

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

SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE TÓRIO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES

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

VANIA REGINA MARQUEZINI GABBI

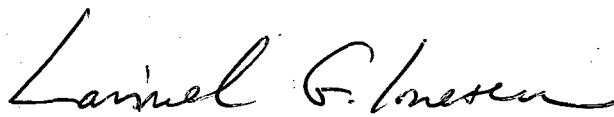
FLORIANOPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JUNHO-1981

SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE TÓRIO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES

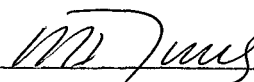
VANIA REGINA MARQUEZINI GABBI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORAPROF. LAVINEL G. IONESCU, PH.D
ORIENTADORPROF. FARUK J. NOME AGUILLERA, PH.D
COORDENADOR

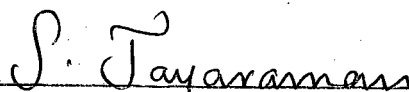
BANCA EXAMINADORA



PROF. LAVINEL G. IONESCU, PH.D



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, PH.D



PROF. SUBRAMANIA JAYARAMAN, PH.D

AOS MEUS PAIS IRINEU E CELIA
E MEUS IRMÃOS TADEU E LUIZ

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

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química e a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao FINEP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Volmir pelo carinho e compreensão durante a realização deste estudo.

B I O G R A F I A

1) DADOS PESSOAIS

NOME: VANIA REGINA MARQUEZINI GABBI

DATA DE NASCIMENTO: 20/10/55

CIDADE: SANTA MARIA

ESTADO: RIO GRANDE DO SUL

2) FORMAÇÃO ACADÊMICA

PRIMÁRIO: GRUPO ESCOLAR "CICERO BARRETO"

CIDADE: SANTA MARIA

ESTADO: RIO GRANDE DO SUL

GINASIAL: COLÉGIO ESTADUAL "MANOEL RIBAS"

CIDADE: SANTA MARIA

ESTADO: RIO GRANDE DO SUL

CIENTÍFICO: COLÉGIO ESTADUAL "MANOEL RIBAS"

CIDADE: SANTA MARIA

ESTADO: RIO GRANDE DO SUL

SUPERIOR: BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CIDADE: SANTA MARIA

ESTADO: RIO GRANDE DO SUL

R E S U M O

O presente trabalho tratou de melhorar as técnicas já existentes para separação e extração de compostos de tório através do uso de surfactantes. Especificamente, foi estudada a separação de óxido de tório (ThO_2) e nitrato de tório [$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$] entre uma fase aquosa e uma fase orgânica. A fase aquosa consistiu de soluções HNO_3 , H_2SO_4 e Cl_3CCOOH . Os solventes orgânicos foram benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetato de etila, n-butanol e principalmente n-octanol.

Os surfactantes utilizados foram cloreto de palmitil carnitina (PCC), octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sódio laurilsulfato (NaLS), brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio (DHEDAB), p-terooctilfenilpolioxietileno (Triton X-100), hidrocloreto de carnitina, cetil betaina e polioxipropileno.

Foram usados métodos experimentais de química analítica, química nuclear e espectroscopia.

Em geral, os resultados experimentais indicam que o n-octanol é o solvente mais apropriado para extração e que a solubilização de tório na fase orgânica aumenta por fatores de 10 - 250% na presença de micelas de surfactantes do tipo poliéter e de surfactantes contendo o grupo funcional OH. Por outro lado, o efeito de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos comuns não é muito pronunciado.

A melhor separação foi obtida para solução de ThO_2 na presença de Cl_3CCOOH (3,0M) e de octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,1% por volume) usando n-octanol como solvente orgânico:

Alguns valores típicos obtidos para o coeficiente de distribuição do tório (D_{Th}) entre *n*-octanol e água seguem. Para ThO_2 em soluções aquosas de Cl_3CCOOH (2,5M) e octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,5% por volume) D_{Th} é 1,89 e para o $Th(NO_3)_4$ em soluções aquosas de Cl_3CCOOH (2M) e octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,5% em volume) $D_{Th} = 0,11$.

Para o ThO_2 em solução aquosa de Cl_3CCOOH (2,5M) e Triton X-100 (1,0% por volume) D_{Th} é 1,50 e para $Th(NO_3)_4$ em soluções aquosas de Cl_3CCOOH (2M) e Triton X-100 (1,0% por volume) $D_{Th} = 0,49$.

Os resultados obtidos por métodos espectroscópicos em conjunto com outros dados experimentais sugerem que em todos os casos onde existe separação, os surfactantes formam complexos com os compostos de tório. Além disso, a solubilização do tório na fase orgânica acontece como resultado da formação de micelas.

A B S T R A C T

The purpose of the present study was to improve already existing methods for the extraction of compounds of thorium by the use of surface active agents. Specifically, the separation of thorium oxide (ThO_2) and thorium nitrate between an aqueous and organic phase was studied. The aqueous phase consisted of solutions of HNO_3 , H_2SO_4 and Cl_3CCOOH . The organic solvents were benzene, chloroform carbon tetrachloride, ethyl acetate n-butanol and particularly n-octanol.

The surfactants used were palmityl carnitine chloride (PCC). Octylphenoyethoxybenzylammonium, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium lauryl sulfate (NaLS), dodecylhydroxyethyl dimethylammonium bromide (DHEDAB), p-ter-octylphenylpolyoxyethylene (Triton X-100), carnitine hydrochloride, cetyl betaine and polyoxypropylene.

The experimental procedure included analytical, radiochemical and spectroscopic techniques.

In general, the experimental results indicate that n-octanol is the most appropriate solvent for extraction and that the solubilization of thorium in the organic increases by factors of 10-250% in the presence of micelles of polyether type surfactants and surfactants containing the OH functional group. On the other hand, the effect of common anionic, cationic and zwitterionic surfactants is not very pronounced.

The best separation was obtained in the presence of 3,0M octylphenoxyethoxydimethylbenzylammonium (0,1% by volume) using n-octanol as the organic solvent.

Some typical values obtained for the distribution coefficient of thorium (D_{Th}) between n-octanol and water are as follows. For ThO_2 in aqueous solutions of 2,5M Cl_3CCOOH and octylphenoxyethoxydimethylbenzylammonium (0,5% by volume) D_{Th} is 1,89 and for $Th(NO_3)_4$ in aqueous solutions of 2M Cl_3CCOOH and octylphenoxyethoxydimethylbenzylammonium (0,5% by volume) $D_{Th} = 0,11$.

