GERAL

	<u>PÁG.</u>
CAPÍTULO I - OBJETIVO E ESTRATÉGIA DO TRABALHO .....	1
1.1 - Objetivo .....	1
1.2 - Estratégia .....	1
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO .....	2
2.1 - Considerações Gerais sobre o Tório .....	2
2.2 - Características do óxido (ThO <sub>2</sub> ) e nitrato Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> de tório .....	3
2.3 - Métodos usados na separação e purificação do tório .....	4
2.4 - Separação usando resinas trocadoras de íons ..	6
2.5 - Separação com solventes e agentes de complexa- ção .....	9
2.6 - Separação por métodos cromatográficos .....	13
2.7 - Separação por flotação .....	14
2.8 - Surfactantes .....	15
2.9 - Separação de compostos de tório na presença de surfactantes .....	17
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL .....	22
3.1 - Materiais usados .....	22
3.2 - Preparo das soluções .....	25
3.3 - Técnica usada na separação para ThO <sub>2</sub> e Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ..	25
3.4 - Determinação do coeficiente de distribuição ..	27
3.5 - Determinação dos espectros de vários surfactan- tes na fase aquosa e fase orgânica .....	27

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1 - Resultados gerais .....	29
4.2 - Resultados da extração do óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ).	29
4.3 - Resultados para extração de nitrato de tório $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .....	39
4.3.1 - Separação de nitrato de tório usando <u>n-butanol</u> como solvente extrator .....	39
4.3.2 - Separação de nitrato de tório usando <u>n-octanol</u> como solvente extrator .....	42
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	56
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIGURA 1 - Fluxograma de produção de tório proposto pelo Departamento Nacional de Produção Mineral .....	5
FIGURA 2 - Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita na NUCLEMON, São Paulo .....	7
FIGURA 3 - Esquema da purificação de tório na Usina Piloto CEQ-IEA, São Paulo .....	8
FIGURA 4 - Estrutura de alguns surfactantes usados ...	23
FIGURA 5 - Estrutura de alguns surfactantes usados ...	24
FIGURA 6 - Esquema do procedimento experimental para a separação do tório .....	26
FIGURA 7 - Espectro de absorção para o cloreto de palmitilcarnitina para a separação do tório ..	36
FIGURA 8 - Espectro de absorção para o cloreto de cetilpiridínio para a separação do tório ....	37
FIGURA 9 - Espectro de absorção para o didodecil fosfo <sub>namida</sub> (DPN) para a separação do tório ....	38
FIGURA 10 - Espectro de absorção para $Cl_3CCOOH$ em solução orgânica e aquosa em presença de $Th(NO_3)_4$	47



FIGURA 11 - Espectro de absorção para o octilfenoxieto- xidimetilbenzilamônio (OFPBA) para a separa ção do tório .....	49
FIGURA 12 - Espectro de absorção para o Brij-35 para a separação do tório .....	50
FIGURA 13 - Espectro de absorção para o Triton X-100 pa ra a separação do tório .....	51
FIGURA 14 - Espectro de absorção para o cloreto de pal mitilcarnitina para a separação do tório ..	52
FIGURA 15 - Espectro de absorção para o cloreto de ce tilpiridínio (CPCl) para a separação do tó- rio .....	53
FIGURA 16 - Espectro de absorção para o didodecil fosfo namida (DPN) para a separação do tório ....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TABELA I - Extração repetitiva de uma solução de $\text{ThO}_2$ em $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (~2,5M) com <u>n</u> -octanol e uso contínuo de octilfenoxietoxidimetilbenzila mônio .....	19
TABELA II - Separação do tório de uma solução de $\text{ThO}_2$ em $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ com solvente orgânico e surfac tantes .....	20
TABELA III - Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo $\text{HNO}_3$ usando clorofórmio como solvente orgânico extrator .....	30
TABELA IV - Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo 2M de ácido tricloroacêti co usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e vários surfactantes a 0,01% por peso ...	31
TABELA V - Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo 1M de ácido tricloroacêti co usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e CTAB como surfactante .....	32
TABELA VI - Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo 1M de ácido tricloroacêti co usando <u>n</u> -butanol como solvente orgânico e CTAB como surfactante .....	32
TABELA VII - Separação de tório de uma solução aquosa	

	de $\text{ThO}_2$ contendo 2M de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e Triton X-100 como surfactante .....	33
TABELA VIII	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo 2M de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e Brij-35 como surfactante .....	34
TABELA IX	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{ThO}_2$ contendo 2M de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e DPN como surfactante .....	34
TABELA X	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% (1M) de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -butanol como solvente orgânico e CTAB como surfactante .....	40
TABELA XI	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% (1M) de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -butanol como solvente orgânico, CTAB como surfactante e 1 ml de metilisobutilcetona como agente complexante .....	40
TABELA XII	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% (1M) de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -butanol como solvente orgânico e carnitina .....	41
TABELA XIII	- Separação de tório de uma solução aquosa	

	de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e carnitina .....	42
TABELA XIV	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (sem ácido) usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e vários surfactantes a 0,01% em peso .....	43
TABELA XV	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 2M de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e vários surfactantes a 0,01% em peso .....	43
TABELA XVI	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 2M de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e DPN como surfactante .....	44
TABELA XVII	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ sem ácido, usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico e DPN como surfactante .....	45
TABELA XVIII	- Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% (1M) de ácido tricloroacético usando <u>n</u> -octanol como solvente orgânico, CTAB como surfactante e com adição de 1 ml de metilisobutilcetona como agente complexante .....	46

TABELA XIX - Separação de tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ contendo 15% (1M) de ácido tri <u>cloroacético</u> usando <u>n</u> -octanol como solven <u>te</u> orgânico e CTAB como surfactante .....	46
--	----

## R E S U M O

O presente trabalho constitui uma contribuição às técnicas já existentes de separação e extração de compostos de tório através do uso de surfactantes. Foi estudada, especificamente, a separação de óxido de tório  $\text{ThO}_2$  e nitrato de tório  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  entre uma fase aquosa e uma fase orgânica. A fase aquosa normalmente continha ácido tricloroacético ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ). Os solventes orgânicos utilizados foram: clorofórmio, n-butanol e principalmente n-octanol.

Os surfactantes utilizados foram: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Triton X-100, octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (OFPBA), polioxietileno(23)dodecanol (Brij - 35), cloreto de palmitilcarnitina (PCCl), cloreto de cetilpiridínio (CPCl), dioctilsulfosuccinato de sódio (SDS) e didodecil fosfonamida (DPN). Foram usados métodos experimentais de química analítica, química nuclear e espectroscopia.

Em geral a solubilização de compostos de tório na fase orgânica aumenta por fatores de 10 a 250% na presença de micelas de surfactantes do tipo polieter e de surfactantes contendo grupos OH e fosforados. Por outro lado, reforçou-se a tese de que os efeitos de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos comuns não são muito pronunciados.

A melhor separação foi obtida para soluções de  $\text{ThO}_2$  na presença de  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  (2,0 M) e de didodecil fosfonamida, usando-se n-octanol como solvente orgânico. O coeficiente de

distribuição do tório ( $D_{Th}$ ) entre n-octanol e água é muito grande (27,9) para  $ThO_2$  em solução aquosa de  $Cl_3CCOOH$  (2M) e dodecil fosfonamida ( $10^{-3}\%$  em peso). Para o  $ThO_2$  em solução aquosa de  $Cl_3CCOOH$  (2M) e Brij-35 ( $10^{-2}\%$  em peso),  $D_{Th}$  é 1,15; para Triton X-100 ( $10^{-5}\%$  em peso) nas mesmas condições  $D_{Th}$  é 1,61; para CTAB ( $1 \times 10^{-4}$  M) o  $D_{Th}$  é 82,3.

Para  $Th(NO_3)_4$  em solução aquosa de  $Cl_3CCOOH$  alguns coeficientes de distribuição ( $D_{Th}$ ) representativos são: 0,21 para CTAB; 0,001 para Triton X-100; 0,06 para  $PCCl$  e 0,11 para carnitina.

Os resultados experimentais em conjunto com medidas espectroscópicas a várias condições indicam que nos casos nos quais acontece separação, os compostos de tório formam complexos com os surfactantes. A extração do tório pela fase orgânica resulta somente quando os surfactantes estão presentes na forma de micelas.

## A B S T R A C T

The present work represents a contribution to already existing techniques for the separation and extraction of thorium compounds using surfactants. Specifically, the separation of thorium oxide  $\text{ThO}_2$  and thorium nitrate  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  between an aqueous and organic phase was studied. The aqueous phase normally contained trichloroacetic acid ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ). The organic solvents used were chloroform, n-butanol and mainly n-octanol.

The surfactants employed were: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Triton X-100, octylphenoxyethoxydimethylbenzylammonium (OFPBA), polyoxyethylene (23) dodecanol Brij-35, palmitylcarnitine chloride (PCCl), cetylpyridinium chloride (CPCl), sodium dioctylsulfosuccinate (SDSuc) and didodecylphosphonamide (DPN). The experimental procedure included analytical, radiochemical and spectroscopic techniques.

In general, the solubilization of thorium compounds increases by factors of 10 to 250% in the presence of micelles of surfactants of the polyether type or containing OH or phosphorus groups. On the other hand, the present work supports previous results indicating that common anionic, cationic and zwitterionic surfactants have little effect.

The best separation was obtained with solutions of  $\text{ThO}_2$  in the presence of 2.0 M  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  and dioctyl phosphonamide using n-octanol as the organic solvent. The distribu



tion coefficient of thorium ( $D_{Th}$ ) between n-octanol and water is very large (27.9) for  $ThO_2$  in aqueous solutions of 2.0M trichloroacetic acid and  $10^{-3}\%$  by weight dioctyl phosphonamide. For  $ThO_2$  in aqueous solutions of 2M  $Cl_3CCOOH$  and Brij-35 ( $10^{-2}\%$  by weight),  $D_{Th}$  is 1.15; for Triton X-100 ( $10^{-5}\%$  by weight) under the same conditions  $D_{Th}$  is 1.61; for CTAB ( $1 \times 10^{-4}$  M)  $D_{Th}$  is 82.3.

Some representative distribution coefficients for  $Th(NO_3)_4$  in aqueous solution of  $Cl_3CCOOH$  are: 0.21 for CTAB; 0.001 for Triton X-100; 0.06 for PCCl and 0.11 for carnitine.

The experimental results in conjunction with spectroscopic measurements at various conditions indicate that in the cases where there is separation, the thorium compounds form complexes with the surfactants. The extraction of thorium by the organic phase happens only when the surfactants are present in the form of micelles.

# CAPÍTULO I

## OBJETIVO E ESTRATÉGIA DO TRABALHO

### 1.1 - OBJETIVO

O propósito do presente trabalho é de determinar o efeito de alguns surfactantes de vários tipos (aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e polares) sobre a separação de óxido e nitrato de tório de soluções aquosas, através de solventes orgânicos, como n-butanol e n-octanol.

### 1.2 - ESTRATÉGIA

A estratégia será de determinar coeficiente de distribuição para o tório de forma complexada entre a fase orgânica, usando agentes complexantes, ou não, e a fase aquosa. As variações dos valores dos coeficientes de distribuição, devido a adição de variados tipos e quantidades de surfactantes, serão medidas por métodos da química nuclear, sendo utilizados métodos espectroscópicos na tentativa de explicação do mecanismo da separação.

## CAPÍTULO II

### INTRODUÇÃO

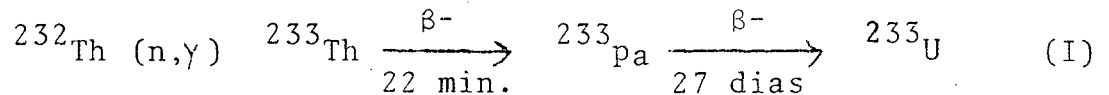
#### 2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TÓRIO

O tório foi descoberto em 1828 por Berzelius, que assim o denominou em homenagem a Tor, deus da guerra na mitologia escandinava. Foi isolado a partir do mineral torita, proveniente de um pegmatito encontrado na Ilha de Langesund, na Noruega (1). Seu caráter radioativo foi determinado quase que simultaneamente por G.S. Schmidt, na Alemanha, e Mme. Curie, na França, em 1898.

O tório é o segundo elemento na série dos actinídeos e seu comportamento na análise é muito similar ao do cério, ao qual ele tem como correspondente na série dos lantanídeos. O seu isótopo natural possui peso atômico 232, número atômico 90, peso específico 11,7 e ponto de fusão 1750°C. Possui 13 isótopos instáveis, sendo o mais estável o  $^{232}\text{Th}$ , que é constituinte exclusivo do tório natural. O  $^{232}\text{Th}$  é alfa emissor com meia vida de  $1,4 \times 10^{10}$  anos. Geoquimicamente, o tório tem semelhança com titânio, zircônio, hafnio, terras raras e urânio (2).

Na formação de seus compostos o tório possui, geralmente, número de oxidação +4, formando uma enorme quantidade de compostos, tais como: óxidos, acetatos, nitratos, oxalatos, halogenetos, etc.

Extraído da monazita, foi obtido pela primeira vez em 1893 na Carolina (USA). Em 1900 a indústria alemã desenvolveu um monopólio quase completo da fabricação de nitratos de tório, o qual era usado na produção de camisa para lampião a gás e a querosene. Em 1920, com a substituição da iluminação a gás e querosene pela iluminação a lâmpada incandescente, houve uma diminuição sensível na necessidade de tório e este passou a um simples sub-produto das terras raras. Em 1946 com a descoberta da fissão nuclear é que volta o tório a ter sua importância, então, como elemento fértil,  $^{232}\text{Th}$  transmutável a  $^{233}\text{U}$  um isótopo físsil, num processo de bombardeamento por neutrons térmicos.



No Brasil, a exploração do tório na monazita foi iniciada em 1895, sendo controlado por firmas alemãs (1).

Sendo o 35º elemento mais comum, compreendendo cerca de 0,001% a 0,002% da crosta terrestre, o tório é três vezes mais abundante que o urânio. Existem mais de cem minerais que contêm tório; destes, sessenta contêm 1% de  $\text{ThO}_2$ . Somente a monazita (fonte mais importante), a torita e a torianita são exploradas comercialmente (3).

## 2.2 - CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO ( $\text{ThO}_2$ ) E NITRATO [ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{NH}_2\text{O}$ ]

Os mais importantes compostos de tório são os óxi-

dos e nitratos, os óxidos devido a sua utilização em reatores e os nitratos por serem a forma encontrada comercialmente.

O dióxido de tório é encontrado no seu estado natural sob a forma do mineral torianita, podendo, no entanto, ser preparado pela calcinação de óxidos hidratados ou de sais que contenham ânions voláteis e decomponíveis pelo calor. Puro e a temperatura ambiente tem coloração branca que é alterada para amarela ou vermelha quando aquecido. A sua purificação é feita por aquecimento em forno solar a temperatura próxima de  $3.000^{\circ}\text{C}$ , eliminando Si, Mg, Al, FeO e terras raras. Possui ponto de fusão aproximado de  $3.300^{\circ}\text{C}$ . Sendo óxido pouco volátil, possui ponto de ebulição em  $4.400^{\circ}\text{C}$ , sua massa específica é de  $10\text{g/cm}^3$ . É pouco solúvel em água, porém fixa umidade mesmo a altas temperaturas. O seu poder emissivo é bastante alterável pelas impurezas.

O nitrato de tório é a forma comercial em que mais se encontra o tório. É bastante solúvel em água, porém muito pouco solúvel em outros solventes. Forma hidratos com n moléculas de água ( $n = 12; 6; 5,5; 4; 3; 2; 1$ ), sendo mais facilmente obtido nesta forma que em sua forma anidra (3).

### 2.3 - MÉTODOS USADOS NA SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO TÓRIO

A monazita é o principal minério de tório comercializado no Brasil. Partindo-se da areia monazítica bruta, por meio de processos mecânicos, eletrostáticos e eletromagnéticos de separação, obtém-se, em primeira etapa, quatro frações (1), rútilo, ilmenita, monazita e zirconita (Fig. 1).