For ThO_2 in aqueous solutions of 2,5M Cl_3CCOOH and Triton x-100 (1,0% by volume) D_{Th} is 1,50 and for $Th(NO_3)_4$ in aqueous solutions of 2M Cl_3CCOOH and Triton X-100 (1,0% by volume) $D_{Th} = 0,49$.

The results obtained by spectroscopic measurements in conjunction with other experimental data suggest that in all the cases where there is separation, the surfactants form complexes with the compounds. Besides, the solubilization of thorium in the organic phase takes place as a result of micelle formation.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO.....	1
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO.....	2
2.1. Tório em geral.....	2
2.2. Ocorrência do tório.....	4
2.3. Importância e aplicação do tório.....	5
2.4. Métodos de separação do tório.....	6
2.4.1. Separação com solventes e agentes de complexação....	6
2.4.2. Separação por métodos de cromatografia.....	23
2.4.3. Precipitação e flotação.....	25
2.5. Algumas propriedades dos surfactantes.....	25
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Materiais.....	29
3.2. Preparação das soluções.....	29
3.3. Determinação de coeficientes de distribuição ou se- paração para o ThO_2 e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	30
3.4. Determinação dos espectros de vários surfactantes na fase aquosa e fase orgânica.....	34
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Separação e extração do óxido de tório (ThO_2).....	35
4.1.1. Uso de vários complexantes, surfactante e solventes.	35

4.1.2. Uso de octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio.....	40
4.1.3. Extração repetitiva de óxido de tório usando octil- fenoxietoxidimetilbenzilamônio.....	46
4.2. Separação e extração de nitrato de tório $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	49
4.2.1. Uso de vários surfactantes.....	49
4.2.2. Uso de surfactantes octilfenoxietoxidimetilbenzil- amônio e CTAB.....	54
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	64
CAPÍTULO VI- REFERÊNCIAS.....	66

ÍNDICES DE TABELAS

TABELA I	- Algumas propriedades dos isótopos do tório.....	3
TABELA II	- Separação do tório de uma solução ácida de ThO_2 em H_2SO_4 , com solventes orgânicos, usando piridina como complexante.....	36
TABELA III-	Separação do tório de uma solução ácida de ThO_2 em HNO_3 e H_2SO_4 com solventes orgânicos, usando piridina como complexante.....	37
TABELA IV	- Separação do tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH com solventes orgânicos.....	38
TABELA V	- Separação de tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH com solventes orgânicos e surfactantes...	38
TABELA VI	- Separação do tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH com solvente orgânico e surfactantes...	39
TABELA VII	- Separação do tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (~1,0M) com octanol como solvente e Octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio como surfactante.....	41

TABELA VIII	- Separação do tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (~2,0M), usando octanol como solvente e octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio como surfactante.....	42
TABELA IX	- Separação do tório de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (~2,5M), usando Octanol como solvente e Octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio como surfactante.....	43
TABELA X	- Separação do tório de uma solução ThO_2 em Cl_3CCOOH (~3M), usando octanol como solvente e octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio como surfactante.....	44
TABELA XI	- Extração repetitiva de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (~2,5M), com octanol usando octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (~0,5% V) somente na primeira extração.....	47
TABELA XII	- Extração repetitiva de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (~2,5M) com octanol e uso contínuo de octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio..	48
TABELA XIII	- Separação do tório de uma solução $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) em H_2O usando octanol como solvente.	50

- TABELA XIV - Separação do tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) em Cl_3CCOOH (1 M) usando - octanol como solvente..... 51
- TABELA XV - Separação do tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) em Cl_3CCOOH (2M), usando - Octanol como solvente..... 52
- TABELA XVI - Separação do tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) em Cl_3CCOOH (1M) usando v̄arios solventes..... 53
- TABELA XVII - Separação do tório de uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M), usando octanol como solven te e octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio - como surfactante..... 60
- TABELA XVIII- Separação do tório de uma solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) em H_2O , usando octanol como solvente e CTAB como surfactante..... 61

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Estrutura de alguns surfactantes comuns.....	26
FIGURA 2	- Esquema do procedimento experimental para a separação do tório.....	31
FIGURA 3	- Estruturas de alguns surfactantes.....	33
FIGURA 4	- Espectro de absorção para o octilfenoxietoxidi metilamônio.....	45
FIGURA 5	- Espectro de absorção para o Triton X-100.....	55
FIGURA 6	- Espectro de absorção para o polioxipropileno..	56
FIGURA 7	- Espectro de absorção para o brometo de hidro- xietildimetildodecilamônio.....	57
FIGURA 8	- Espectro de absorção para o cetil betaina.....	58
FIGURA 9	- Espectro de absorção para o hidrocloreto de carnitina.....	59
FIGURA 10	- Espectro de absorção para o brometo de cetil- trimetilamônio.....	63

CAPITULO I - PROPOSITO DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo melhorar as técnicas já existentes para a separação e extração de compostos de tório através do uso de surfactantes.

O estudo pretende determinar coeficientes de distribuição e possíveis mecanismos de separação para ThO_2 e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ em soluções equosadas de HNO_3 , H_2SO_4 e Cl_3CCOOH entre uma fase aquosa e vários solventes orgânicos particularmente n - octanol, na presença de agentes de complexação e surfactantes. O procedimento experimental envolve o uso de métodos de química analítica, química nuclear e espectroscopia.

CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO

2.1. TÓRIO EM GERAL

Em 1828 Berzelius descobriu num mineral proveniente da ilha de Langesund (Lövö), na Noruega, um novo elemento quimicamente análogo ao zircônico, ao qual deu o nome de tório, em homenagem ao deus da guerra da mitologia escandinava. O mineral é conhecido atualmente como torita (1 - 3).

Seu caráter radioativo foi determinado simultaneamente em 1898 por M. S. Curie em Paris e G. G. Schmidt em Münster (1 - 3). O tório é um metal de peso atômico 232, número atômico 90, peso específico 11,7 e funde a 1750°C. Está classificado juntamente com o protactínio, urânio e elementos transurânicos num grupo radioativo chamado actinídeos (1 - 12).

O tório possui 13 isótopos que são instáveis. Os isótopos e algumas das suas propriedades estão resumidas na Tabela I (4). O isótopo mais estável ^{232}Th é constituinte exclusivo do tório natural, embora este isótopo não seja físsil, ele é fértil, isto é, quando bombardeado por neutrons térmicos, transforma-se em ^{233}Th , elemento altamente radioativo, com meia vida de apenas 23 minutos, que se transforma em protactínio, ^{233}Pa , com meia vida de 27 dias, e que por sua vez transforma-se em ^{233}U (Eq.I). O ^{233}U é um elemento físsil, passível de utilização como combustível nos reatores de potência. A esperança de utilização do tório em reatores de potência justifica o interesse crescente nos trabalhos para o aperfeiçoamento da tecnologia deste metal e seus compostos (2, 3, 7, 12).