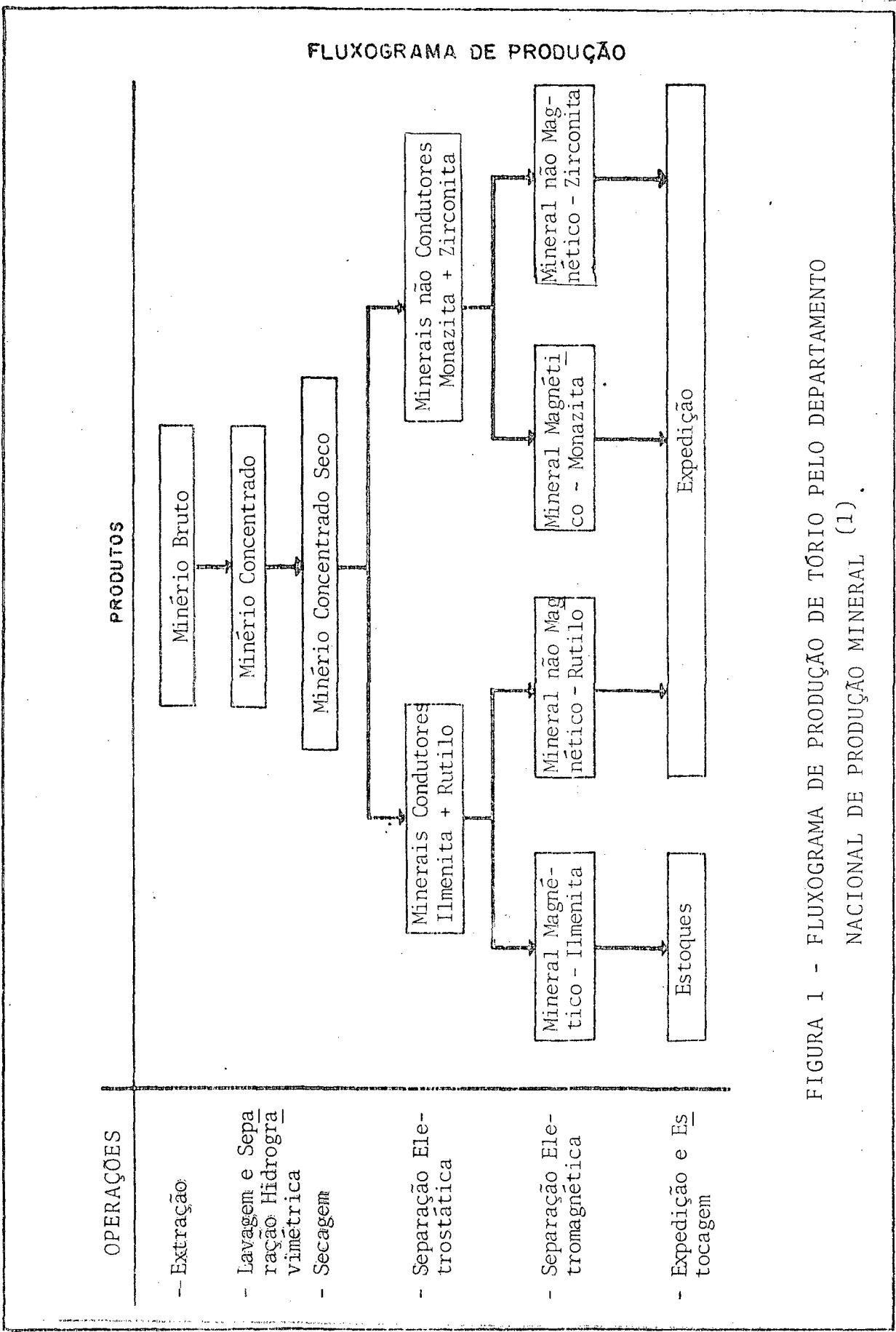


FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE TÓRIO PELO DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (1).

O tratamento industrial das frações separadas utilizado pela NUCLEMON, São Paulo, é ilustrado na Fig. 2. O final da operação resulta na obtenção de oxicarbonato de tório - ( $\text{ThOCO}_3$ ).

A Usina Piloto do Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica da Universidade de São Paulo (Fig. 3), obtém como produto final do processamento de areias monazíticas o oxalato de tório  $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

Neste processo, como podemos observar pelo esquema, purifica-se o tório usando-se TBP (fosfato de tri-n-butila)<sup>(5)</sup> para se obter no final um produto com pureza nuclear.

Entre os vários métodos já usados para separação de tório podem ser relacionados: separação com solventes e agentes de complexação, métodos cromatográficos, precipitação e flotação, resinas trocadoras de íons.

#### 2.4 - SEPARAÇÃO USANDO RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

O uso de resinas quelantes trocadoras de íons contendo ácido cetoiminocarboxílico como grupo funcional, para separação seletiva de diferentes íons metálicos, entre eles o de tório ( $\text{Th}^{4+}$ ), foi tentado com bom resultado <sup>(6)</sup>. A separação de tório de urânio de vários números de íons foi estudada por meio de trocadores de cátions contendo fósforo em seus grupos funcionais. Estas resinas adsorvem seletivamente somente  $\text{UO}^{2+}$  ou  $\text{Th}^{4+}$  em misturas estudadas em ácido nítrico acima de 0,4 N e hidrocloreto <sup>(7,8)</sup>.

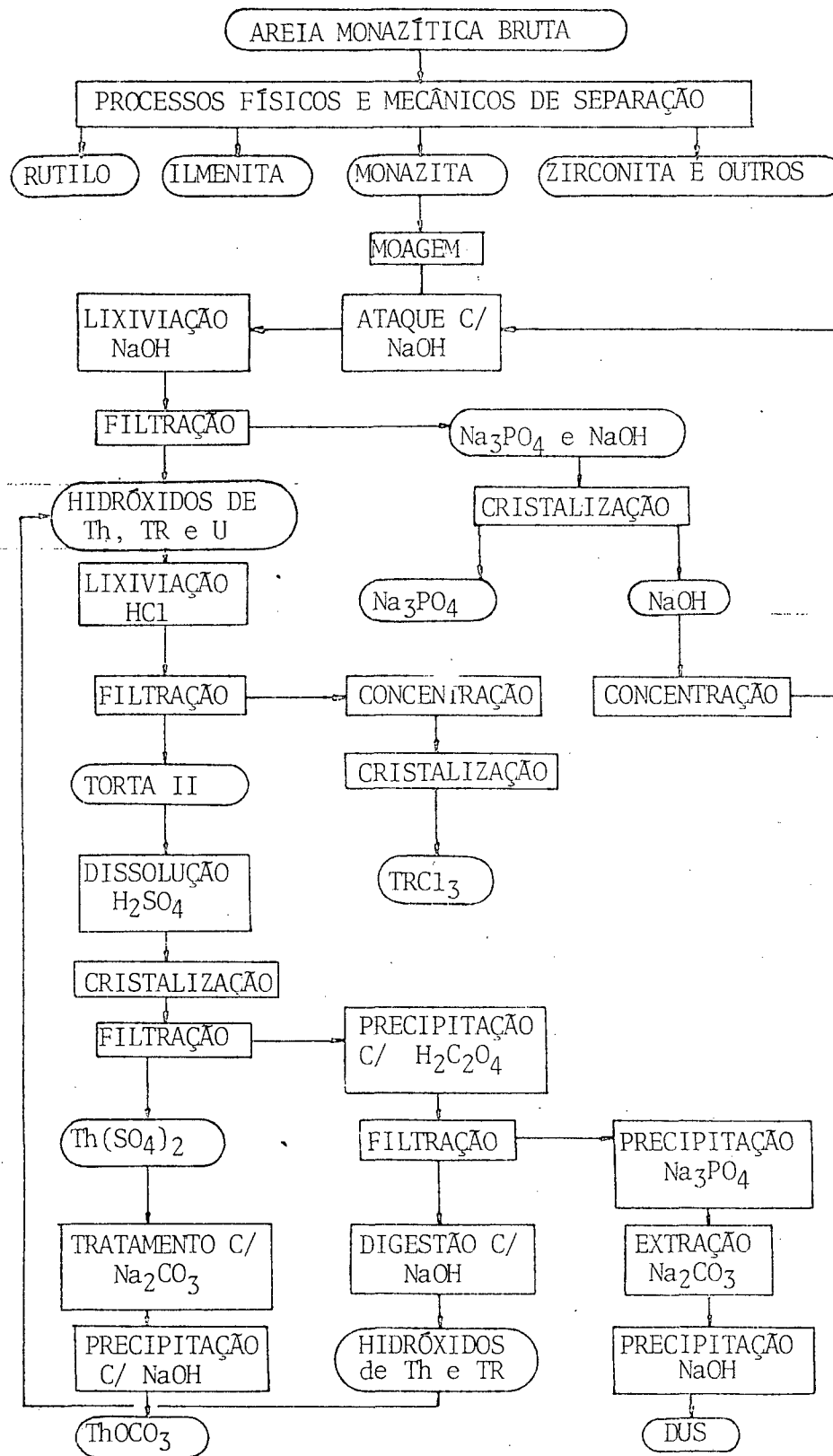


FIGURA 2 - Esquema das Principais Fases do Tratamento Industrial da Monazita na Nuclemon, São Paulo (4).



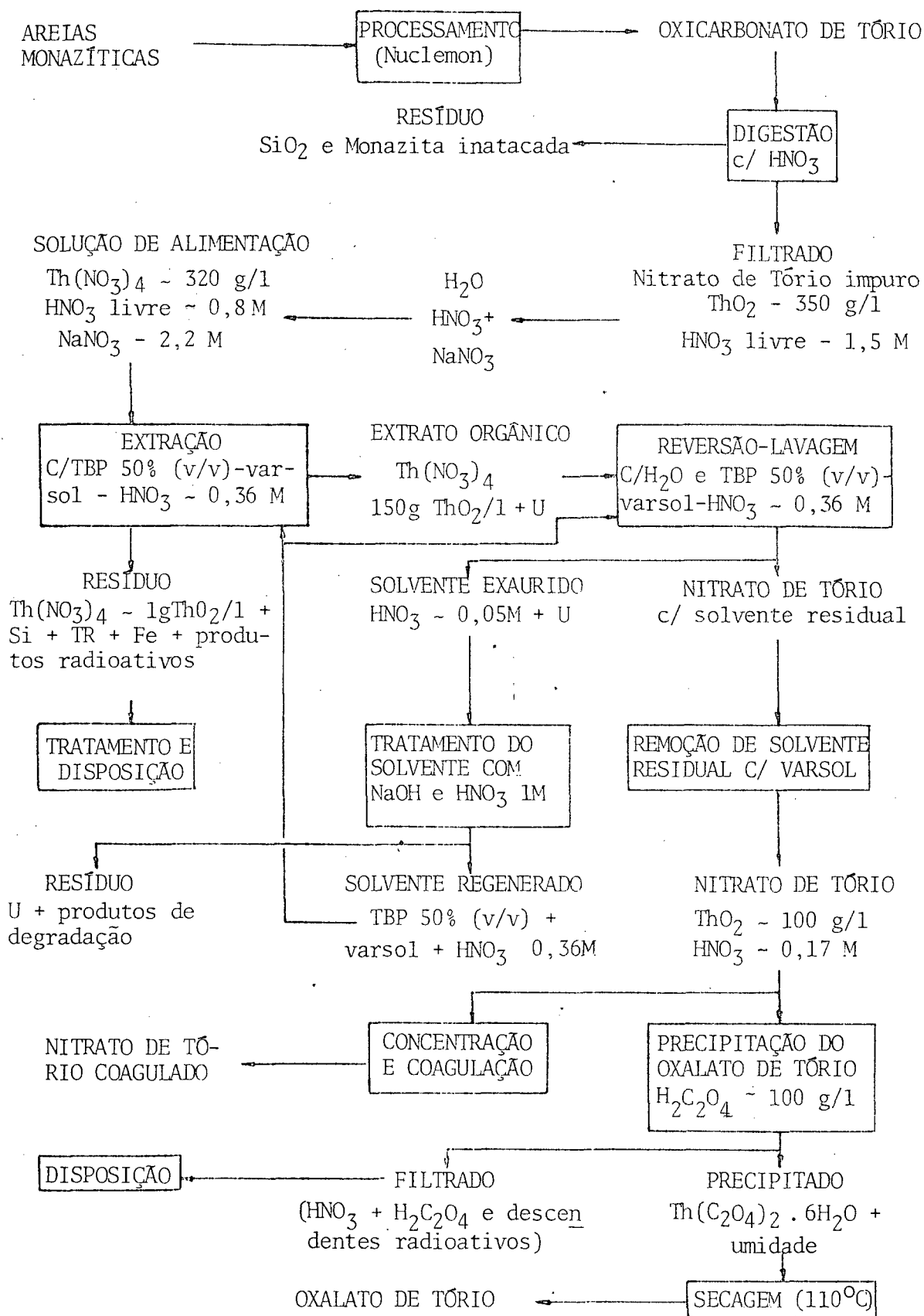


FIGURA 3 - Esquema da Purificação de Tório na Usina Piloto CEQ-IEA<sup>(4)</sup>, São Paulo.

Zeólito 225 de X(1-20%) DVB Lewatite S-100 Mk-3 Merk S-1080, silicato de sódio e alumínio foi usado com bons resultados para separação de tório e urânio a partir de lantanídeos (9,10).

## 2.5 - SEPARAÇÃO COM SOLVENTES E AGENTES DE COMPLEXAÇÃO

A necessidade de compostos de tório de alta pureza, tendo em vista tanto o uso na indústria nuclear bem como na fabricação de ligas metálicas, levou a que se pesquisasse melhores métodos de separação. Os antigos métodos, baseados em repetidas purificações químicas e fracionamentos têm largo número de etapas, levando a grande número de problemas de manuseio e grande consumo de reagentes. Comparativamente, os processos de extração com solvente têm poucas etapas, são contínuos, dão alta pureza na extração e o consumo de substâncias químicas é reduzido.

Estudos de efeitos sinérgicos na extração do Th(IV) em meio de ácido perclórico, utilizando mistura de HTTA (tenoiltrifluoroacetona) e TBP (tributilfosfina), foram realizados com bons resultados (11-13) e foram encontradas espécies responsáveis pelo efeito sinérgico  $\text{Th}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{NO}_3)\text{TBP}$  e  $\text{Th}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}$ .

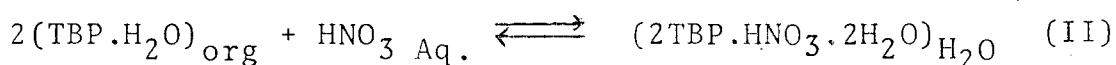
Z. Kolarik estudou a formação de uma terceira fase no sistema extrativo de nitratos de Pu(IV), U(IV) e Th(IV) com fosfato de tributila em diluentes alcalinos - ácido nítrico-água - TBP (14).

H.E. James descreveu as reações químicas que ocor-

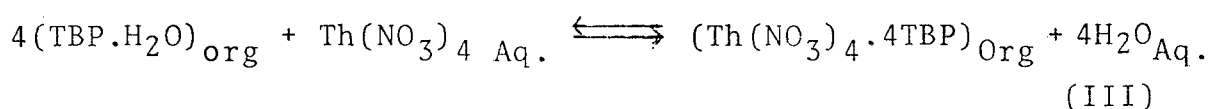
rem na lixiviação, na extração por solvente e na etapa de troca iônica em processos típicos de extração de tório e urânio a partir de seus minérios. Exemplos práticos da África do Sul evidenciam a importância do conhecimento da química do processo para engenheiros que desenvolvem plantas (15).

E.K. Tomida e A. Abrão apresentam um procedimento para separação de Th( $^{228}\text{Th}$ ) de  $\text{BaSO}_4$  ( $^{228}\text{Ra}$ ). Quantidades razoavelmente grandes deste material são estocadas como resultado da descontaminação de mesotório de cloretos de terras raras proveniente da planta de processamento do Brasil (16).

Métodos usando nitrato de tório e  $\text{HNO}_3$  mantidos em elevados níveis no meio aquoso e TBP, foram estudados. Por espectros de infra-vermelho e observação de propriedades físico-químicas foi anotado o equilíbrio na distribuição de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  e  $\text{HNO}_3$ . Sendo medida a concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  na fase orgânica. A extração é representada com sendo:



e



Foi comprovado que o coeficiente de atividade do agente extrator desvia da idealidade (17-19).

O uso de metildifenilfosfato diluído como fase orgânica na separação de nitrato de uranila e nitrato de tório pode ser observado, já que  $\text{MePH}_2\text{PO}_4$  forma complexos sólidos quando é equilibrado com soluções saturadas de nitrato de uranila e nitrato de tório. Em fase aquosa não saturada, o complexo

sólido não é observado quando as duas fases estão em equilíbrio (20,21).

A separação de vários actinídeos usando óxidos de trioctilfosfina (TOPO), solução de 5% em xilano, foi observada pela extração em meio aquoso contendo HCl, tendo sido também observada a mistura de HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para o tório, o coeficiente de partição na extração em meio de HCl aumenta com a concentração do ácido até aproximadamente 6 M, começando a decair após este valor. Quando é usado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acontece o mesmo, porém em uma faixa mais baixa de separação (22-24).

A tentativa de extração de Th, Np, Pu e Am com a amalgama de sódio foi investigada. Np, Pu e Am foram extraídos com alto rendimento (95%), partindo de soluções de ácido acético; sendo este somente ligeiramente extraído com solução de ácido hidroclórico (25).

Aminas de cadeias longas alquil substituídas são frequentemente usadas para extração de actinídeos, oferecendo várias vantagens para o seu uso no reprocessamento de combustível nuclear (26-29).

A distribuição de actinídeos U(VI), Pu(IV) e Th(IV) entre diferentes meios ácidos e uma fase orgânica contendo óxido de trilaurilamina (TLA) em benzeno ou xileno foi observada. Quando a concentração do ácido aumenta partindo de 0,25M de ácido nítrico ou 0,45M para ácido hidroclórico, aumenta também o coeficiente de distribuição. Isto mostra uma semelhança com a extração com aminas (30,31).

Aliquat-336, um composto de amônio quaternário é um forte e seletivo solvente para tório. Foi usado para separa

ção de tório seguido por uma determinação espectrométrica em solução aquosa. Aliquat-336 apresenta um coeficiente de extração máximo no intervalo de 2 - 5M de ácido nítrico. Usando ácido nítrico (4M), obtém-se em uma primeira extração cerca de 98%; mesmo assim se faz uma segunda extração. Este método tem sido usado também para determinar tório em água natural (32-35).

O urânio é uma das mais importantes matérias primas para a tecnologia nuclear. O seu processamento e reprocessamento é primordial para seu uso em reatores. Três piridinas de alto peso molecular tem sido estudadas como componentes de extração por solvente, sendo usado na fase aquosa ácidos tais como nítrico, hidrocloreto e sulfúrico em soluções com ou sem íons tiocianatos. O tório pode ser separado quantitativamente do urânio pelo uso de 0,1M de 5-(4-piridil)nonano) benzeno em HCl 7M. Esta separação é muito importante, devido ao processo que ocorre no reator (gerador) e porque também isola frações de  $^{232}\text{Th}$  que ocorrem na série de decaimento do urânio (36).

G.W. Mason, S. McCarty Lewey e D.F. Peppard estudaram, em termos de concentração de  $\text{H}^+$ , a extração de  $\text{Th}^{4+}$  e  $\text{UO}_2^{2+}$ , partindo de uma fase aquosa em uma solução de ácido bis-2-etilexilfosfórico (HDEHP)  $(2-\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})\text{PO}(\text{OH})$  no diluente monomerizante, ácido 2-etilexanóico. A extração foi analisada estequiometricamente em condições de equilíbrio, sendo considerados agentes extratantes homogêneos e heterogêneos dímeros (37-39).

Uma série de soluções tamponadoras (pH 0-8) foi pre

parada pela mistura de ácido tricloro-acético (2M) e hidróxi do de sódio (2M), sendo a solução saturada com um solvente a ser usado na separação de uma série de metais, entre eles o tório. Vários solventes orgânicos foram utilizados (solventes polares) atuando com bons resultados na extração: tributil fosfato (0,25M; TOPO) em benzeno (pH 5) com 100% de extração; uma série de álcoois, acetato de etila e metil-2-pentano na (40).

## 2.6 - SEPARAÇÃO POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A aplicação de cromatografia na extração de vários radionuclídeos em vários materiais, tem sido recentemente relatada. Outrossim, tem sido demonstrado que reagentes redox, tais como tetracloroquinona ou tetraclorohidroquinona, têm sido suportados em material polimérico, e que alguns íons têm sido quantitativamente reduzidos ou oxidados nestas colunas de troca-eletrônica (41,42).

Coluna empacotada com quartzo granular e HE-407 (filtro de papel feito 20% de fibra de vidro e 80% de celulose) promoveu a separação de urânio de tório com bom rendimento e boa reprodutividade (43,44).

Palha preparada com ácido nítrico concentrado tem sido usada como adsorbante em coluna. Este adsorbante foi demonstrado ser de alta adsorbilidade e alta afinidade por tório. Baseado nesta propriedade é que a preparação de palha tem sido usada para separar tório de urânio e seus semelhantes (45).

## 2.7 - SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO

Para que uma partícula sólida possa flutuar sobre a superfície de um líquido, a força ascendente total do menisco que envolve a partícula deve contrabalançar o peso aparente da partícula. A flotação de um sólido sobre uma superfície líquida é função do ângulo de contato. Como este ângulo de contato pode rapidamente ser modificado por fatores como substâncias gordurosas na superfície, substâncias tenso-ativas, etc., torna-se também possível controlar as condições para a flotação.

Diferentes constituintes de muitos minérios no estado bruto apresentam diferentes tendências de flotação sobre a superfície de água; estas tendências podem ser acentuadas mediante a adição de certos aditivos conhecidos como "óleos coletores", que sofrem forte adsorção sobre a superfície do minério. Assim sendo, o ângulo de contato aumenta até um valor que permite a flotação. No entanto, estes óleos coletores não sofrem adsorção tão forte em materiais do tipo dos silicatos e estes então continuam umedecidos pela água e não flutuam. Os óleos coletores mais usados são os xantatos e tiofosfatos orgânicos.

Na prática o que se faz é adicionar um agente espumante, tal como cresol (o uso de sabão é desaconselhável porque este diminui demais o valor do ângulo de contato) e uma suspensão de minério moído e óleo coletor em água e a seguir força-se a passagem de ar através de uma peneira fina que fecha o fundo do recipiente. Para que se tenha uma flotação sa

tisfatória são necessários ângulos de contato de pelo menos 50 a 75°. Para isto basta um recobrimento superficial de a penas 5%, de modo que a quantidade de óleo coletor necessária é bastante pequena. Caso seja necessário, podemos conseguir especificidade na flotação por ação de inibidores.

Keiichi Sekine desenvolveu um método de separação de microgramas de tório por flotação com espuma. Complexo de tório e arsenazo III é concentrado a partir de solução em âcido hidrocloreico (0,3M) na espuma de um composto de amônio quaternário, zafiramina, o qual atua como surfactante catiônico. Os efeitos da concentração de arsenazo III, concentração de zafiramina, acidez e vários íons foram estudados. O tório é espectrofotometricamente determinado com arsenazo III. O comportamento do nuclídeo de produto de fissão selecionado foi estudado durante a separação sistemática por flotação<sup>(46)</sup>.

K. Shakir e S. Samy, estudaram a cinética da separação de Th(IV) com espuma de lauril sulfato de sódio e foram investigadas os efeitos de algumas variáveis na taxa de remoção de tório a partir de meio de nitrato<sup>(47)</sup>.

## 2.8 - SURFACTANTES

Os detergentes, também conhecidos como agentes tensoativos e surfactantes, pertencem ao grupo dos compostos chamados anfifílicos. Em geral eles se compõem de duas partes; uma longa cadeia de hidrocarboneto a qual é hidrofóbica e um grupo iônico que é hidrofílico, cauda e cabeça respectivamente. Os surfactantes podem ser classificados como: aniô



nicos, catiônicos, zwitteriônicos e polares. Os surfactantes tem muitas aplicações teóricas e práticas para modelos de membranas, catálise micelar e vários processos de solubilização, extração, separação, lubrificação, impermeabilidade, etc. (48-56).

Neste trabalho procuramos ver o efeito causado pela adição de vários tipos de detergentes em sistemas de separação de tório com solventes orgânicos extraídos de meios aquosos. Os surfactantes utilizados incluem o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sódio lauril sulfato (NaLS), cloreto de palmitilcarnitina (PCCl), Triton X-100 e outros poliéteros (Fig. 4).

Na água, em relativamente baixa concentração, podem os surfactantes atuarem como fortes eletrólitos. Contudo, quando suas concentrações tendem a aumentar, eles têm tendências a formarem agregados de alto peso molecular conhecidos como micelas. A concentração mínima de um surfactante, na qual a micela é formada, é denominada concentração micelar crítica - (CMC).

Alguns fatores tendem a baixar a CMC: aumento da parte hidrofóbica das moléculas de substâncias tenso-ativas (numa série homóloga cada grupo- $\text{CH}_2$  reduz a CMC pela metade); o abaixamento da temperatura; o adicionamento de sais simples, tais como KCl, que reduzem as forças repulsivas.

A atividade superficial de uma micela de um determinado surfactante, usualmente depende da cauda hidrofóbica; quanto maior for o comprimento da cauda, menor a concentração do surfactante para atingir a CMC. As micelas possuem estruturas típicas. Em concentrações normais são usualmente esféricas e em altas concentrações elas podem se tornar cilíndricas.

## 2.9 - SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE TÓRIO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES.

V.R.M. Gabbi em seu trabalho de tese, ao qual este procura dar continuidade, tratou de melhorar as técnicas, já existentes, para a separação e extração de compostos de tório através do uso de surfactantes. Especificamente foi estudada a separação de óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ) e nitrato de tório  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  entre uma fase aquosa e uma fase orgânica (10).

Utilizando substâncias de qualidade confiável, prepararam-se soluções estoques de diversos surfactantes para testar a sua influência quando adicionados a várias concentrações a um sistema contendo as duas fases (aquosa e orgânica). Com a fase aquosa procurou-se utilizar uma solução ácida adequada; chegando-se a conclusão ser o ácido tricloroacético o melhor deles. Quanto a fase orgânica, foram utilizados vários solventes, tais como, tetracloreto de carbono, acetato de etila, benzeno, n-butanol e n-octanol, tendo se observado que os dois melhores extratores foram n-butanol e n-octanol, tendo este último se configurado como o mais apropriado. Em alguns experimentos foram utilizados agentes complexantes; piridina e piperidina (10).

Os surfactantes utilizados foram: cloreto de palmítil carnitina (PCCl), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, sódio laurilsulfato (NaLS), brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio (DHEDAB), p-terocetilfenilpolioxietileno (Triton X-100), hidrocloreto de carnitina,<sup>(57,58)</sup> cetil betaina, polioxipropileno, n-octilfenolpolioxietilado.

Para cada sistema estudado preparavam-se as soluções por métodos volumétricos usando 10 ml de solução contendo tório na fase aquosa, 10 ml de solvente orgânico e o volume apropriado para dar a quantidade desejada de complexante ou surfactante. A solução foi agitada por 3 minutos e após deixada em repouso para haver separação entre a fase aquosa e a fase orgânica. Recolhendo-se três amostras de cada fase, usando seringas e pipetas, e colocando-as em copinhos de vidro, levou-se a secagem a vácuo e aquecimento em bico de Bunsen, para eliminar toda água. Após todos estes cuidados foram feitas medidas da emissão alfa por períodos de 15 a 30 minutos. Com os valores obtidos nestas contagens foi possível obter coeficientes de distribuição para vários experimentos, nos quais foram usadas várias concentrações de surfactantes. As Tabelas I e II ilustram alguns resultados representativos<sup>(10)</sup>.

A prática de extrações repetitivas utilizando surfactantes, somente na primeira extração, evidenciou que somente esta primeira extração era significativa, sendo as demais pequenas e gradativamente diminuídas. Assim sendo, pode-se constatar a eficiência do uso de surfactante.

Espectros foram determinados, no intervalo de 300 a 150 nm, para se comparar a absorção na região ultra-violeta. Compararam-se os espectros da fase aquosa com o espectro do surfactante diluído em água e o espectro da fase orgânica com o espectro do surfactante diluído no solvente orgânico extrator.

As conclusões as quais se chegou foram várias. Entre os solventes empregados, os que apresentaram extração pa

TABELA I - EXTRAÇÃO REPETITIVA DE UMA SOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$  EM  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  ( $\sim 2,5\text{M}$ ) COM  $n$ -OCTANOL E USO CONTÍNUO DE OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO.  
CONTAGENS CORRIGIDAS \* (10).

EXTRAÇÃO	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		% DE TÓRIO NA FASE AQUOSA
	FASE ORG.	FASE AQ.	FASE ORG.	FASE AQ.	
1ª	1230	1324,5	82	88,3	51,8
2ª	103,6	1041	6,9	69,4	40,7
3ª	49,5	1000,5	3,3	66,7	39,2
4ª	45	877,5	3,0	58,5	34,3
5ª	40,5	867	2,7	57,8	33,9
6ª	111	681	7,4	45,4	26,7

\* AMBIENTE - 36 contagens por minuto.

TABELA I - EXTRAÇÃO REPETITIVA DE UMA SOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$  EM  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  ( $\sim 2,5\text{M}$ ) COM  $n$ -OCTANOL E USO CONTÍNUO DE OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO.  
CONTAGENS CORRIGIDAS \* (10).

EXTRAÇÃO	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		% DE TÓRIO NA FASE AQUOSA
	FASE ORG.	FASE AQ.	FASE ORG.	FASE AQ.	
1ª	1230	1324,5	82	88,3	51,8
2ª	103,6	1041	6,9	69,4	40,7
3ª	49,5	1000,5	3,3	66,7	39,2
4ª	45	877,5	3,0	58,5	34,3
5ª	40,5	867	2,7	57,8	33,9
6ª	111	681	7,4	45,4	26,7

\* AMBIENTE - 36 contagens por minuto.

TABELA II - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE  $\text{ThO}_2$  EM  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  COM SOLVENTES ORGÂNICOS E SURFACTANTES. CONTAGENS CORRIGIDAS \* (10).

SOLVENTE	SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
		FASE ORG.	FASE AQ.	FASE ORG.	FASE AQ.
OCTANOL	-	292,5	670,5	19,5	44,7
OCTANOL	CTAB 0,01M	448,5	1386	29,9	92,4
OCTANOL	PCC 0,01M	570	2160	38	144
OCTANOL	POLIOXIPRO- PILENO 1% Vol	1275	735	85	49
OCTANOL	TRITON X-100 1,0% Vol.	1506	1005	100,4	67
OCTANOL	BROMETO DE DIMETILHIDRO- XIETILDODE- CILAMÔNIO 0,01 M	1114,5	1972,5	74,3	131,5
OCTANOL	NaLS 0,01 M	487,5	2805	32,5	187
OCTANOL	CETILBETAINA 0,5% peso	855	1710	57	114
OCTANOL	OCTILFENOXIE TOXIDIMETIL- BENZILAMÔNIO 0,5% Vol.	1620	855	108	57
OCTANOL	HIDROCLORETO DE CARNITINA 0,5% peso	1485	1020	99	68
OCTANOL	n-OCTILFENOL POLIOXIETILA DO - 0,5% Vol	810	1575	54	105

\* AMBIENTE - 35 contagens por minuto.

ra  $\text{ThO}_2$  e  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  foram solventes orgânicos que possuem átomo de oxigênio, grupo OH, principalmente o n-octanol.

Quanto aos surfactantes, os mais eficientes foram aqueles que possuem grupo funcional OH, tais como: octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, polioxipropileno, Triton X-100 e brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio.

Foi observado por V.R.M. Gabbi que, em geral, para soluções aquosas com ácido tricloroacético, dos dois compostos de tório e usando n-octanol como solvente extrator, para determinados surfactantes o processo de separação é mais eficiente para  $\text{ThO}_2$  que para  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

Chegou-se a conclusão que a solubilização de compostos de tório aconteceu através de micelas solúveis na fase orgânica, baseando-se na interpretação de espectros de surfactantes na região UV, e também nos resultados de extração repetitiva e separação usando várias micelas. A participação do íon tricloroacetato em um complexo de coordenação também foi sugerida (10,59,60).

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1 - MATERIAIS USADOS

Os materiais usados nas experiências foram o dióxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ) da Sargent-Welch Scientific Co., Skokie, Illinois, USA, e nitrato de tório  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  para análise da Merck, Darmstadt, Alemanha.

Para a fase aquosa foi utilizada água deionizada e bidestilada, ácido tricloroacético (ATA) fornecido pela Reagen S.A., Rio de Janeiro, e pela Merck do Brasil, Rio de Janeiro.

Para a fase orgânica foram usados n-butanol e n-octanol, fornecidos pela Reagen do Brasil e Merck do Brasil, Rio de Janeiro.

Os surfactantes utilizados foram: Triton X-100, polioxietileno (23) dodecanol Brij 35, cloreto de palmitilcarnitina (PCC), cloreto de cetilpiridínio (CCP), dioctilsulfocianato de sódio (SDS), didodecil fosfonamida (DPN) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que foram de várias procedências (Figuras 4 e 5).