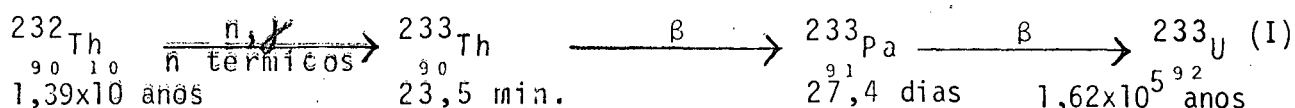


TABELA I. ALGUMAS PROPRIEDADES DOS ISÓTOPOS DO TÓRIO (4)

NUCLIDEO	% ABUNDÂNCIA	MASSA DO NUCLIDEO	MEIA VIDA	MODO DE DECAIMENTO, RADIAÇÕES, ENERGIAS *
${}_{90}\text{Th}^{223}$		223.0209	0,9s	α 7.55
Th 224		224.02138	1,1s	α 7.17, 6.9 (outros), γ 0.18 (outros)
Th 225		225.0237	8.0m	α 6.47 (outros), E.C.; γ
Th 226		226.02489	31m	α 6.33; 6.22; γ 0.11 (outros)
Th 227		227.02777	18.2d	α 5.98, 6.04(outros); γ 0.030-0.33
Th 228		228.02675	1.9a	α 5.42, 5.34; $e^{-}(\gamma)$ 0.084. (γ)
Th 229		229.03163	7.3×10^3 a	α 4.84, outros, γ 0.20, 0.15
Th 230		230.0331	7.5×10^4 a	α 4.68, 4.61; $e^{-}(\gamma)$ 0.068, (γ)
Th 231		231.03635	25.6h	β^{-} 0.30, 0.22, 0.14; γ 0.017-0.23
Th 232	100	232.03821	1.39×10^{10} a	α 4.01, 3.95; $e^{-}(\gamma)$ 0.059
Th 233		233.04143	22,4m	β^{-} 1.23; (γ)
Th 234		234.0436	24.1d	β^{-} 0.19, 0.10; γ 0.029, 0.063, 0.091
Th 235			<5m	β^{-}

*Energia em MeV

2.2. OCORRÊNCIA DO TÓRIO

O isótopo ^{232}Th é um α -emissor com uma meia vida de $1,4 \times 10^{10}$ anos. Embora o tório seja um elemento muito comum, somente algumas toneladas do elemento são produzidas por ano, principalmente como um sub-produto na produção de terras raras (11). O tório é o 35º elemento mais comum, compreendendo cerca de 0,001-0,002% da crosta terrestre. As reservas do mundo ocidental são estimadas, ao redor de 5×10^5 toneladas de ThO_2 . Prêve-se, portanto que a fabricação futura de combustível nuclear vai depender, essencialmente, das disponibilidades dos minerais de baixo teor em tório.

Existem mais de 100 minerais que contêm tório, destes, 60 contêm cerca de 1% de ThO_2 . Apesar disso, além da monazita que é a fonte mais importante de tório, a torianita e a torita são os únicos explorados comercialmente. A monazita é um fósforo de terras raras e tório, e contêm teores variáveis de titânio, zircônio, silício, ferro e outros elementos. Existe em depósitos na Austrália, Índia, Brasil, África do Sul, Malásia, Canadá e Califórnia, sendo o teor de tório de 1 a 10%. Ela ocorre na natureza em três variedades diferentes: tipo praia, tipo rocha e tipo minério. A torianita é um óxido de tório e urânio encontrada principalmente em Madagascar e no Canadá, têm teores de tório variando de 45 a 88%. A torita é um silicato de tório encontrado em depósitos na Austrália, Japão, Madagascar, Nova Zelândia, Noruega, Suíça e Estados Unidos. Seu teor em tório varia de 25 a 63% (1 - 12).

As maiores reservas mundiais de monazita são encontradas no Brasil, na Índia e na Austrália; encontrando-se reservas nacionais de aproximadamente $1,2 \times 10^5$ toneladas, localizando-se principalmente nas praias do litoral Sul do Estado da Bahia,

do Espírito Santo e no Norte do Estado do Rio de Janeiro (3). A monazita das praias brasileiras contém geralmente de 55 a 65 % de óxido de terras raras e 5 a 6% ThO_2 , enquanto a das praias da Índia contém cerca de 9% de ThO_2 .

2.3. IMPORTÂNCIA E APLICAÇÕES DO TÓRIO

Antes do advento da energia atômica e do aparecimento do tório como fonte produtora de combustível secundário, a sua principal utilização era na fabricação de camisas incandescentes, para lampião a gás e a querosene, devido a forte emissão de luz sofrida pelo ThO_2 contendo 1% de cério quando aquecido.. Com o declínio do gás como meio de iluminação, a demanda pelo ThO_2 diminuiu, seu principal uso foi então como um material refratário para manufatura de cadinhos especiais para trabalhos a elevadas temperaturas. Entre outros usos não nucleares do tório, podemos citar ainda a aplicação em tubos eletrônicos dada a sua alta emissão termoiônica, as soldas com eletrodos de tungstênio, onde oferece a vantagem de início instantâneo e estabilidade de arco; seu óxido é utilizado em vitrificação de cerâmica e como refratário na metalurgia (1-3, 13).

A maior utilização do tório atualmente, é no fabrico de ligas com magnésio, usadas na aviação moderna, chamadas às vezes de endurecedoras, porque a adição do tório dá excepcional resistência mecânica, estabilidade e ainda notável resistência a altas temperaturas (20 - 40%Th). Sabe-se que o tório ainda não está sendo utilizado na produção de energia nuclear. Admite-se porém que, dentro em breve, o tório poderá vir a ocupar posição de destaque como combustível nuclear, o que conseqüentemente , conduzirá o Brasil a uma situação de privilégio, dada a potencialidade das suas reservas desse minério (3, 7, 13).

O interesse pelo tório está crescendo devido a sua importância como um material fértil para produção de combustível nuclear secundário ^{233}U para aplicação em reatores nucleares de potência (12).