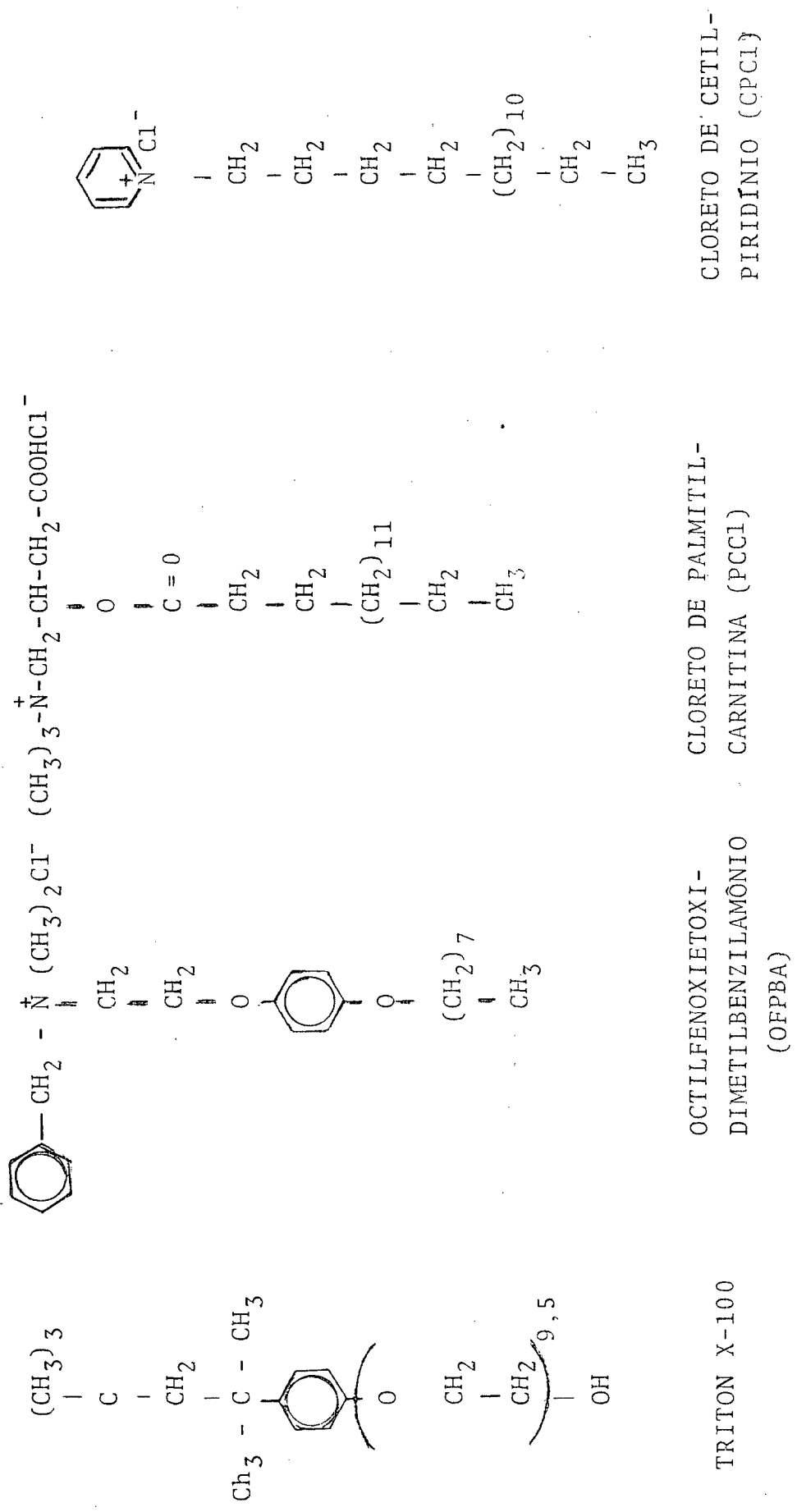
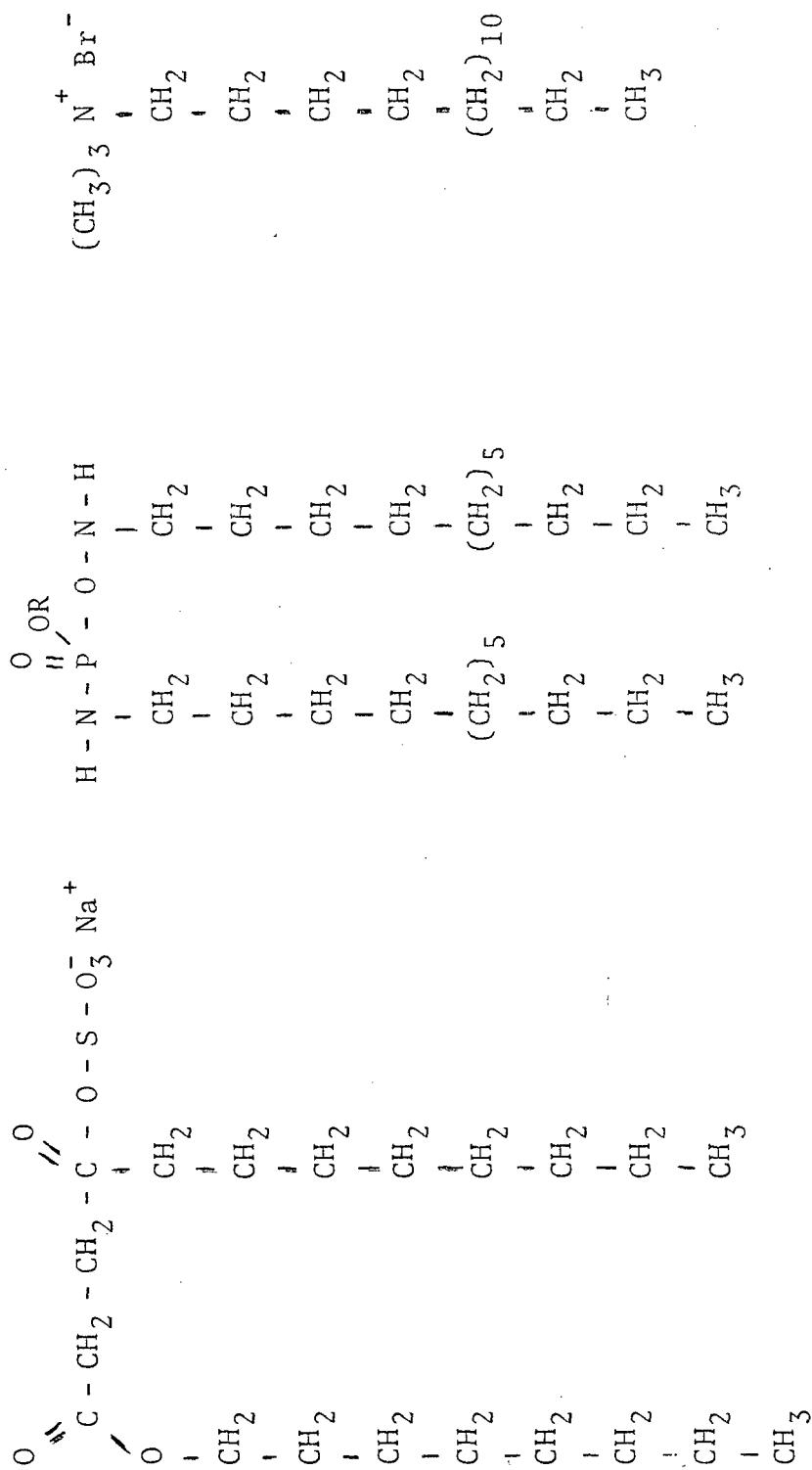


FIGURA 4 - ESTRUTURA DE ALGUNS SURFACTANTES USADOS.



DIOCTIL SUCCINATO  
DE SÓDIO (SDS<sub>Suc</sub>)

DIDODECIL FOSFONAMIDA  
(DPN)

BROMETO DE CETIL  
TRIMETILAMÔNIO (CTAB)

FIGURA 5 - ESTRUTURA DE ALGUNS SURFACTANTES USADOS.

### 3.2 - PREPARO DAS SOLUÇÕES

Em balões de 100 ml colocou-se 1 g de óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ), 0,2 moles de ácido tricloroacético (ATA) e o volume foi completado até 100 ml. Assim sendo, foram preparadas soluções estoques na fase aquosa com óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ).

Na preparação de soluções estoques de solução aquosas de nitrato de tório foram usados procedimentos semelhantes aos do óxido. Uma grama de nitrato de tório  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  foi colocado em um balão volumétrico de 100 ml juntamente com 0,2 moles de ácido tricloroacético (ATA) e em seguida o volume foi completado até 100 ml com água deionizada e bidestilada.

Também foram preparadas soluções estoques para meio aquoso sem ácido tricloroacético de óxido e nitrato de tório usando procedimentos semelhantes aos anteriores.

As soluções estoques de surfactantes foram cuidadosamente elaborados utilizando-se como recipientes balões volumétricos de 10 ml.

### 3.3 - TÉCNICA UTILIZADA NA SEPARAÇÃO PARA $\text{ThO}_2$ E $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Colocou-se em funil de separação 10 ml de solução aquosa de  $\text{ThO}_2$  (ou de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ). Esta foi extraída com alíquotas equivalentes de solvente orgânico (Fig. 6). A este sistema, repetido a cada separação, foram adicionadas quantidades crescentes de surfactantes. Após agitação do sistema, eram retiradas três amostras de 1 ml cada uma, da fase orgânica e da fase aquosa, as quais eram colocadas em cadinhos de vidro

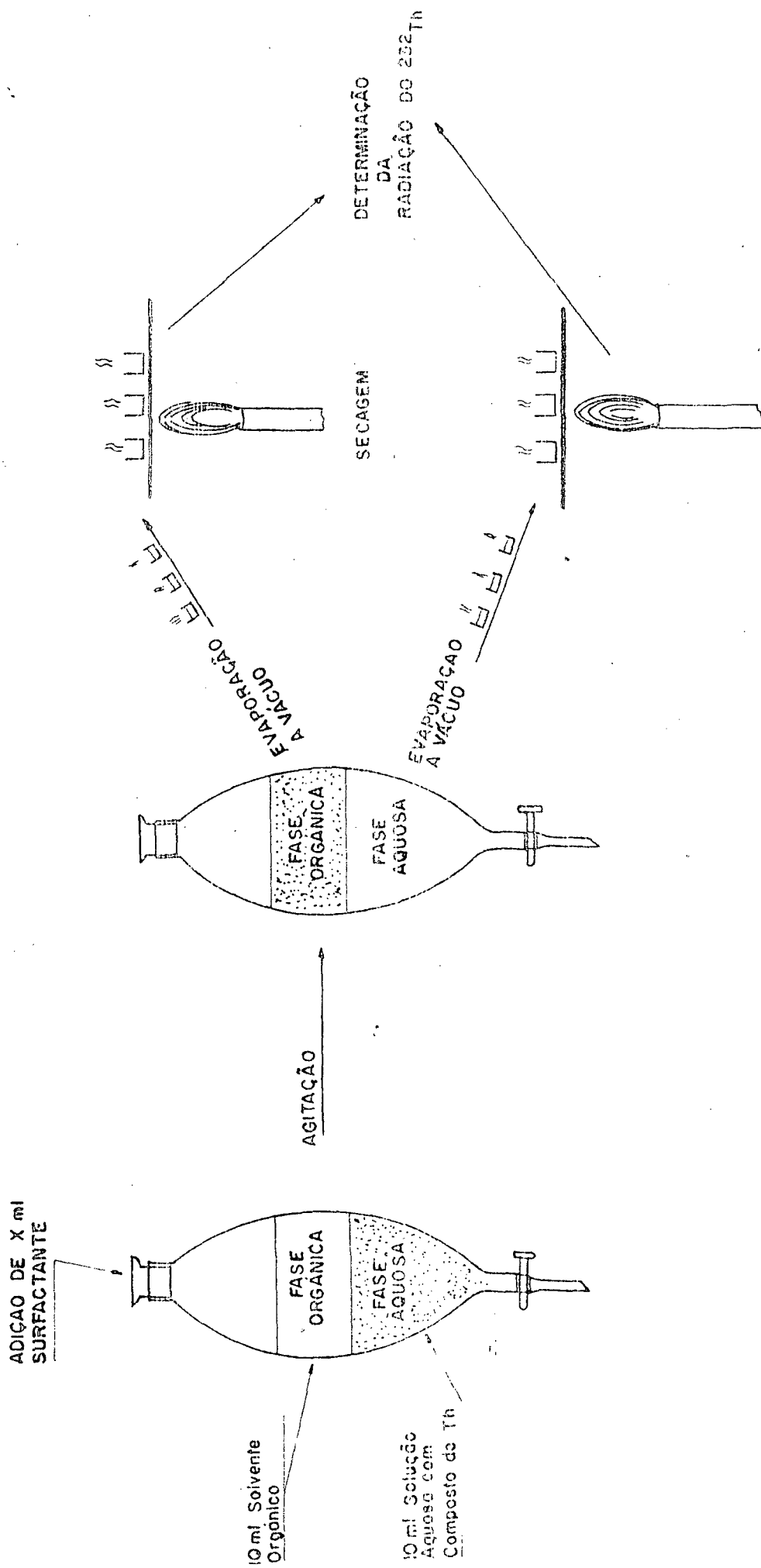


FIGURA 6 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SEPARACAO DO TÓRIO.

pirex. Secadas inicialmente em um sistema de chapa aquecedora e vácuo, as amostras eram depois aquecidas severamente em bico de Bunsen para eliminação total da umidade remanescente.

Totalmente isentas de umidade e materiais voláteis, as amostras foram uma a uma levada a um contador de emissões alfa (Picker Model 5810 Counter), sendo observada a contagem por 10 minutos. Levando-se em conta as emissões ambientais as quais eram medidas durante cada experiência, foram obtidos os valores que aparecem nas Tabelas que são apresentadas no presente trabalho, calculado pela média das contagens das três amostras de cada fase, corrigidos para o meio ambiente.

### 3.4 - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

Com os valores obtidos na contagem foi possível calcular o coeficiente de partição (ou distribuição) dos compostos de tório nas respectivas fases. Para tal foi utilizada a seguinte equação:

$$D_{Th} = \frac{\text{Contagem na fase orgânica}}{\text{Contagem na fase aquosa}} \quad (IV)$$

### 3.5 - DETERMINAÇÃO DOS ESPECTROS DE VÁRIOS SURFACTANTES NA FASE AQUOSA E FASE ORGÂNICA.

Para observar se acontecia a formação de complexos entre os agentes tenso-ativos e os compostos de tório, foram determinados espectros na região ultravioleta (180 a 300 nm),

usando um espectrofotômetro Varian 634. Primeiramente, foram obtidos espectros de vários surfactantes em água pura e n-octanol puro. Subsequentemente, foram medidos os espectros de soluções aquosas contendo compostos de tório e da fase orgânica após a extração.

As concentrações de surfactante nas várias amostras foram da ordem de  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-5}$  M.

## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 - RESULTADOS GERAIS

Foram feitas extrações de óxido e nitrato de tório de uma fase aquosa para fases orgânicas distintas (clorofórmio, n-butanol e n-octanol), em meio ácido (ácido nítrico e ácido tricloroacético), em presença ou não de surfactantes.

Também foram determinados espectros de soluções contendo compostos de tório e surfactantes nas fases aquosa e orgânica com o propósito de obter informações sobre o mecanismo de separação. Os resultados experimentais estão apresentados nas seguintes duas seções, tratando do óxido e nitrato de tório, respectivamente. Todas as contagens são corrigidas considerando o ambiente. Na maioria dos casos a atividade do ambiente foi de 30 contagens por minuto. Para os casos experimentais nos quais a atividade do tório foi relativamente baixa, os valores determinados para  $D_{Th}$  tem significado somente indicativo. Por outro lado, para os casos de atividade alta nas amostras, os valores experimentais  $D_{Th}$  são estatisticamente válidos.

4.2 - RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DO ÓXIDO DE TÓRIO ( $ThO_2$ )

A Tabela III mostra a tentativa de extração de tório de uma solução aquosa de  $ThO_2$  e ácido nítrico usando clorofórmio como solvente orgânico extrator. Os resultados apresentados são de experimentos feitos sem e com o uso de surfactantes (PCCl e CTAB), sendo algumas contagens de emissões repetidas dois e três dias após a primeira.

Como pode ser visto, tanto na presença de PCCl e CTAB, quanto na ausência de surfactantes, os coeficientes de

distribuição são relativamente baixos para as condições experimentais usando  $\text{HNO}_3$  e clorofórmio, indicando que os dois reagentes não são apropriados.

TABELA III - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO  $\text{HNO}_3$  USANDO CLOROFÓRMIO COMO SOLVENTE ORGÂNICO EXTRATOR (CONTAGEM CORRIGIDA).

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
Sem	6	1005	0,6	100,5	0,0059
Após 3 dias	44	958	4,4	95,8	0,041
0,1M PCCl	0	726	0,0	72,6	0
Após 2 dias	0	403	0,0	40,3	0
CTAB 1 M	58	445	5,8	44,5	0,13

A primeira tentativa sistemática para a separação de óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ) de uma solução aquosa contendo  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  e usando-se n-octanol como solvente orgânico extrator, utiliza vários surfactantes a concentração de 0,01% em peso. As condições experimentais e os surfactantes escolhidos, foram baseadas em resultados anteriores já descritos<sup>(10)</sup>. A Tabela IV mostra alguns resultados representativos. Os surfactantes OFPBA, Brij-35, Triton X-100, PCCl, CPCl e DPN têm um efeito coadjuvante de aumentar a solubilização do tório no n-octanol. Os coeficientes de distribuição obtidos para CPCl, Triton X-100 e PCCl concordam com os resultados já obtidos dentro dos erros e condições experimentais.



TABELA IV - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO 2 M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E VÁRIOS SURFACTANTES A 0,01 % POR PESO (CONTAGEM CORRIGIDA).

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
Sem	123	111	12,3	11,1	1,1
OFPBA	263	86	26,3	8,6	3,1
BRIJ-35	345	211	34,5	21,1	1,6
TRITON X-100	304	200	30,4	20,0	1,5
PCC1	1189	258	118,9	25,8	4,6
CPC1	638	224	63,8	22,4	2,8
SDSuc	107	484	10,7	48,4	0,22
DPN	279	240	27,9	24,0	1,77

As Tabelas V e VI resumem os coeficientes de distribuição, obtidos para a separação de tório de solução aquosa de  $\text{ThO}_2$  com 15% por peso ( 1 M ) de ácido tricloroacético - ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ), usando n-butanol e n-octanol como solventes orgânicos extratores e CTAB como surfactante. Os resultados obtidos mostram valores muito baixos para n-butanol ( $D_{\text{Th}} < 1$ ) e valores relativamente altos para n-octanol ( $1 < D_{\text{Th}} < 100$ ) indicando que o n-butanol não é um solvente adequado.