Tem sido estimado que a energia obtida dos recursos mundiais de tório será bem maior que aquela obtida de todos os recursos mundiais de urânio, carvão e óleo combinados. Tório metálico, ligas metálicas, óxido e várias misturas contendo tório, todos têm sido sugeridos como material fértil para preparação de ^{233}U . Entretanto somente ThO_2 é corretamente empregado nos reatores de potência no ciclo $\text{Th}-^{233}\text{U}$ devido a sua estabilidade a temperaturas elevadas e baixo custo (12). Entretanto o uso de tório metálico nestes programas poderia oferecer a vantagem de facilitar a fabricação de tório de elevada densidade e condutibilidade térmica. O tório metálico tem um ponto de fusão relativamente alto (1750°C), e quando aquecido abaixo de 800°C , não produz gás, sofre apenas um aumento no volume.

2.4. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE TÓRIO

2.4.1. SEPARAÇÃO COM SOLVENTES E AGENTES DE COMPLEXAÇÃO

A importância da extração líquido-líquido está no mérito de se realizarem operações contínuas de estádios múltiplos sem o consumo crescente de calor ou de reagentes. Isto faz que a operação unitária de extração por solventes seja particularmente útil nos casos em que uma purificação extrema é necessária ou quando os elementos a serem separados possuem muita semelhança nas suas propriedades químicas. Em tais casos, uma simples preci

pitação ou cristalização não daria o grau suficiente de separação das impurezas (14).

Na procura de novos sistemas extratores de solvente, a variável que têm sido mais vantajosamente utilizada é a configuração molecular do solvente. Através da variação de parâmetros moleculares tais como o tipo de grupo funcional e geometria molecular, novos e úteis extratantes têm sido desenvolvidos. Destes inclui compostos organofosforados, solventes doadores de oxigênio, aminas de elevado peso molecular, compostos quelantes, ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos (15).

O tório metálico e seus compostos destinados ao uso em reatores nucleares devem ser de alta pureza, pois qualquer contaminante será prejudicial à economia de neutrons, agindo como um absorvidor de neutrons, interferindo na formação de ^{233}U . Na purificação do tório ocorre também a remoção dos seus produtos de decaimento radioativo, os quais introduzem um risco de exposição radioativa, obrigando a manipulação a distância. O tório livre de seus descendentes pode ser manipulado a curta distância durante um determinado tempo, facilitando a fabricação de elementos combustíveis (13).

É essencial encontrar a concentração ácida mais favorável para extração do tório, desde que toda extração por solvente é grandemente influenciada pela acidez (15).

O mecanismo de extração de íons metálicos por solvente é largamente baseado na identificação de espécies complexas presente na fase orgânica. Quatro métodos independentes são usualmente empregados para este propósito. Estes são:

a) Medir a inclinação do plote logarítmico de D (coeficiente de partição) versus a concentração do agente extrator e tomar o valor da inclinação como proporcional a carga na espécie metá

lica extraída.

b) Encontrar a relação metal na espécie extraída com o íon metálico e igualar esta relação com a carga na espécie metálica. Este método assume que a substituição dos anions ácidos por anions metálicos é completa e que as espécies extraídas são independentes da carga.

c) Medir o espectro de absorção do metal orgânico extraído e comparar o mesmo com espectros de sais contendo espécies conhecidas.

Este métodos é talvez o mais digno de confiança.

d) Isolar o complexo extraído do metal e determinar sua estequiometria por análise química.

Destes, o primeiro método é o mais simples e é amplamente usado. As deduções obtidas por este método estão frequentemente em bom acordo com aquelas obtidas por outros métodos, com exceção de alguns casos (16).

- SEPARAÇÃO USANDO AMINAS DE CADEIA LONGA

Foi registrado que a extração de actinídeos com aminas é completamente rápida e o equilíbrio é obtido em alguns minutos (17).

As espécies de íons metálicos extraídas com aminas são frequentemente deduzidas da inclinação do plote logarítmico de D contra a concentração da amina. Nesta extração por aminas em meio ácido nítrico aquoso, as aminas quaternárias são conhecidas extrair actinídeos tetra e hexavalente muito mais facilmente que aminas terciárias.

Em meio ácido clorídrico experimentos preliminares mostram que o coeficiente de distribuição é independente da concentração do íon metálico, indicando a ausência de espécies poli

nucleares do metal. Os valores D obtidos tomando íons actínideos inicialmente em ambas as fases foram os mesmos, mostrando a reversibilidade do sistema de extração (18).

Prévios estudos tem mostrado que piridinas de elevado peso molecular são uma classe interessante e versátil de extratantes e comportam-se como trocadores líquido-anion e/ou reagentes de solvatação, dependendo das condições experimentais. As piridinas estudadas foram 5 - (4 - piridil) nonano, 2 - hexil piridina e difenil-2-piridilmetano, nas quais a densidade de elétrons no átomo de nitrogênio pode ser influenciada pela natureza do grupo orgânico ligado ao anel piridinico. As três piridinas tem comportamento diferente uma das outras e esta diferença tem sido explicada pela sua basicidade e pela acessibilidade do átomo de nitrogênio ativo, sendo que o coeficiente de partição diminui com o aumento da polaridade do solvente.

Estas três piridinas foram utilizadas para extração do urânio em meio ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico e é mostrado que estas piridinas extraem o metal eficientemente e reversivelmente de meio ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico diluído contendo íon tiocianato.

É visto que a extração no sistema 5 - (4 - piridil) nonano é maior que nos sistemas difenil-2-piridilmetano e 2-hexilpirina. Isto não pode ser explicado apenas pela basicidade e a discrepância pode ser também atribuída ao efeito estérico de volume do grupo adjacente ao átomo de nitrogênio, que assim protege o grupo funcional, retardando a formação de complexos (15).

Segundo Qurēshi, Farid, Aziz e Ejaz (15) o tório pode ser separado quantitativamente do urânio pelo uso de 0,1 M de 5-(4 = piridil) nonano/benzeno em HCl 7M. A separação do urânio do tório é de grande importância com respeito ao processo que

ocorre no reator (gerador) e também para isolar traços de ^{232}Th que ocorrem na série de decaimento do urânio.

Trabalhos preliminares mostraram que o tório pode ser extraído com tribenzilamina (TBA)/tolueno e reextraído com HCl. O mecanismo de extração conta com o fato que o tório forma um complexo TBA/NO_3^- mas não um complexo TBA/Cl^- . Assim ele é extraído em uma camada líquida, na qual ele aparece grandemente na forma de TBA/NO_3^- . O HCl destrói o complexo TBA/NO_3^- extraído e forma o complexo TBA/Cl^- que pode ser reextraído (19).

A trilaúrilamina (TLA) foi usada para extração de tório de tecido vivo, já que é de grande importância saber o conteúdo de tório no corpo humano. O tório natural está distribuído amplamente em nosso ambiente e há necessidade de calcularmos a acumulação deste elemento pelo homem. TLA foi escolhido como agente extrator, devido ao seu sucesso no uso para determinação de plutônio em tecidos macios (20).

Óxidos de aminas de cadeia longa também tem sido estudados como solventes para extração de íons actinídeos, mas não tem sido observado que eles possam atuar como ligantes.

Alguns autores tem mostrado que óxido de aminas não são estáveis, mas resultados experimentais indicam que óxido de trilaúrilamina permanece estável pelo período de 6 meses.

Óxido de 4-(5-nonil) piridina (NPyOx) e óxido de trioctilamina (TOAO) foram estudados como extratores para alguns íons metálicos de três meios ácidos (HNO_3 , HCl e H_2SO_4) sobre a faixa de concentração de 0,01 a 10 M. Seis sistemas foram analisados e aqui comentaremos apenas os resultados obtidos para o tório.

(a) $\text{NPyOx} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{diluyente} - 0$ grau de extração aumenta

com o aumento da concentração do ácido até 0,1-0,5M e diminui em concentrações elevadas. Comparando com elevadas concentrações requeridas para extração de urânio e tório com outros agentes extratores, NPyOx extrai estes elementos num nível de acidez baixa.

(b) NPyOx + HCl + H₂O + diluente - O coeficiente de partição do tório aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio do HCl.

(c) NPyOx + H₂SO₄ + H₂O + diluente - Extração insignificante, diminui rapidamente com o aumento da concentração do ácido.

(d) TOAO + HNO₃ + H₂O + diluente - O coeficiente de distribuição do tório diminui com o aumento da concentração do ácido até 0,7M e depois aumenta com o aumento da concentração.

(e) TOAO + HCl + H₂O + diluente - Extração pobre sobre toda a faixa de concentração.

(f) TOAO + H₂SO₄ + H₂O + diluente - Apresenta um máximo na faixa de 0,05 a 0,1 M e depois diminui. O diluente usado foi xileno (22).

- SEPARAÇÃO USANDO SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO

Cloreto de monometiltricaprilamônio (Aliquat-336), composto de amônio quaternário, um forte e seletivo solvente para o tório, foi usado para separação do tório seguida por sua determinação em solução aquosa despojadora. Xylenol orange têm sido empregado com sucesso na determinação colorimétrica de zircônio em solução de trioctilamina (TOA) e seu uso está sendo estendido a determinação de tório em solução de Aliquat - 336 (23).

Através da comparação de espectros, é justo concluir que íons actínídeos tetravalentes e hexavalentes estão pre

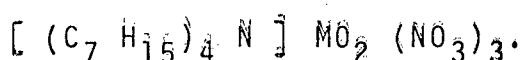
sentes na fase Aliquat-336 como espécies complexas, hexanitratos e trinitratos respectivamente (17).

Aliquat-336 têm sido usado para separar tório de minérios de baixo grau e proporciona uma separação valiosa de vários elementos interferentes como zircônio, háfnio, molibdênio, titânio e terras raras, os quais seguem o tório durante a precipitação com oxalato de cálcio (tratamento preliminar). Aliquat-336 é usada para determinar o conteúdo de tório em águas naturais (24).

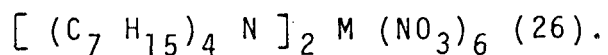
A extração do tório com 30% de nitrato de tricaprilmetilamônio (TCMA) foi estudada como uma função da concentração de ácido nítrico, na qual o coeficiente de distribuição D mostra um máximo a uma concentração intermediária de HNO_3 . O aumento de D com a concentração de HNO_3 pode provavelmente ser atribuído ao aumento da formação de complexos aniônicos, ao passo que a sua diminuição a elevada acidez é devido a diminuição da concentração do extratante livre (25).

Para o nitrato de tetraheptilamônio (THAN) a máxima extração de íons tetravalentes ocorreu a 1 M de HNO_3 . É bem sabido que a máxima extração para aminas quaternárias de íons actínídeos tetravalentes é usualmente a 2-4 M de HNO_3 . O comportamento incomum no sistema estudado não é claro, mas aparentemente ele sugere que a estrutura da amina quaternária usada para extração têm um significativo papel na resolução da concentração de ácido nítrico na qual a máxima extração ocorre (26).

O plote do log-log de D versus a concentração de THAN para actínídeos hexavalentes é linear com inclinação aproximadamente unitária, indicando que a espécie extraída é:



No caso de actinídeos tetravalentes a inclinação é encontrada ser aproximadamente dois para Th (IV) e Pu (IV) que indica uma espécie hexanitrito na fase orgânica, do tipo



- SEPARAÇÃO USANDO FOSFATOS

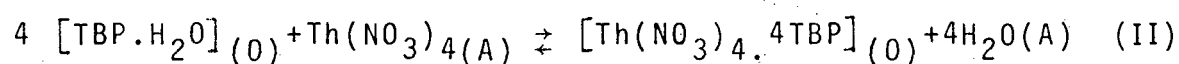
O fosfato de n-tributila, (TBP) é muito estável em altas concentrações de HNO_3 de forma que os agentes coadjuvantes voláteis da extração, como o HNO_3 , separáveis por destilação podem ser utilizados. O TBP não diluído é um líquido viscoso e para seu uso em extração líquido-líquido deve ser convenientemente diluído com um solvente orgânico apropriado. Este diluente deve ser idealmente inerte, o que na prática é quase impossível (13).

Na extração de nitratos de actinídeos tetra e hexavalentes e outros metais com TBP, pelo método da diluição, as espécies extraídas mais estáveis são complexos di-solvatos na forma $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ e $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$.

A suposição que moléculas de TBP combinam com moléculas de água na fase orgânica e formam $TBP \cdot H_2O$ levou ao pensamento que a espécie extraída contendo $Th(NO_3)_4$ é anidra (27).

Para o sistema $Th(NO_3)_4-HNO_3-H_2O-TBP$ as espécies predominantes são tomadas como sendo $TBP \cdot H_2O$, $TBP \cdot HNO_3$, $2TBP \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$ e $Th(NO_3)_4 \cdot 4TBP$ (28).

Desta dedução a equação da extração de $Th(NO_3)_4$ é expressa como



(A) representa fase aquosa e (O) fase orgânica.

Metildifenilfosfato (MePh_2PO_4) forma complexos sólidos quando equilibrado com solução saturada de nitrato de urânio ou nitrato de tório. Com uma fase aquosa não-saturada, não é observada a formação de complexos sólidos e as duas fases líquidas estão em equilíbrio (29).

Experimentos usando benzeno como diluente não deram um valor inteiro para o número de solvatação (~ 3.6). Isto sugere que no sistema usando tributilfosfato/água/nitrato de tório, dois solvatos estão simultaneamente presentes na fase orgânica (30).