TABELA V - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO 1 M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CTAB COMO SURFACTANTE (CONTAGEM CORRIGIDA).

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$1 \times 10^{-5}$	52	35	5,2	3,5	1,49
$5 \times 10^{-5}$	235	32	23,5	3,2	7,34
$1 \times 10^{-4}$	247	3	24,7	0,3	82,33
$5 \times 10^{-4}$	315	8	31,5	0,8	39,38
$1 \times 10^{-3}$	116	30	11,6	3,0	3,87
$5 \times 10^{-3}$	157	54	15,7	5,4	2,91
$1 \times 10^{-2}$	311	34	31,1	3,4	9,15
$5 \times 10^{-2}$	303	51	30,3	5,1	5,94
$1 \times 10^{-1}$	486	24	48,6	2,4	20,25

TABELA VI - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO 1 M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-BUTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CTAB COMO SURFACTANTE (CONTAGEM CORRIGIDA).

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$1 \times 10^{-5}$	297	410	29,7	41,0	0,72
$5 \times 10^{-5}$	164	264	16,4	26,4	0,62
$1 \times 10^{-4}$	154	495	15,4	49,5	0,31
$5 \times 10^{-4}$	211	566	21,1	56,6	0,37
$1 \times 10^{-3}$	398	852	39,8	85,2	0,47
$5 \times 10^{-3}$	268	365	26,8	36,5	0,73
$1 \times 10^{-2}$	320	499	32,0	49,9	0,64
$5 \times 10^{-2}$	408	749	40,8	74,9	0,55

O uso de Triton X-100 indica que a variação do  $D_{Th}$  é muito pequena (1,10 a 1,61) para concentrações de surfactantes entre  $10^{-2}$  e  $10^{-6}\%$  por peso (Tabela VII). O mesmo acontece com Brij-35. O valor do coeficiente de distribuição varia entre 0,68 e 1,90 para concentrações de surfactantes entre  $10^{-1}$  a  $10^{-5}\%$  por peso (Tabela VIII).

TABELA VII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $ThO_2$  CONTENDO 2 M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E TRITON X-100 COMO SURFACTANTE. (CONTAGEM CORRIGIDA).

TRITON X-100 (% peso)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{Th}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-2}$	579	521	57,9	52,1	1,10
$10^{-3}$	257	228	25,7	22,8	1,13
$10^{-4}$	244	183	24,4	18,3	1,33
$10^{-5}$	66	41	6,6	4,1	1,61
$10^{-6}$	1159	944	115,9	94,4	1,23

A Tabela IX resume os resultados experimentais obtidos para separação de tório de uma solução aquosa de  $ThO_2$  e ácido tricloroacético ( $Cl_3CCOOH$ ), usando o surfactante didodecil fosfonamida (DPN). Como pode ser visto a concentrações de DPN abaixo de  $10^{-3}\%$  por peso, o coeficiente de distribuição é muito grande, indicando que estas condições experimentais são excelentes para extração de  $ThO_2$ . É interessante salientar que de todos os surfactantes acima mencionados somente o DPN e o SDSuc contém duas cadeias hidrofóbicas.

TABELA VIII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO 2M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E BRIJ-35 COMO SURFACTANTE. (CONTAGEM CORRIGIDA).

BRIJ-35	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-1}$	95	50	9,5	5,0	1,90
$10^{-2}$	130	113	13,0	11,3	1,15
$10^{-3}$	192	160	19,2	16,0	1,20
$10^{-4}$	804	671	80,4	67,1	1,20
$10^{-5}$	427	650	42,7	65,0	0,68

TABELA IX - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{ThO}_2$  CONTENDO 2M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E DPN COMO SURFACTANTE. (CONTAGEM CORRIGIDA).

DPN % PESO	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-2}$	279	240	27,9	24,0	1,77
$10^{-3}$	140	10	14,0	1,0	14,0
$10^{-4}$	169	10	16,9	1,0	16,9
$10^{-5}$	178	10	17,8	1,0	17,8
$10^{-6}$	279	10	27,9	1,0	27,9

A Figura 7 representa o espectro de absorção para o surfactante cloreto de palmitilcarnitina em água pura, em n-oc-tanol, em soluções aquosas de  $\text{ThO}_2$  e ácido tricloroacético ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ) e na fase orgânica contendo compostos de tório. Podemos observar um deslocamento do espectro para o cloreto de palmitilcarnitina (PCCl) com relação ao mesmo em água. A Figura 8 mostra o espectro de absorção para o cloreto de cetilpiridínio nas quatro condições acima mencionadas e a Figura 9 ilustra os espectros obtidos para didodecyl fosfonamida. No caso dos dois últimos surfactantes, ou seja, CPCl e DPN, os deslocamentos observados são muito mais pronunciados. Em analogia com outro sistema de surfactante já estudado, através de uma análise detalhada dos espectros e da dependência de separação do  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  <sup>(10)</sup>, chegou-se a conclusão que os dois surfactantes acima mencionados e o ânion tricloroacetato, formam um complexo com o tório. Acredita-se que estes complexos têm um número de coordenação 6 e são incorporados nas micelas que subsequentemente solubilizam-se na fase orgânica do n-oc-tanol <sup>(10)</sup>.

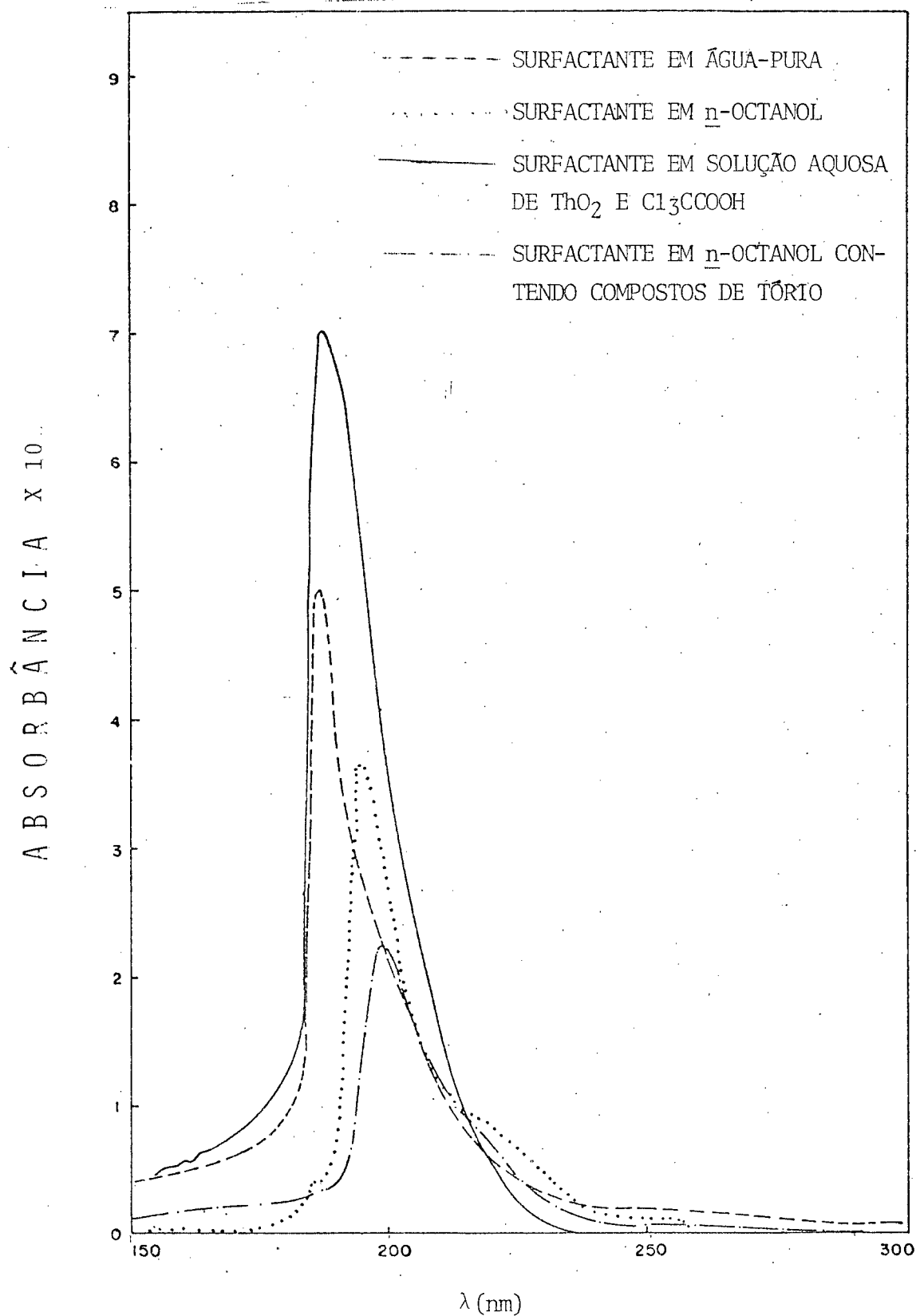


FIGURA 7 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O CLORETO DE PALMITIL-CARNITINA.

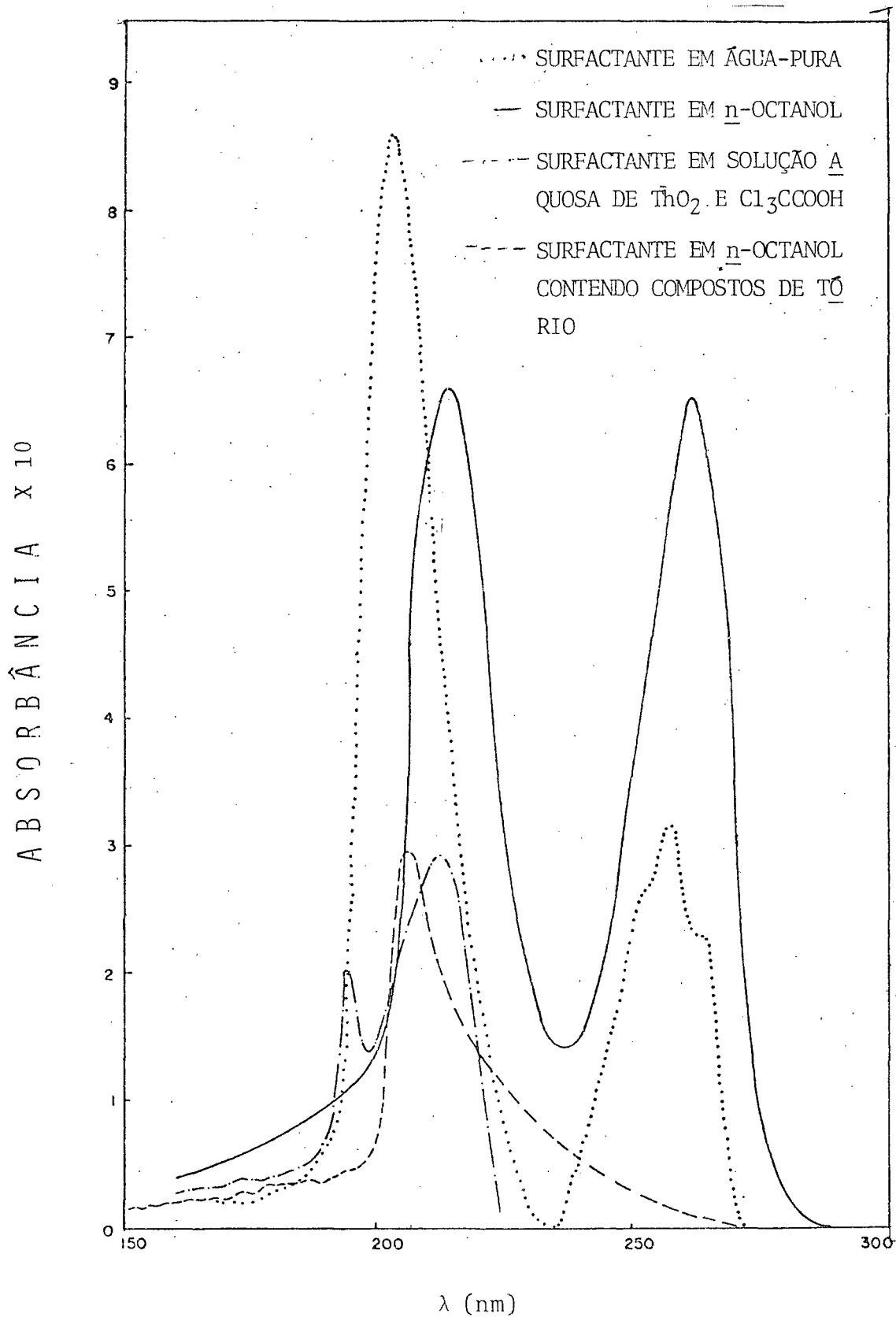


FIGURA 8 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O CLORETO DE CETIL-PIRIDÍNIO.

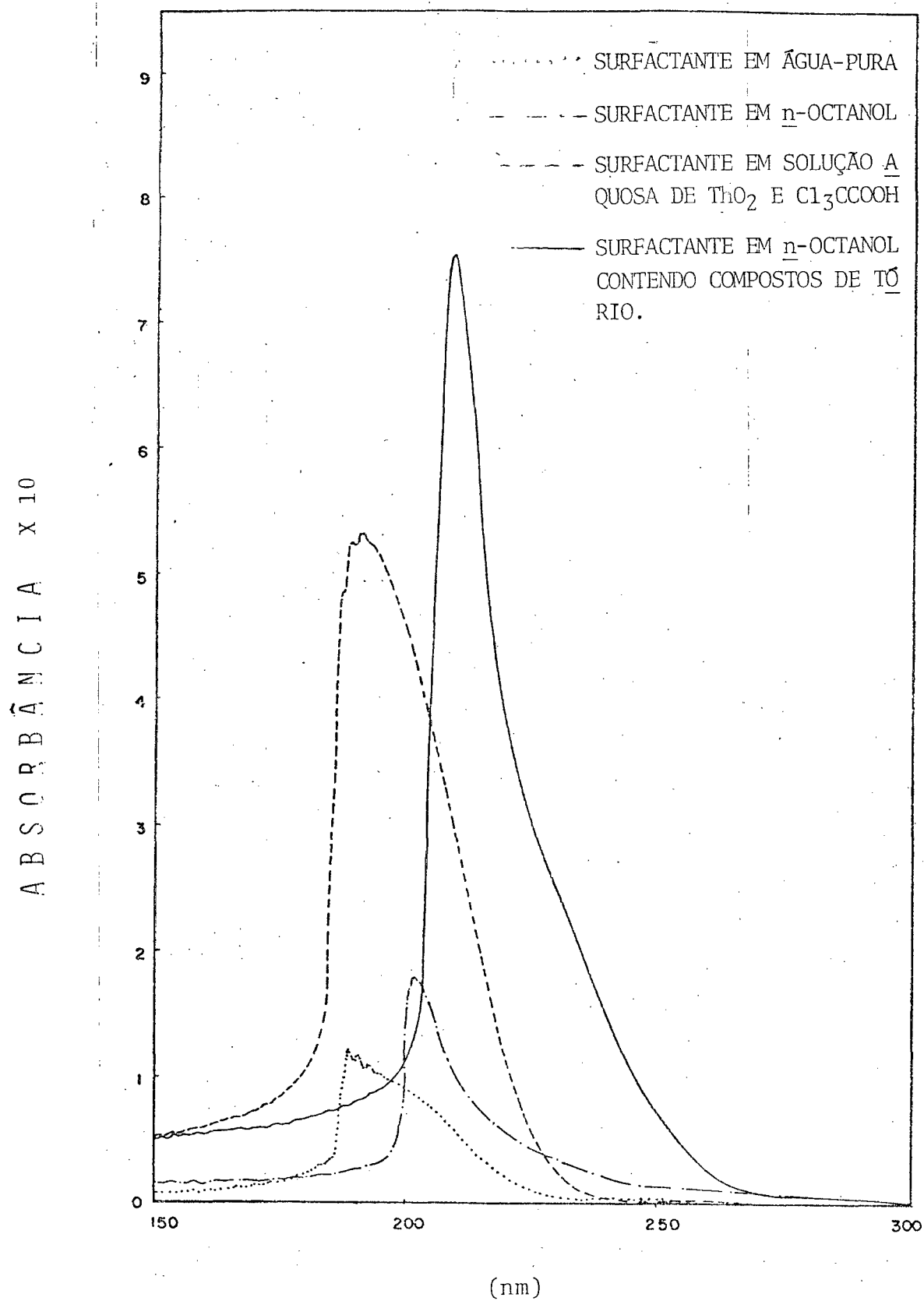
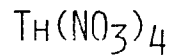


FIGURA 9 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O DIDODECIL FOSFONA  
MIDA (DPN).



#### 4,3 - RESULTADOS PARA EXTRAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO



As experiências de extração com nitrato de tório foram efetuadas usando n-butanol e n-octanol como solventes extratores. Além disso, as vezes usava-se também agentes de complexação e/ou vários surfactantes. O nitrato de tório, que é altamente solúvel em água, foi às vezes dissolvido na presença e às vezes na ausência de ácido tricloroacético.