- EXTRAÇÃO USANDO ÓXIDO DE TRIOCTILFOSFINA (TOPO)

Esteres neutros organofosforosos estão dentro dos extratantes mais amplamente usado no campo do reprocessamento de combustíveis nucleares. A extratabilidade destes reagentes envolve a solvatação de sais do metal eletricamente neutros. Desde que a quantidade de água coextraída com o sal do metal afeta sua distribuição, a parcial substituição da água por aditivos orgânicos (miscíveis na fase aquosa) afetará portanto o comportamento da extração dos sais metálicos. Já foi encontrado em trabalhos prévios, que a extração de alguns sais metálicos é grandemente influenciada pela adição de solventes orgânicos miscíveis em água num sistema de extração líquido-líquido. Foi também registrado que a extração de alguns actinídeos por solução halogenada é altamente afetada com a adição de ácido sulfúrico, devido a sua ação desidratante (31).

O coeficiente de partição para a extração do tório em meio HCl aumenta com a concentração do ácido até aproximadamente 6M, onde começa a diminuir. Esta diminuição na extração po

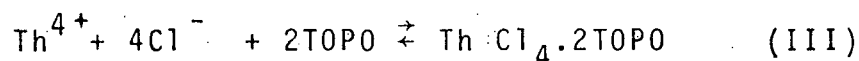
de ser explicada pelo fato de que parte de TOPO está ligada na forma do solvato HCl-TOPO conforme extração do HCl. O mesmo acontece com o H_2SO_4 , mas com o fator de separação menor (31).

O aumento no coeficiente de distribuição com a adição de alcoois misciveis em água (metanol, etanol, isopropanol) é atribuída a um efeito de desidratação do meio. A substituição de H_2O por solventes orgânicos dirige um aumento na atividade do ácido e portanto aumenta o coeficiente de distribuição.

Verificou-se que o coeficiente de distribuição para Th(IV) e Np(IV) aumenta com o acréscimo da quantidade de aditivo orgânico (31). Isto é presumivelmente devido ao fato que em tais soluções a hidratação das camadas dos íons metálicos é distribuída e a interação específica destes íons com o extratante pode tornar-se mais pronunciada.

A extração de alguns elementos com TOPO foi investigada por misturas binárias de HCl e H_2SO_4 . Dos resultados obtidos pode ser visto que o melhoramento é efetuado só para Np a baixa concentração de HCl, ao passo que a extração do Th, U e Ce é reprimida na presença de H_2SO_4 (9M) em toda faixa de concentração estudada.

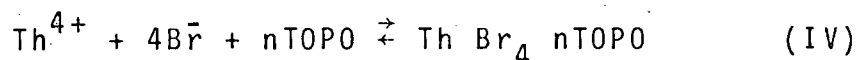
Pode ser assumido que a extração do Th de solução HCl (3,6M) ou HCl mais metanol (3,6M + 50% de metanol) acontece de acordo com a equação:



Isto implica que a presença de aditivos orgânicos não têm efeito químico no mecanismo de extração deste elemento. O efeito é somente físico, e afeta a magnitude do coeficiente de

distribuição (31).

A extração de tório (IV) em solução bromada por TOPO em um diluente pode ser expressa como:



sendo a espécie extraída na faixa de concentração estudada o trissolvato ($\text{ThBr}_4 \cdot 3\text{TOPO}$).

O coeficiente de distribuição diminui com o aumento na concentração de tório de $5 \times 10^{-4} \text{M}$ a $1 \times 10^{-2} \text{M}$ como um resultado da ligação TOPO na espécie extratável. Presumivelmente, a diminuição no coeficiente de distribuição é também devida a troca no coeficiente de atividade na fase orgânica e ao mecanismo de extração (32).

Íons fosfatos e fluoretos interferem com a extração de urânio e tório por TOPO, devido a complexação de cations na fase aquosa. Entretanto esta interferência pode ser em grande parte eliminada pela adição de íons alumínio (33).

- EXTRAÇÃO USANDO MISTURA DE TRI-N-OCTILAMINA (TOA) COM TRIBUTILFOSFATO (TBP) E ÓXIDO DE TRI-OCTILFOSFINA (TOPO)

Em alguns casos misturas de extratantes permitem a extração de metais com coeficiente de distribuição maior que no uso destes extratantes sozinhos.

É bem sabido que na extração de metais com solvatos, moléculas do extratante são solvatadas com o complexo do metal neutro, como um nitrato ou um cloreto (34). A solvatação de moléculas neutras do extratante por complexos de metais aniônicos com ligantes inorgânicos é também possível. Neste caso a

combinação de um extratante catiônico, que é companheiro do complexo aniônico, com um extratante neutro pode causar efeito sinergístico. Pode ser esperado tal efeito para complexos de íons metálicos com elevada taxa do número de coordenação (C.N.). Neste caso a molécula do extratante pode baixar a carga do complexo aniônico e/ou deslocar moléculas de água da esfera interna do metal. Ambos os fatores promovem a extração (34).

A extração de elementos tetravalentes, tório e zircônio, por mistura de TOA e TBP têm sido estudado. Tório foi extraído de solução HNO_3 na presença e na ausência de LiNO_3 em diferentes relações de concentração do extratante. Um efeito sinergístico têm sido encontrado na extração de solução HNO_3 apesar de sua magnitude ser muito menor que de elementos trivalentes (34).

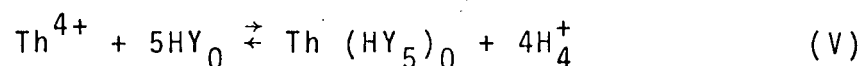
- EXTRAÇÃO USANDO ÁCIDO BIS - (2-ÉTILHEXIL) FOSFÓRICO E ÁCIDO 2-ÉTILHEXANÓICO

Uma solução de uma base-fosforosa extratante do tipo $(x_1) (x_2) \text{PO}(\text{OH})$ num diluente carregador versus uma fase aquosa oposta contendo um ácido mineral é atualmente bem conhecida como um genérico sistema de extração líquido-líquido (LLE) para extração de cations metálicos (35). O mais amplamente usado é o ácido bis-2-etil-hexilfosfórico, HDEHP. Em geral, o diluente carregador têm sido um que não tenha interferência séria com a própria associação do extratante através da ligação hidrogênio, a entidade mais usual seria um dímero.

Desde que HDEHP pode extrair alguns elementos metálicos multivalentes seletivamente de uma solução altamente ácida, é esperado que Ac, Ra e Th (que se hidrolizam numa solução de

baixa acidez) sejam eficientemente separados por extração com HDEHP (36).

No sistema HDEHP (em diluente carregador) versus uma fase ácido mineral, o coeficiente de distribuição, D , para Th^{4+} é inconveniente grande se o diluente é um no qual HDEHP está agregado e inconvenientemente pequeno se o diluente é um álcool. Desde que ácidos carboxílicos monomerizam HDEHP, mas numa maneira diferente daquela presente nos álcoois, um estudo envolvendo HDEHP num diluente ácido carboxílico foi feito. O sistema escolhido foi HDEHP em ácido 2-etilhexanóico versus uma fase aquosa com ácido clorídrico. Com base na dependência do extratante (37), a extração de Th^{4+} pode ser expressa por



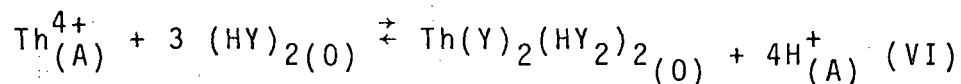
onde HY representa o monômero de HDEHP.

- EXTRAÇÃO COM ÁCIDO BIS-P-OCTILFENILFOSFÓRICO

O $\text{HDO}\phi\text{P}$ (ácido bis-p-octilfenilfosfórico) têm mostrado ser um extratante extremamente efetivo, não somente para lantanídeos (III) e actinídeos (III), mas para $\text{Th}(\text{IV})$ igualmente. Desde que alguns dos estudos comparáveis do $\text{U}(\text{VI})$ registrados têm empregado benzeno como diluente carregador, benzeno foi escolhido para o presente sistema.

Na extração do tório, a dependência do extratante para Th^{4+} é menor que o valor numérico da carga do íon. O procedimento da extração (38) pode ser postulado pela adição de três anions HY_2^- ao íon Th^{4+} para formar a espécie positivamente carregada, $\text{Th}(\text{HY}_2)_3^+$ a qual então expulsa um próton e forma a

pécie neutra extraída $\text{Th}(\text{Y})_2 (\text{HY}_2)_2$. A equação pode ser escrita como:



- EXTRAÇÃO COM DICETONAS

Em trabalhos anteriores as propriedades de $\text{C}_7\beta$ -dicetonas foram estudadas para encontrar o mais adequado derivado que poderia ser usado puro ou dissolvido em um diluente como uma fase estacionária na extração líquido-líquido (39). Na base das constantes de dissociação e distribuição, a solubilidade das dicetonas em água e o conteúdo enólico, 5 - metil-2,4 - hexanodiona (5-MHD) têm sido escolhida como a mais adequada das dicetonas estudadas 2,4 heptanodiona tinha propriedades similares a 5-MHD e 3 - metil-2,4 - hexanodiona decompõe em contato com soluções alcalinas 3,5 - heptanodiona (3,5-HD) é estável e foi outra dicetona selecionada (39). Os reagentes 5-MHD e 3,5-HD têm estruturas similares do ponto de vista de formação de quelatos extratáveis, conseqüentemente nenhuma diferença significativa deveria ser esperada nos resultados obtidos na extração de íons metálicos.

- EXTRAÇÃO A PARTIR DE NITRATOS ALCALINOS FUNDIDOS

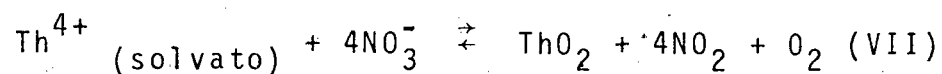
O mecanismo de extração por solvente dos actinídeos a partir do meio aquoso por reativos possuindo um grupamento doador de elétrons, é atualmente bem conhecido. Ele depende da extração de espécies neutras numa fase orgânica de baixa cons

tante dielétrica. O poder solvatante destes agentes depende da basicidade do grupamento doador de elétrons e aumenta na ordem : esteres neutros de ácido fosfórico, fosfônico, fosfínico e óxidos de fosfina. Enfim, do ponto de vista analítico, a extração por solvatação encontrou numerosas aplicações na extração seletiva dos elementos. Em compensação, poucos estudos foram dedicados ao mecanismo de extração dos elementos a partir de meio constituído por sais fundidos por um doador de elétrons em solução numa fase orgânica (40).

Várias razões contribuíram para a escolha do sistema de extração. A eutética nitrato de lítio-nitrato de potássio que têm um ponto de fusão relativamente baixo foi o sistema estudado. Utilizando TBP e TPPO, foi possível comparar o comportamento dos elementos nos sistemas estudados em meio aquoso concentrado de sal e nos sistemas de sal fundido (41).

Os valores de q (número de moléculas do reativo solvatando a espécie extraída na eutética de polifenilas) correspondentes para a extração por TPPO são em geral inferiores a aqueles obtidos para extração por TBP. Este efeito poderia resultar da natureza bidentada ou monodentada do TPPO e TBP e de impedimentos estéricos (42).

Segundo resultados obtidos por Foos e Guillaumont (43) pode ser esperada uma inibição total da extração de Th (IV) devido ao processo



Isto significa que nestas condições de extração, ele permanece solvatado no sal.

A extração de lantanídeos por 2-tenoiltrifluoracetona (TTA), a partir de eutéticas $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ pode ter lugar segundo dois mecanismos, os quais estão associados a formação de numerosos quelatos e provável dimerização de TTA (44).

- EXTRAÇÃO COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Ácidos carboxílicos geralmente formam complexos fortes com vários íons actinídeos. A formação de complexos de íons actinídeos com vários anions têm sido amplamente utilizada para desenvolver métodos de separação usando técnicas de extração por solvente (16).

Cs(I), Ca(II), Ba(II), Co(II), Mn(II), Hg(II), Al(III), Cr(III), Fe(III), Tm(III), Bi(III) e Th(IV) em solução tampão ácido tricloroacético-tricloroacetato de sódio, têm sido prontamente extraídos com solventes polares doadores de átomo de oxigênio, como alcoois, cetonas, ésteres e éteres, mas não em solventes inertes. Cr(III) pode ser quantitativamente extraído também com benzeno contendo óxido de trioctilfosfina (TOPO). No presente sistema (45), água, tricloroacetato e TOPO, todos participam do processo de extração de Cr(III). Para o Cr(III), o plote de $\log D$ versus $\log [\text{TCA}^-]$ a um valor de pH constante, têm uma inclinação de 3, isto sugere que a espécie eletricamente neutra, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (\text{TCA}^-)_2$ é formada na fase aquosa e extraída com TOPO na fase orgânica.