Os resultados experimentais serão apresentados em duas partes usando como critério o solvente extrator.

##### 4,3.1 - SEPARAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO USANDO n-BUTANOL COMO SOLVENTE EXTRATOR.

A Tabela X resume os resultados experimentais obtidos para separação de tório contendo uma solução aquosa de nitrato de tório e 15% em peso (1 M) de ácido tricloroacético, usando várias concentrações de CTAB. Como pode ser observado o coeficiente de distribuição de tório entre a fase orgânica e a fase aquosa, é de aproximadamente 0,2 ; indicando que o sistema permite um certo grau de separação de tório entre as duas fases.

A agregação do agente complexante metilisobutilcetona, nas mesmas condições descritas acima, não influi de forma significativa nos coeficientes de distribuição (Tabela XI).

TABELA X - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% ( 1 M ) DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-BUTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CTAB COMO SURFACTANTE (CONTAGEM CORRIGIDA).

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
0	47	262	4,7	26,2	0,179
$5 \times 10^{-6}$	89	329	8,9	32,9	0,271
$1 \times 10^{-5}$	42	295	4,2	29,5	0,142
$5 \times 10^{-5}$	48	315	4,8	31,5	0,152
$5 \times 10^{-4}$	65	331	6,5	33,1	0,196
$1 \times 10^{-3}$	48	561	4,8	56,1	0,086
$5 \times 10^{-3}$	24	106	2,4	10,6	0,226
$5 \times 10^{-2}$	30	201	3,0	20,1	0,150
$1 \times 10^{-1}$	19	292	1,9	29,2	0,065

TABELA XI - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% ( 1 M ) DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-BUTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO, CTAB COMO SURFACTANTE E 1 ml DE METILISOBUTILCETONA COMO AGENTE COMPLEXANTE (CONTAGEM CORRIGIDA).

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$5 \times 10^{-6}$	5	780	0,5	78,0	0,006
$5 \times 10^{-5}$	21	619	2,1	61,9	0,033
$5 \times 10^{-4}$	87	768	8,7	76,8	0,113
$5 \times 10^{-3}$	110	544	11,0	54,4	0,202
$5 \times 10^{-2}$	104	559	10,4	55,9	0,186

Outro composto utilizado, numa tentativa de separação, foi a carnitina, a qual não é um surfactante, senão, um agente de complexação relativamente bom. A carnitina é de interesse particular em sistemas biológicos, onde é considerada uma quase vitamina e tem função importante nas transferências de ácidos graxos através da membrana mitocondrial (57,58). Os resultados resumidos na Tabela XII, mostram que a carnitina é, também, relativamente eficiente para extração de tório com n-butanol.

TABELA XII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% ( 1 M ) DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-BUTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CARNITINA.

CARNITINA % peso	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-3}$	75	1160	7,5	116,0	0,064
$10^{-2}$	51	1036	5,1	103,6	0,049
$10^{-1}$	86	833	8,6	83,3	0,103
1	129	749	12,9	74,9	0,172
2	109	607	10,9	60,7	0,180
3	68	922	6,8	92,2	0,073
4	38	685	3,8	68,5	0,055

#### 4.3.2 - SEPARAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE EXTRATOR.

A Tabela XIII resume os resultados obtidos para a separação de tório de uma solução aquosa contendo ácido tricloroacético ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ) e usando n-octanol e carnitina. Apesar da grande dispersão nos resultados obtidos para  $D_{\text{Th}}$ , pode-se concluir que o uso da carnitina leva a uma separação mais eficiente com n-octanol, que com n-butanol.

TABELA XIII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CARNITINA.

CARNITINA %peso	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-3}$	10	385	1,0	38,5	0,026
$10^{-2}$	23	503	2,3	50,3	0,045
$10^{-1}$	10	345	1,0	34,5	0,029
1	20	354	2,0	35,4	0,056
2	10	257	1,0	25,7	0,039
3	53	879	5,3	87,9	0,060
4	59	560	5,9	56,0	0,105

A Tabelas XIV e XV incluem os resultados experimentais obtidos com vários surfactantes na presença e na ausência de ácido tricloroacético ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ), respectivamente. Em geral, pode-se concluir que o coeficiente de distribuição, é significativamente maior na presença de ácido tricloroacético.

TABELA XIV - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  (SEM ÁCIDO) USANDO  $n$ -OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E VÁRIOS SURFACTANTES, A 0,01% EM PESO.

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
Sem	19	1159	1,9	115,9	0,016
OFBPA	1	1041	0,1	104,1	0,001
BRIJ-35	0	761	0,0	76,1	0
TRITON X-100	1	962	0,1	96,2	0,001
PCC1	48	844	4,8	84,4	0,057
CPC1	0	699	0,0	69,9	0

TABELA XV - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 2M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO  $n$ -OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E VÁRIOS SURFACTANTES A 0,01% EM PESO.

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
Sem	20	1342	2,0	134,2	0,014
OFBPA	9	1125	0,9	112,5	0,008
BRIJ-35	243	509	24,3	50,9	0,48
TRITON X-100	217	153	21,7	15,3	0,42
PCC1	11	104	1,1	10,4	0,11
CPC1	0	362	0,0	36,2	0,0
SDSuc	0	362	0,0	36,2	0,0
DPN	0	302	0,0	30,2	0,0

Por exemplo, para Triton X-100,  $D_{Th}$  na ausência de  $Cl_3CCOOH$  é 0,42. Como já foi demonstrado <sup>(10)</sup>, o ácido tricloroacético, forma complexos com vários surfactantes e compostos de tório.

Os resultados obtidos com o surfactante didodecil fosfonamida, para a separação de tório de uma solução aquosa de  $Th(NO_3)_4$ , com e sem ácido tricloroacético, estão resumidos nas Tabelas XVI e XVII. A conclusão óbvia é que nestes casos não existe nenhuma extração na fase orgânica. É importante salientar que, para os casos de óxidos de tório ( $ThO_2$ ), este surfactante foi altamente eficiente.

TABELA XVI - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $Th(NO_3)_4$  CONTENDO 2M DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-ÓCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E DPN COMO SURFACTANTE.

DPN %peso	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{Th}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-2}$	0	306	0,0	30,6	0,0
$10^{-3}$	0	324	0,0	32,4	0,0
$10^{-4}$	0	508	0,0	50,8	0,0
$10^{-5}$	0	290	0,0	29,0	0,0
$10^{-6}$	0	302	0,0	30,2	0,0

TABELA XVII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  SEM ÁCIDO, USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E DPN COMO SURFACTANTE (CONTAGEM CORRIGIDA).

DPN %peso	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$10^{-2}$	0	288	0,0	28,8	0,0
$10^{-3}$	0	302	0,0	30,2	0,0
$10^{-4}$	0	813	0,0	81,3	0,0
$10^{-5}$	0	362	0,0	36,2	0,0
$10^{-6}$	0	348	0,0	34,8	0,0

O uso do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com ácido tricloroacético na presença e na ausência do agente complexante metilisobutilcetona, levou aos resultados apresentados nas Tabelas XVIII e XIX. Pode ser visto que, na presença de metilisobutilcetona, a eficiência de extração é nula. Por outro lado, na ausência do agente complexante metilisobutilcetona, o coeficiente de distribuição do tório atinge valores razoáveis para concentrações baixas de CTAB.

A Figura 10 ilustra o espectro de absorção para ácido tricloroacético em água pura, em n-octanol puro e soluções de nitrato de tório em água, e n-octanol. Como pode ser visto, o espectro do  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  é praticamente idêntico e tem o mesmo  $\lambda_{\text{max}}$ . Por outro lado, a adição de nitrato causa um deslocamento significativo do  $\lambda_{\text{max}}$ , tanto em água como em n-octanol. Isto sugere a formação de um complexo entre o tório e o ácido tricloroacético.

TABELA XVIII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% ( 1 M ) DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO, CTAB COMO SURFACTANTE E COM ADIÇÃO DE 1 ml DE METILISOBUTILCETONA COMO AGENTE COMPLEXANTE.

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
$5 \times 10^{-6}$	0	268	0,0	26,8	0,0
$5 \times 10^{-5}$	0	278	0,0	27,8	0,0
$5 \times 10^{-4}$	0	248	0,0	24,8	0,0
$5 \times 10^{-3}$	0	294	0,0	29,4	0,0
$5 \times 10^{-2}$	0	253	0,0	25,3	0,0
$5 \times 10^{-1}$	0	210	0,0	21,0	0,0

TABELA XIX - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  CONTENDO 15% ( 1 M ) DE ÁCIDO TRICLOROACÉTICO USANDO n-OCTANOL COMO SOLVENTE ORGÂNICO E CTAB COMO SURFACTANTE.

CTAB (M)	CONTAGEM POR 10 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEF. DIST. $D_{\text{Th}}$
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
0	11	185	1,1	18,5	0,059
$1 \times 10^{-5}$	15	80	1,5	8,0	0,188
$1 \times 10^{-4}$	10	94	1,0	9,4	0,106
$1 \times 10^{-3}$	53	245	5,3	24,5	0,216
$5 \times 10^{-3}$	0	238	0,0	23,8	0
$1 \times 10^{-2}$	0	258	0,0	25,8	0
$5 \times 10^{-2}$	0	143	0,0	14,3	0
$1 \times 10^{-1}$	0	259	0,0	25,9	0



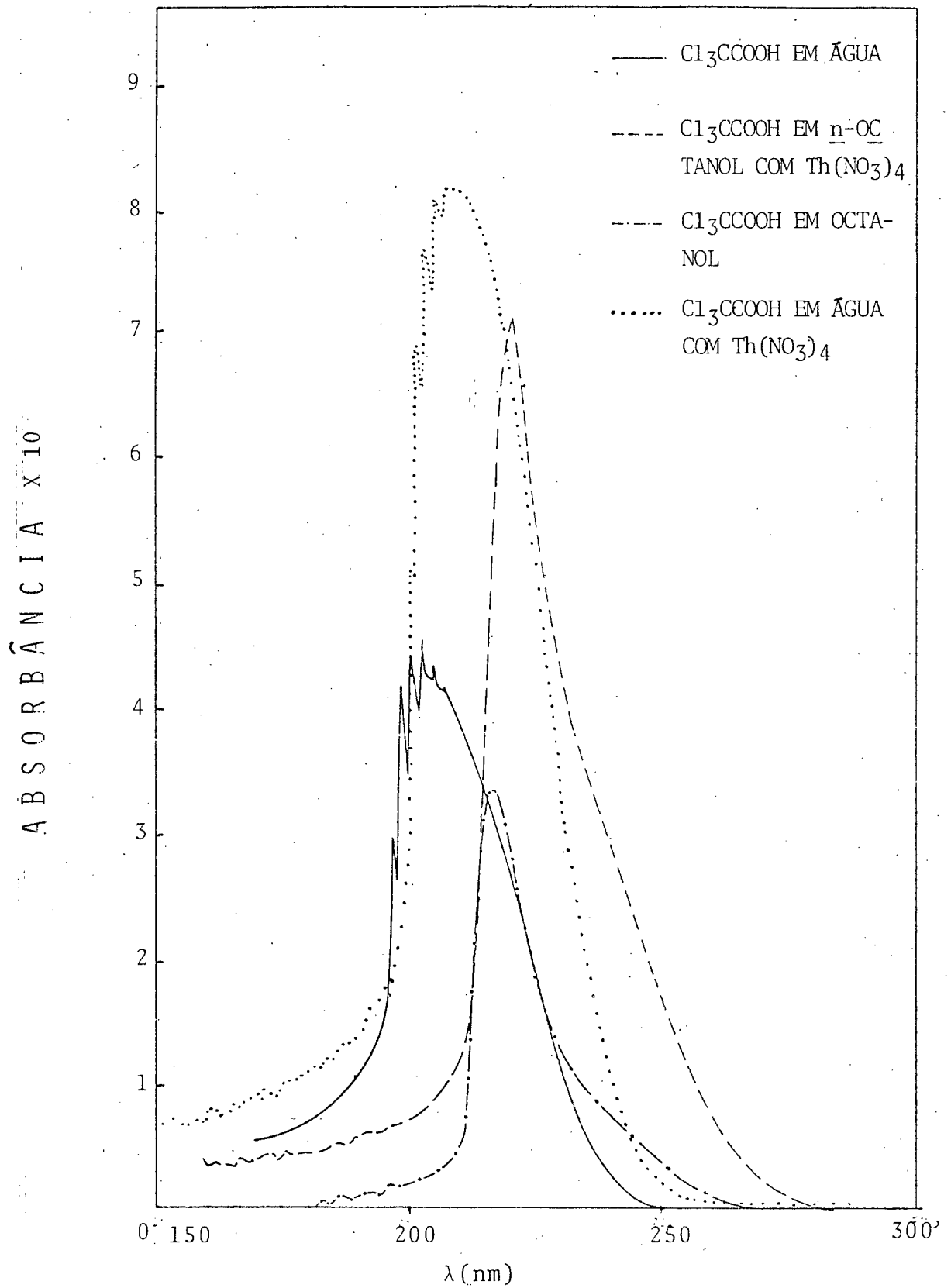


FIGURA 10 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  EM SOLUÇÃO ORGÂNICA E AQUOSA EM PRESENÇA DE  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

As Figuras de 11 a 15, mostram espectros de absorção para vários surfactantes usados em água, n-octanol puro, soluções aquosas de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  e  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ , e a fase orgânica contendo os compostos de tório extraído. Na maioria dos casos, as soluções usadas derivam de amostras experimentais diluídas aproximadamente de 10 a 100 vezes. Os surfactantes usados foram, respectivamente: octilfenoxietoxidibenzilamônio (OFPBA), Brij-35, Triton X-100, cloreto de palmitilcarnitina (PCCl) e cloreto de cetilpiridínio (CPCl). Todos os espectros contêm deslocamento óbvio e mudanças importantes nas bandas dos surfactantes. As variações nos espectros, em conjunto com os resultados de extração e trabalhos já feitos<sup>(10,59,60)</sup> indicam que os surfactantes acima mencionados formam complexos com nitrato de tório e ácido tricloroacético. Este complexo, provavelmente, inclui também moléculas de nitrato e água, além do surfactante e tricloroacetato. O número de coordenação do tório, no complexo, é 6. Este complexo é, primeiramente, incorporado na micela e, subsequentemente, transferido para fase orgânica<sup>(10)</sup>.

A Figura 16 ilustra o espectro de absorção para o surfactante didodecil fosfonamida, em água, em n-octanol, solução aquosa de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  e  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ , e na fase orgânica extraída. Como pode ser visto, o espectro do surfactante nas quatro condições, é praticamente o mesmo, indicando que nestes casos não há formação de complexos. Esta conclusão está de perfeito acordo com os dados incluídos na Tabela XVI, indicando uma ausência total de extração de tório nestas condições. É necessário salientar, que os espectros da Figura 16,

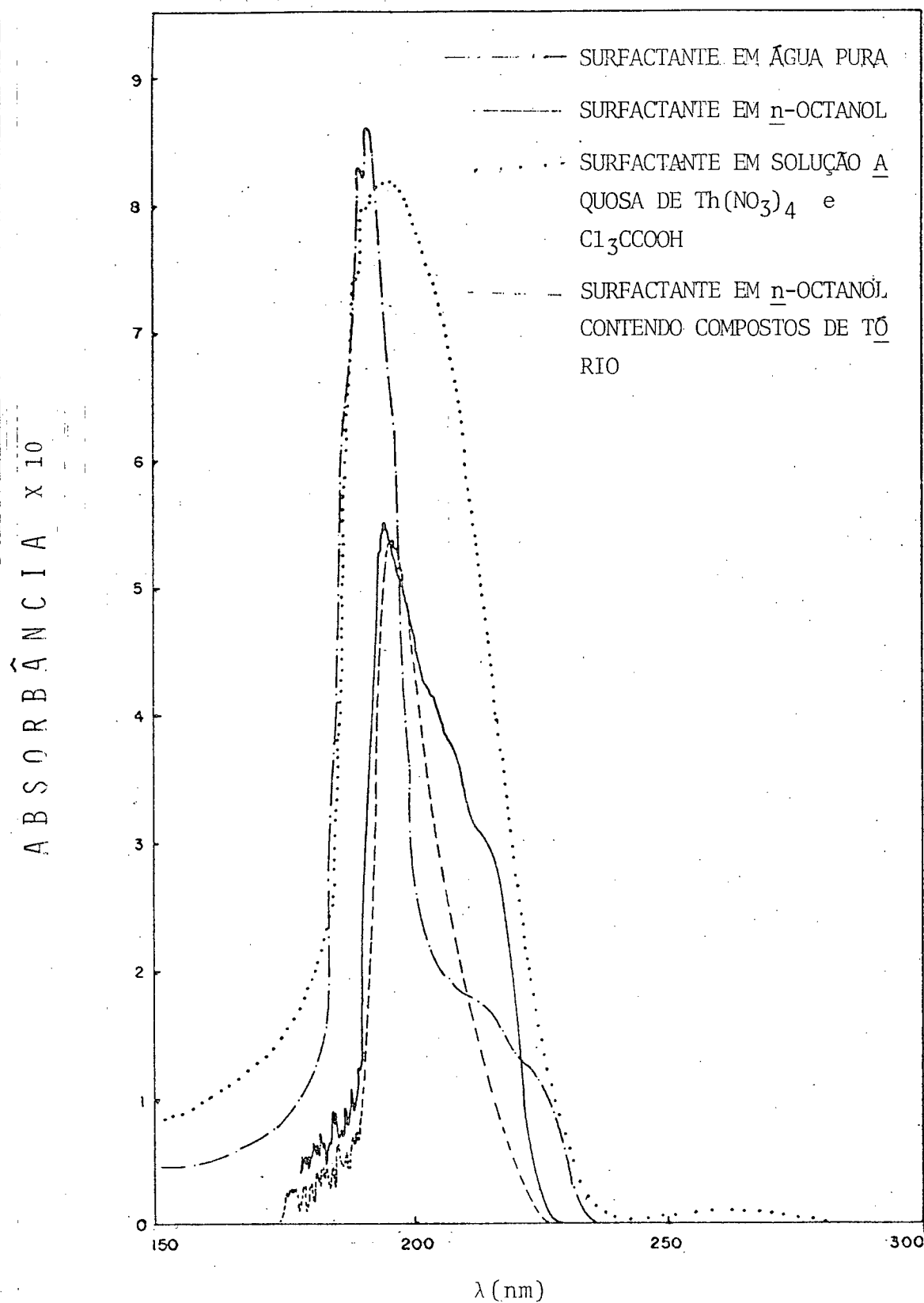


FIGURA 11 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O OCTILFENOXIE-TOXIDIMETILBENZILAMÔNIO (OPFBA).

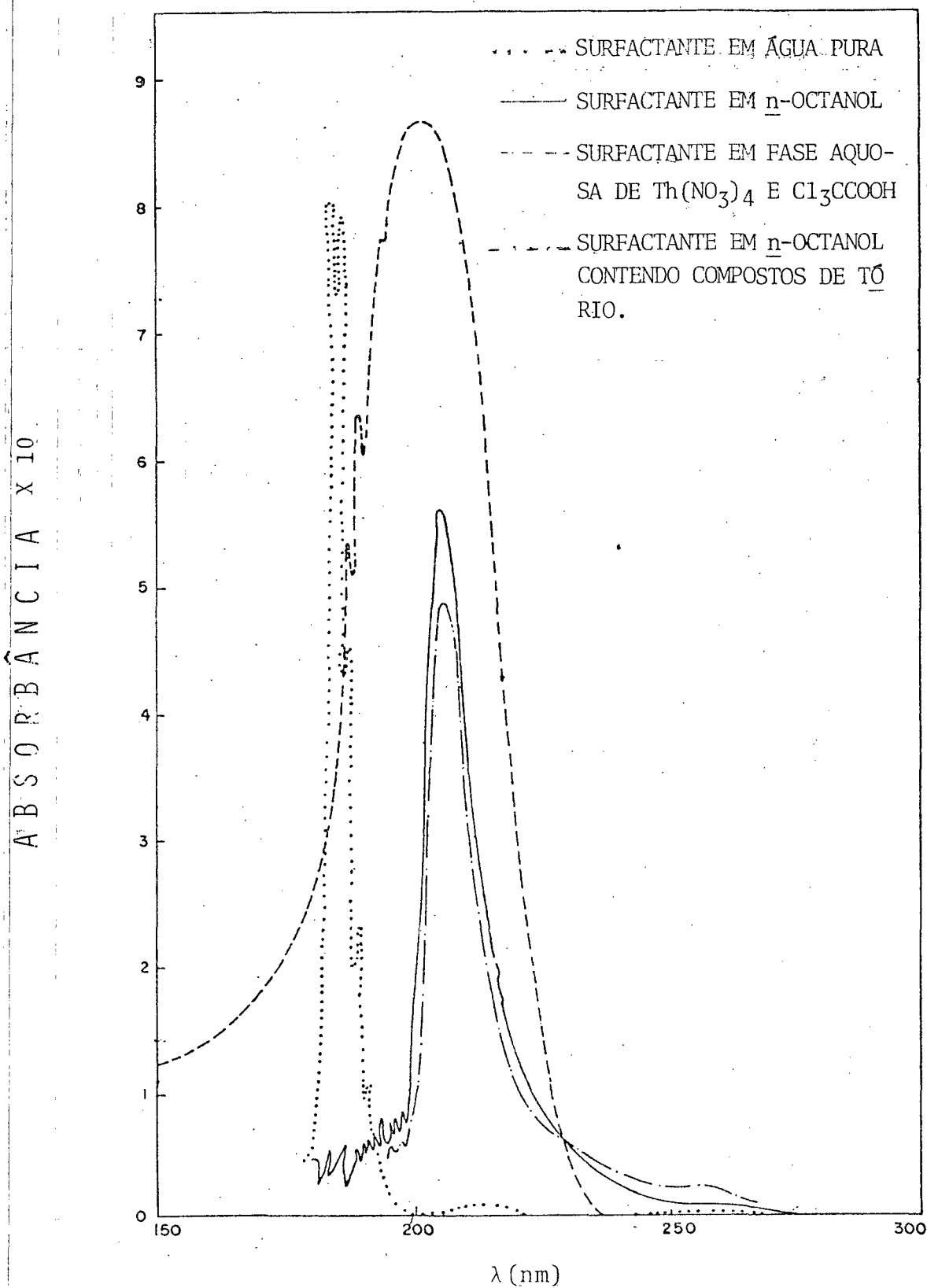


FIGURA 12 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O BRIJ-35.

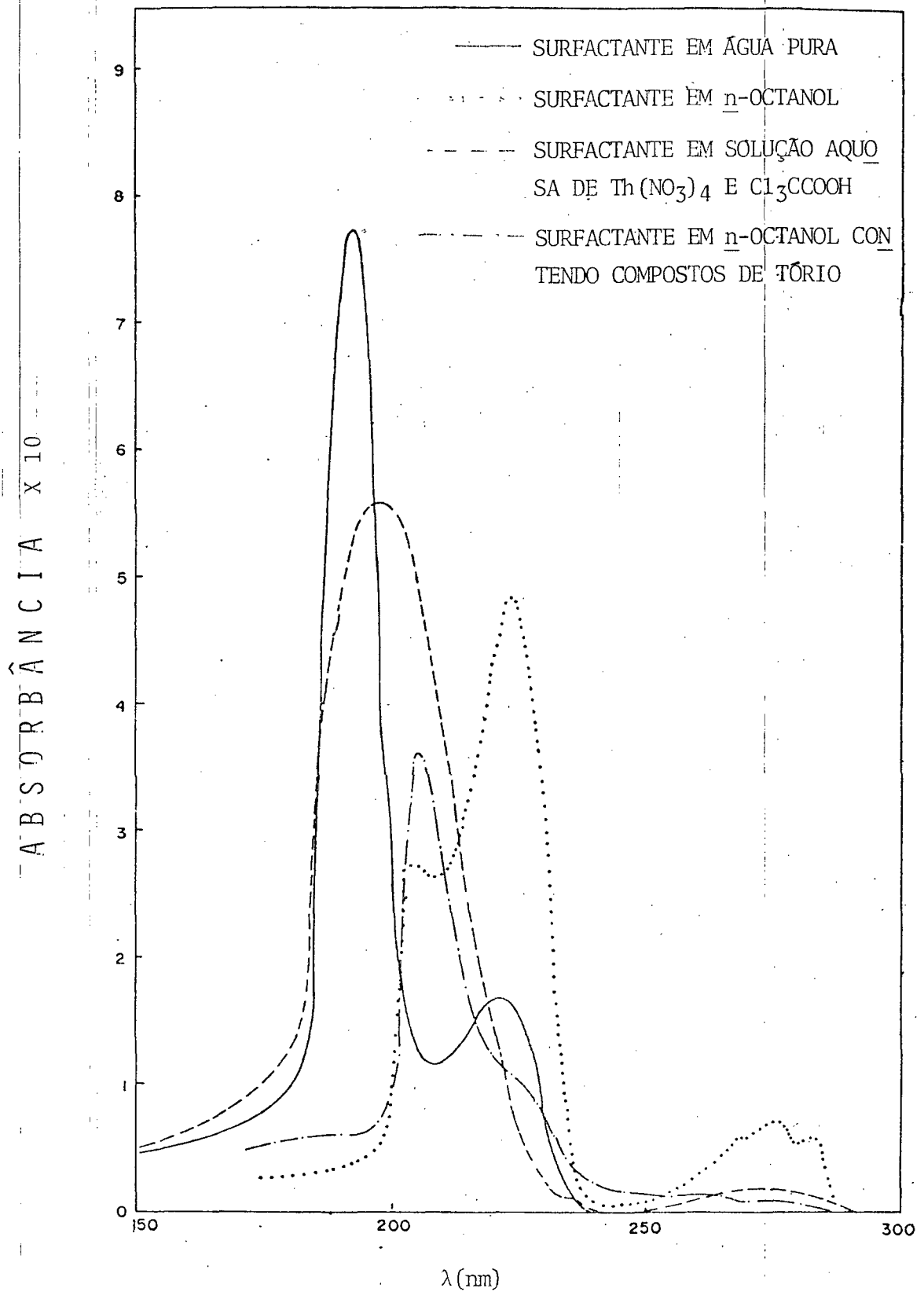


FIGURA 13 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O TRITON X-100.

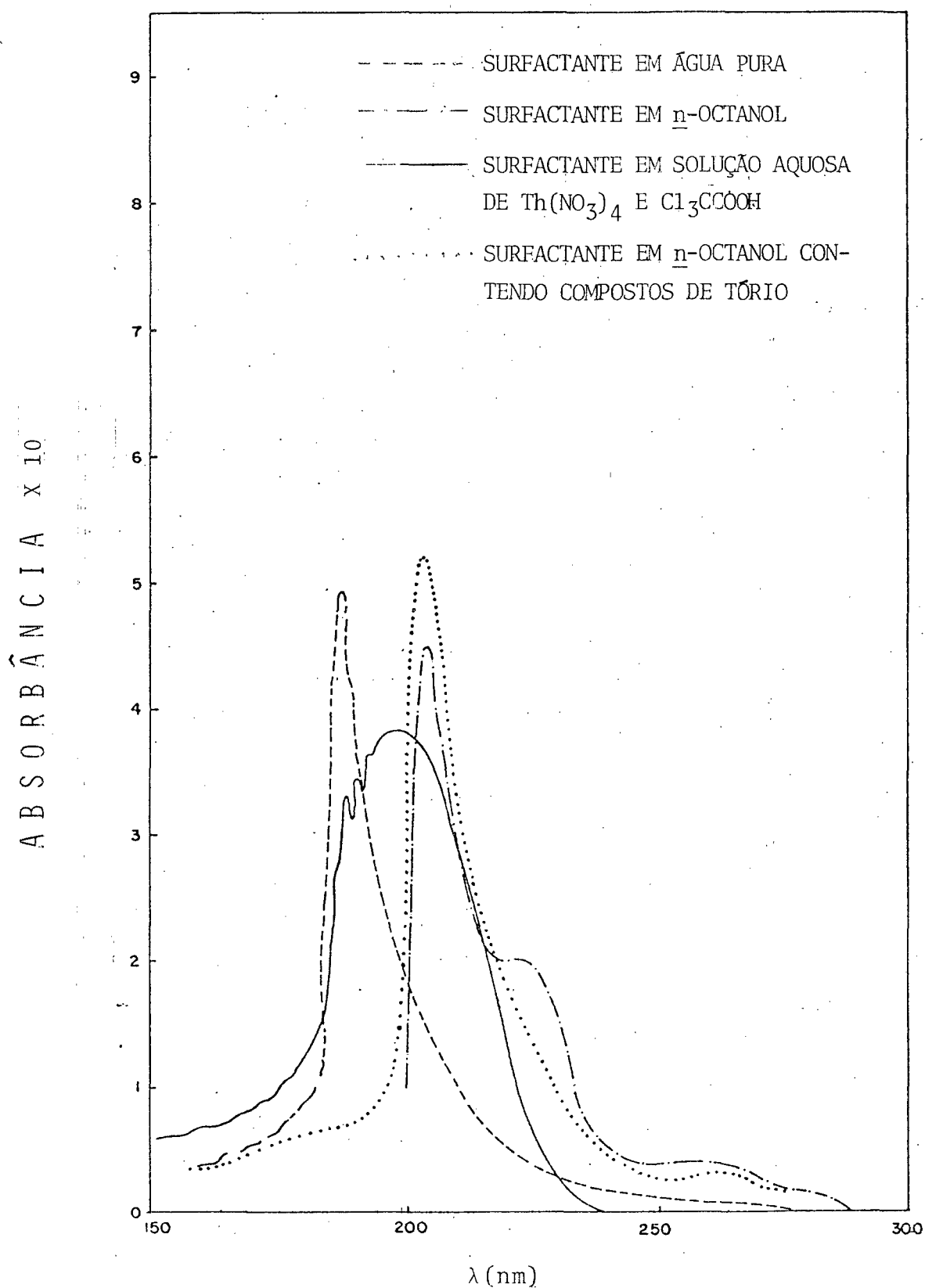


FIGURA 14 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O CLORETO DE PALMITILCARNITINA (PCCl).

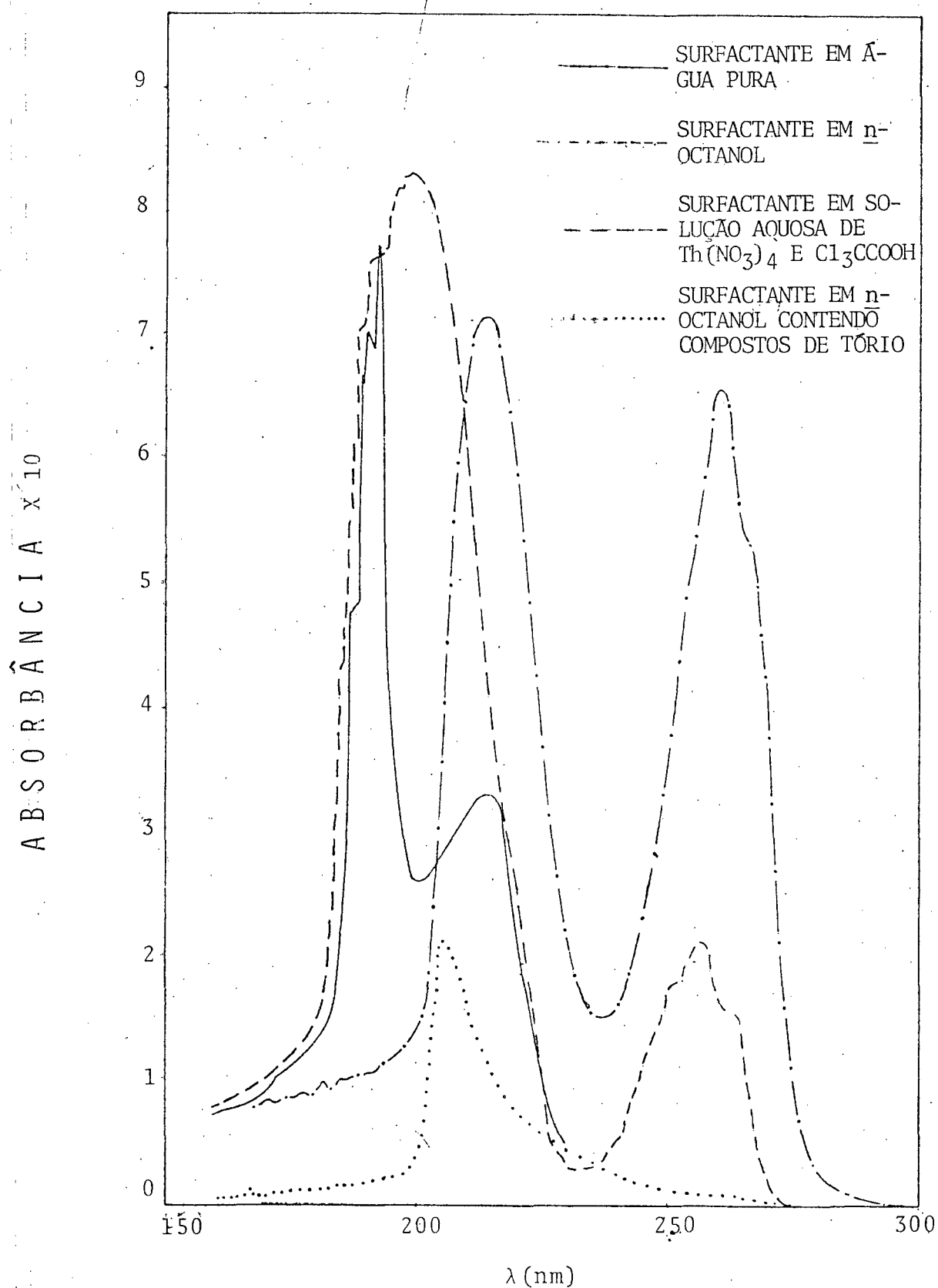


FIGURA 15 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA CLORETO DE CETILPIRIDINIO (CPCl).

aparecem diferentes daqueles obtidos para soluções respectivas, que contêm óxido de tório (Figura 9).



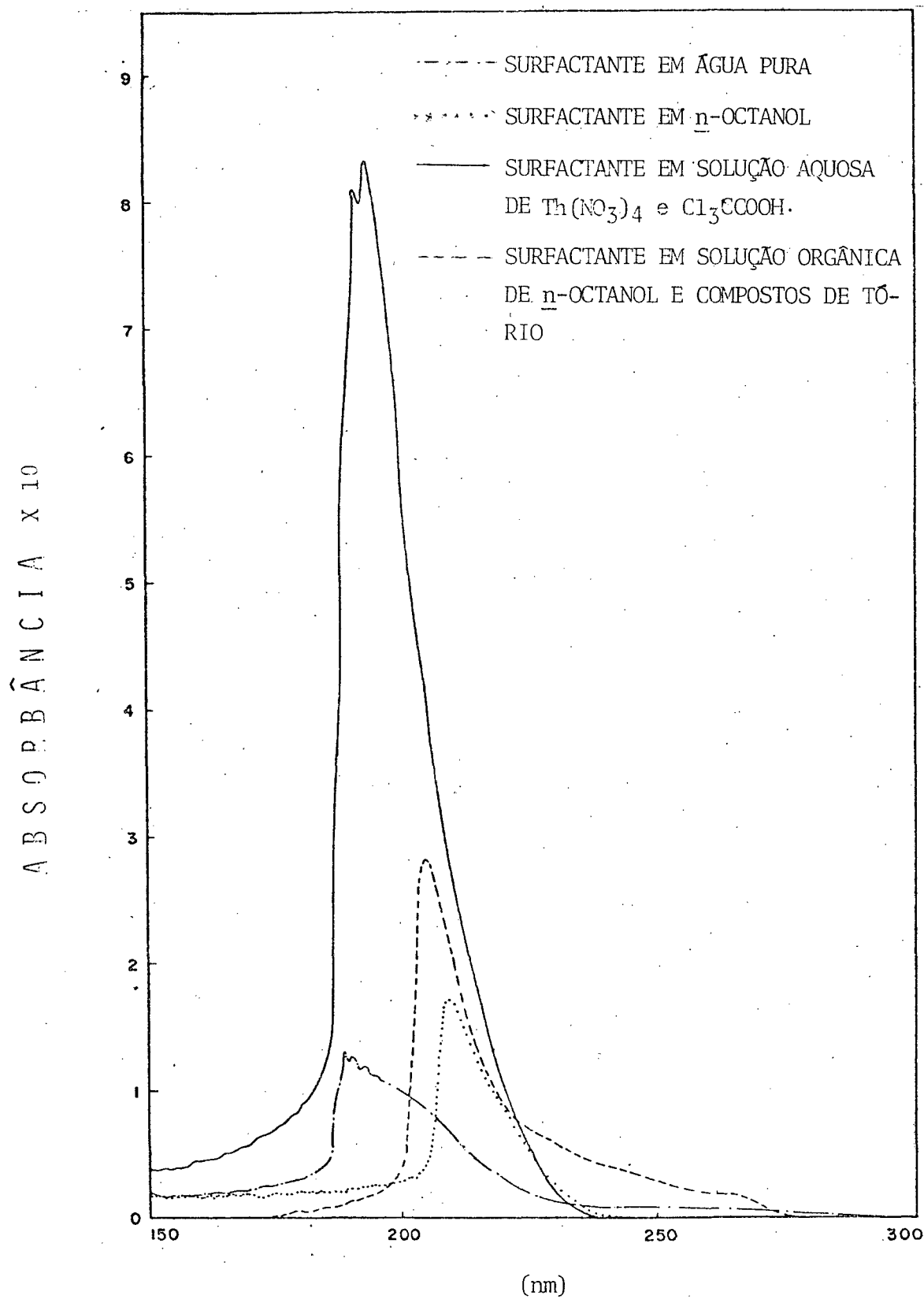


FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O DIDODECIL FOSFONAMIDA.

## CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo dar continuidade aos estudos de técnicas para a extração e separação de compostos de tório. Centrando a pesquisa na extração por solventes, empregou-se uma série de surfactantes ainda não utilizados para este propósito e procurou-se observar as suas influências no processo.

Teve-se a oportunidade de verificar uma série de resultados já conhecidos, tais como: a influência dos íons tricloroacetatos na formação de (complexos) tório, que se juntam a sistemas micelares que facilitam a sua transferência para o meio orgânico; a melhoria do processo extrativo quando se adicionam certos surfactantes já utilizados em trabalhos anteriores (octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, Triton X-100, etc.).

Pode-se verificar que a extração, utilizando a adição de surfactantes, surte melhor resultado quando se usa em soluções aquosas de óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ), ao invés de nitrato de tório  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Chegou-se a conclusão quanto aos melhores solventes; elegendo entre eles o n-octanol.

Dentre os surfactantes utilizados, os melhores resultados encontrados foram para o didodecil fosfonamida (DPN) na extração em meio aquoso de  $\text{ThO}_2$  e ácido tricloroacético -

(Cl<sub>3</sub>CCOOH). A extração mostrou-se mais eficiente quando se utilizou baixas concentrações de surfactante ( $< 10^{-2}\%$  em peso). Notou-se, no entanto, total ineficiência do DPN na tentativa de extração em soluções de nitrato de tório Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, encontrando-se coeficiente de distribuição zero ( $D_{Th} = 0$ ).

O presente trabalho pode ter continuidade, principalmente no que concerne a elucidação dos processos de formação dos complexos de tório que facilitam a separação; para isso devem ser estudados com mais profundidade aspectos espectroscópicos e outras propriedades químicas e físico-químicas que viabilizem o entendimento melhor da estrutura e estabilidade dos complexos.

## CAPÍTULO VI

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MACIEL, A.C.; CRUZ, P.R. Perfil Analítico do Tório e Terras Raras, M.M.E., DNPM, Rio de Janeiro, 1973.
- (2) BAGNALL, K.W. The Actinide Elements, Elsevier Publ., Co., London, 1972.
- (3) PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie Minerale, Vol. 38, Masson et Cie., Paris, 1956, p. 997.
- (4) WIRKNER, F.M. Determinação do Conteúdo Total de Nitrato em Soluções de Tório por Meio de Eletrodo Seletivo. Aplicação na Unidade Piloto de Purificação de Tório. Dissertação de Tese, IEA 124 - IEADT - 124, São Paulo, 1979.
- (5) IKUTA, A. Tecnologia de Purificação de Concentrados de Tório e sua Transformação em Produtos de Pureza Nuclear. Estudo do Sistema  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{TBP} - \text{Varsol}$ . Dissertação de Tese, IEA 035, 1977.
- (6) MARHOL, M.; CHENG, K.L. Some Chelating Ion-Exchange Resins Containing Ketoiminocarboxylic Acids as Functional Groups. Talanta, 21: 751-62, 1974.
- (7) MARHOL, M. Ion Exchangers Containing Phosphorus in their Functional Group. Zeit. Analyt. Chem. 231 : 265, 1967.

- (8) MARHOL, M.; CHMELICEK, J. Ion Exchangers Containing Phosphorus in their Functional Group - Preparation and Properties of Ion Exchangers Containing Hydroxyphosphonic Groups. Coll. Czech. Chem. Commun., 31: 3881, 1966.
- (9) HUBICKI, Z.; HUBICKI, H.; JUSIAK, S. Selective Separation of Uranium and Thorium from Lanthanides on Sulphonic Ion Exchangers. Materials Science, 3: 49, 1977.
- (10) GABBI, V.R.M. Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, SC, 1981.
- (11) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S.; THIAGARAJAN, R. Studies on Synergistic Extraction of Thorium by Mixtures of HTTA and TBP. J. Radional. Chem. 54: 159-169, 1979.
- (12) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S.; THIAGARAJAN, R. Synergistic Extraction of Th(IV) by Mixtures of HTTA and TBP in Benzene. Separ. Science Technol., 14(9): 859-868, 1979.
- (13) PATIL, S.K.; RAMAKRISHNA, V.V.; SAJUN, M.S. Solvent Extraction of Thorium by Mixtures of HTTA with Some Neutral Donors. Radiochem. Radional Lett., 44: 239-248, 1980.

- (14) KOLARIK, Z. The Formation of a Third Phase in the Extraction of Pu(IV), U(IV) and Th(IV) Nitrates with Tributyl Phosphate in Alkane Diluents. CIM Special Volume, 21: 178, 1977.
- (15) JAMES, H.E. Chemistry in the Extraction of Nuclear Raw Materials from Ores. At. Energy Board, Pretória, Africa. Pap. - Sch Chem. Nucl. Technol., 489 - 528, 1977.
- (16) TOMIDA, E.K.; ABRÃO, A. Carrier-free Separation of  $^{228}\text{Th}$  from  $\text{BaSO}_4$  ( $^{228}\text{Ra}$ ). Publ. IEA 502 CEQ-AUT 73, 1978.
- (17) TANABE, T.; KONDO, Y. Solvent Extraction of Thorium Nitrate and Nitric Acid by Tributylphosphate. Trans. Japan Inst. Metal., 17: 426-434, 1976.
- (18) TANABE, T.; KONDO, Y. Solvent Extraction of Thorium Nitrate and Nitric Acid by Tributylphosphate - Carbon Tetrachloride Solution. Trans. Japan Inst. Metal., 17: 360-369, 1976.
- (19) SECEROV, M.M.; KOPECNI, M.M.; MAKSIMOVIC, Z.B.; BERAN, M. Solvent Extraction of Some Diprotic Nitroaromatic Acids and Their Complexes with Some Actinides by Tributyl Phosphate. Proc. Intl. Solvent Extr. Conf., 3: 762, 1974.
- (20) APELBLAT, A. Extraction of Uranyl Nitrate and Thorium Nitrate by Methyl Diphenyl Phosphate. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70: 2033-2037, 1974.

- (21) APELBLAT, A. Extraction of Nitric Acid and Hydrochloric Acid by Methyl Diphenyl Phosphate. J. Chem. Soc.(A), 3459-3463, 1970.
- (22) SHABANA, R.; RUF, H. Extraction and Separation of Neptunium, Uranium, Thorium and Cerium with TOPO from Mixed Solvents. Radiochim. Acta, 23: 117-120, 1976.
- (23) IMURA, H.; KIBA, T.; HONJO, T. The Extraction of the Chromium(III) Ion from Trichloroacetate Solutions to Inert Solvents Containing Trioctylphosphine Oxide. Bull. Chem. Soc. Japan, 52: 2563-2568, 1979.
- (24) MOJSKI, M. Extraction of Thorium (IV) with trioctylphosphine Oxide from Bromide Solutions. J. of Rad. Chem., 35: 303-309, 1977.
- (25) KOBAYASHI, Y.; SAITO, A. The Extraction of Thorium, Neptunium, Plutonium and Americium with Sodium Amalgam from Aqueous Solution. J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 3605-3610, 1973.
- (26) PATIL, S.K.; SWARUP, R. Extraction of Actinides by Long-Chain Amines-I. J. Inorg. Nucl. Chem., 38 : 1203-1206, 1976.
- (27) EJAZ, M.; CARSWELL, D.J. Amines Oxides as Solvents for Uranium, Thorium and Some Fission Products. J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 233-237, 1975.
- (28) SWARUP, R.; PATIL, S.K. Extraction of Actinides by Long-Chain Amines. Extraction of Th(IV), Np(IV),

- Pu(IV), U(VI), Np(VI) and Pu(VI) by Tetraheptylammonium Nitrate (THAN). Radiochem. Radial Anal. Lett., 29 (2): 73-82, 1977.
- (29) WHITEHEAD, N.E.; DITCHBURN, R.G. Extraction of Thorium from Solution Using Tribenzylamine. Report, INS-LN-43 Lower Hutt, New Zealand, January 1975.
- (30) MAKSIMOVIC, Z.B.; PUZIC, G. Solvent Extraction of Some Actinides by Trilaurylamine Oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 34: 1031-1038, 1972.
- (31) PUZIC, R.G.; MAKSIMOVIC, Z.B. Solvent Extraction of Some Actinides in Mixed Solvents Trilaurylamine Oxide 2-thenoyltrifluoroacetone System. Proc. Intl. Solv. Extr. Conf., 3: 1180, 1974.
- (32) CONTARINI, M.; PASQUINELLI, P.; RIGALI, L. Extraction Spectrofotometric Determination of Thorium with Aliquat-336 and Xylenol Orange. Anal. Chim. Acta, 89: 397-398, 1977.
- (33) COSPITO, M.; RIGALI, L. Determination of Thorium in Natural Waters after Extraction with Aliquat-336. Anal. Chim. Acta, 106: 385-388, 1979.
- (34) CONTARINI, M.; PASQUINELLI, P.; RIGALLI, L. The Effect of Gamma Irradiation on Extraction Properties of a Quaternary Ammonium Extractant. Radiation Effects in Solids, 22: 88-90, 1975.



- (35) SHABANA, R.; RUF, H. On the Use of Quaternary Ammonium Nitrates. Radiochim. Acta, 24: 15-18, 1977.
- (36) QUERESHI, M.A.; FARID, M.; AZIZ, A.; EJAZ, M. High Molecular Weight Pyridine Amines as Solvents for Uranium(VI) and its Separation from Thorium. Separation Science Technol., 13(10): 843-868, 1978.
- (37) MASON, G.W.; LEWEY, S.M.; PEPPARD, D.F. Extraction of Metals by Bis-(2-Ethylhexyl) phosphoric Acid in 2-Ethyl Hexanoic Acid as Monomerizing Diluent from an Aqueous Chloride Phase: Th(IV) and U(VI). J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 1427-1430, 1978.
- (38) MASON, G.W.; BILOBRAN, I.; PEPPARD, D.F. Extraction of U(VI), Th(IV), Am(III) and Eu(III) by Bis para-octylphenyl phosphoric Acid in Benzene Diluent. J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 1807-1810, 1978.
- (39) MITSUGASHIRA, I.; YAMANA, H.; SUZUKI, S. The Mutual Separation of  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{223}\text{Fr}$  by the Solvent Extraction Technique Using Bis(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid as an Extractant. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(11): 2913-2916, 1977.
- (40) KIBA, T.; IMURA, H.; HONJO, T. Extraction of Metal Ions from Trichloroacetic Acid Solutions to Polar Solvents. Chem. Lett., 805-808, 1977.
- (41) DELLE SITE, A.; TESTA, C. The Application of Column Redox Extraction Chromatography to the Separation of Some Actinide Elements. Anal. Chim. Acta, 72: 155-161, 1974.

- (42) DELLE SITE, A.; DE ANGELIS, G. Redox - Extraction Chromatography. Interaction Between 2,5 - Di - tert - pentylhydroquinone and Tri - n - octyl - phosphine Oxide in Cyclohexane Solution and Further Analytical Applications. Anal. Chim. Acta, 87: 356-373, 1976.
- (43) WATANABE, K.; NAKAGAWA, Y.; SATO, K. Mutual Separation of U and Th by Extraction Chromatography. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Ser. IV, 29: 157, 1977.
- (44) WATANABE, K.; SATO, K. Separation of U from Th by Extraction Column Chromatography Using TnOA and Filter Paper. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Ser. IV, 30: 115-117, 1978.
- (45) DAI, M.H.; LU, W.D.; LIU, S.C. Application of a Pre-treated Straw Column to the Separation of Thorium and Uranium. Separation Science, 11(6): 541-551, 1976.
- (46) SEKINE, K. Froth Flotation Separation of Small Amounts of Thorium by Means of Arsenazo III and Zephiramine. Z. Anal. Chem., 273: 103-107, 1975.
- (47) SHAKIR, K.; SAMY, S. Kinetic Studies on the Foam Separation of Thorium (IV) with Sodium Lauryl Sulphate. Coll. Polymer Sci., 257: 420-426, 1979.
- (48) FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.

- (49) IONESCU, L.G. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (50) FÁVERE, V.T. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahydrofurano e Acetonitrilo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (51) MÖL FILHO, F.P.S. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Álcoois. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (52) SHAW, D.J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Tradução Maar, J.H. Ed. Edgard Blucher Ltda., SP, USP, 1975.
- (53) BUNTON, C.A. Micellar Catalysis and Inhibition. Pure Appl. Chem., 49: 969, 1977.
- (54) ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces, Interscience, New York, 1967.
- (55) SEBBA, F. Ion Flotation, Elsevier, Amsterdam, 1962.
- (56) VAN OLPHEN, H.; MYSELS, K.J. Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science. Theorex, La Jolla, Calif., 1975.
- (57) LEHNINGER, A.L. Biochemistry, The Molecular Basis of Cell Structure and Function, Worth Publishers, New York, 1976.

- (58) STRYER, L. Biochemistry, W.H. Freeman, San Francisco, 1975.
- (59) IONESCU, L.G.; GABBI, V.R.M. Separação de Compostos de Tório na Presença de Surfactantes. Arq. Biol. Tecnol., 24: 174, 1981.
- (60) IONESCU, L.G.; GABBI, V.R.M. Efeito de Poliéteros e Outros Surfactantes sobre a Separação de Compostos de Tório. Supl. Ciência e Cultura, 33: 437, 1981.