Baseado na similaridade do espectro de absorção visível e no comportamento eletroforético dos metais extraídos, foi proposto um mecanismo de extração dos íons metálicos envolvendo a formação de pares iônicos (do íon do metal hidratado com ânions tricloroacetatos). Também recentemente vários autores têm regis-

trado que o ácido tricloroacético (HTCA) forma um complexo extraível ligante-misto ou complexos do tipo par-iônico com quelatos positivamente carregados (45, 46).

Vários diluentes para TOPO foram experimentados para a extração de Cr(III) de uma solução tampão de ácido tricloroacético. Os resultados mostram que a extração diminui na ordem hexano, ciclo hexano > tolueno > benzeno > nitrobenzeno, tetracloreto de carbono > clorofórmio (45). Neste sistema de extração o efeito do diluente pode ser atribuído as diferenças na interação entre TOPO e cada molécula do diluente, como forças de dispersão, interação dipolo-dipolo, ou ligação ponte de hidrogênio.

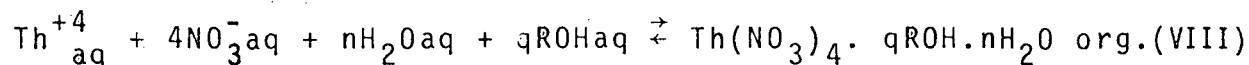
Kiba, Imura e Honjo (46) experimentaram o emprego de ácido tricloroacético, dicloroacético e monocloroacético para ajustar o pH da solução aquosa em lugar do ácido acético. Foi observado para a extração do Cr(III) com acetil acetona, que a habilidade de extração aumentava na seguinte ordem: ácido monocloroacético < ácido dicloroacético < ácido tricloroacético.

- EXTRAÇÃO USANDO HEXANOL

Estudos feitos (47) sobre a extração do nitrato de tório por hexanol em equilíbrio com uma solução aquosa de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ levaram a suposição que o $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ aparece na fase orgânica na forma de um complexo não dissociado, o qual consiste de uma molécula de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solvatada por moléculas de hexanol e moléculas de água.

O plote da concentração de água na fase orgânica versus a concentração de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ extraído na fase orgânica dá uma inclinação linear positiva que pode ser identificada como

diretamente proporcional ao número de hidratação do complexo de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ na fase orgânica (47). O equilíbrio químico proposto é o seguinte:



2.4.2. SEPARAÇÃO POR MÉTODOS DE CROMATOGRAFIA

Vários tipos de resinas de troca iônica têm sido sugeridas para separação seletiva de urânio, tório, cobre, níquel, ferro, zircônio e lantanídeos (48). Uma das resinas utilizadas é a resina trocadora sulfônica (Zerolite 225) na qual acetato de amônia, acetato de amins alifáticas, ácido metafosfórico e outros foram usados como eluente (49, 50). A aplicação de alguns compostos novos como ácido poliamino policarboxílico pode aumentar a seletividade da adsorção (51).

A extração cromatográfica usando trioctilamina (TOA) é um método efetivo de mútua separação do tório e urânio. Foi escolhido o papel filtro hidrofóbico "HE - 40T" (20% de fibra de vidro e 80% de celulose) como suporte favorável para eluição (52).

Têm sido usada também a extração cromatográfica redox (53, 54). A fase estacionária é constituída de uma solução extratora (TBP, HDEHP, TOPO, TOA) e de um composto redox na forma de quinona ou de hidroquinona (55).

Um processo de separação em coluna de Amberlite LA - 2 - sílica-gel (na forma de sulfato) têm sido desenvolvido para terras raras, tório, zircônio e urânio, todos os íons metálicos podem ser cromatograficamente separados por eluição conse

cutiva com H_2SO_4 , HCl e $HClO_4$ (56). Da mesma forma, em coluna de sílica-gel pode ser efetuada a separação cromatográfica do urânio de um excesso de tório em meio ácido trietilenotetraminohexacético (TTHA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e ácido nitrilotriacético (NTA) (57).

Colunas com resina trocadora Dowex de vários tipos (Dowex 1x8, malha 100-200; Dowex-21K; Dowex 50Wx, malha 8,20-50; Dowex A-1) têm sido empregadas para separação de tório, urânio e terras raras de meio ácido inorgânico, os eluentes usados são: nitrato e acetado de sódio e amônio e (ácido etilenodiaminotetra-cético) EDTA (58-61)

Amidas alifáticas terciárias em alguns macroporos de resinas poliestireno-divinil-benzeno retêm U(VI), Th (IV), Zr (IV) (62).

Palha pretratada com ácido nítrico concentrado têm sido utilizada como adsorvente em colunas. Este adsorvente têm afinidade e adsorvidade elevada para o tório. Baseado nestas propriedades, a palha pretratada é usada para separar tório de urânio e seus produtos de decaimento, empregando vários sais de amônio como eluente (63).

Cromatografia, líquida de alta pressão têm sido usada para a separação de lantanídeos e actinídeos. A separação foi obtida em duas colunas, uma coluna de troca catiônica com ácido clorídrico e α -hidroxisobutírico como fase móvel e em uma coluna de troca aniônica com ácido clorídrico e ácido iodídrico como eluentes e ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico adsorvido em sílica-gel como fase estacionária (64).

2.4.3. PRECIPITAÇÃO E FLOTAÇÃO

A extração de Th, Np, e Am pela precipitação com amalgama de sódio de ácido acético e/ou ácido clorídrico foi investigada pelo uso do procedimento empregado em trabalhos prévios para o urânio (65). O tório não foi extraído de solução de ácido acético, mas foi levemente extraído de solução de ácido clorídrico (66).

Com o objetivo de desenvolver novos processos de separação e concentração de materiais fisséis e limpeza de reatores nucleares (67) atenção foi dada a extração por espumas. Estudos teóricos e experimentais mostram que este processo de separação de íons de soluções aquosas é muito efetivo, especialmente em baixas concentrações. Separação por formação de espumas de íons metálicos e precipitados envolvem a adição de um coletor ativo de superfície na solução aquosa ou dispersão do metal a ser removido, o qual causa uma interação entre o coletor e o metal. O produto coletor-metal formado pode ser removido da solução por flotação. Espuma é produzida acima da superfície pela passagem de uma corrente borbulhante de gás (67).

2.5. ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SURFACTANTES

Surfactantes também chamados de detergentes ou agentes tenso-ativos, pertencem a um grupo de compostos anfifílicos ou anfipáticos. Normalmente, os surfactantes consistem de duas partes, uma cabeça e uma cauda. A cabeça é usualmente polar e hidrofílica e a cauda é constituída de uma cadeia longa de hidrocarbonetos, a qual é hidrofóbica. Alguns exemplos de surfactantes estão representados na Figura 1.

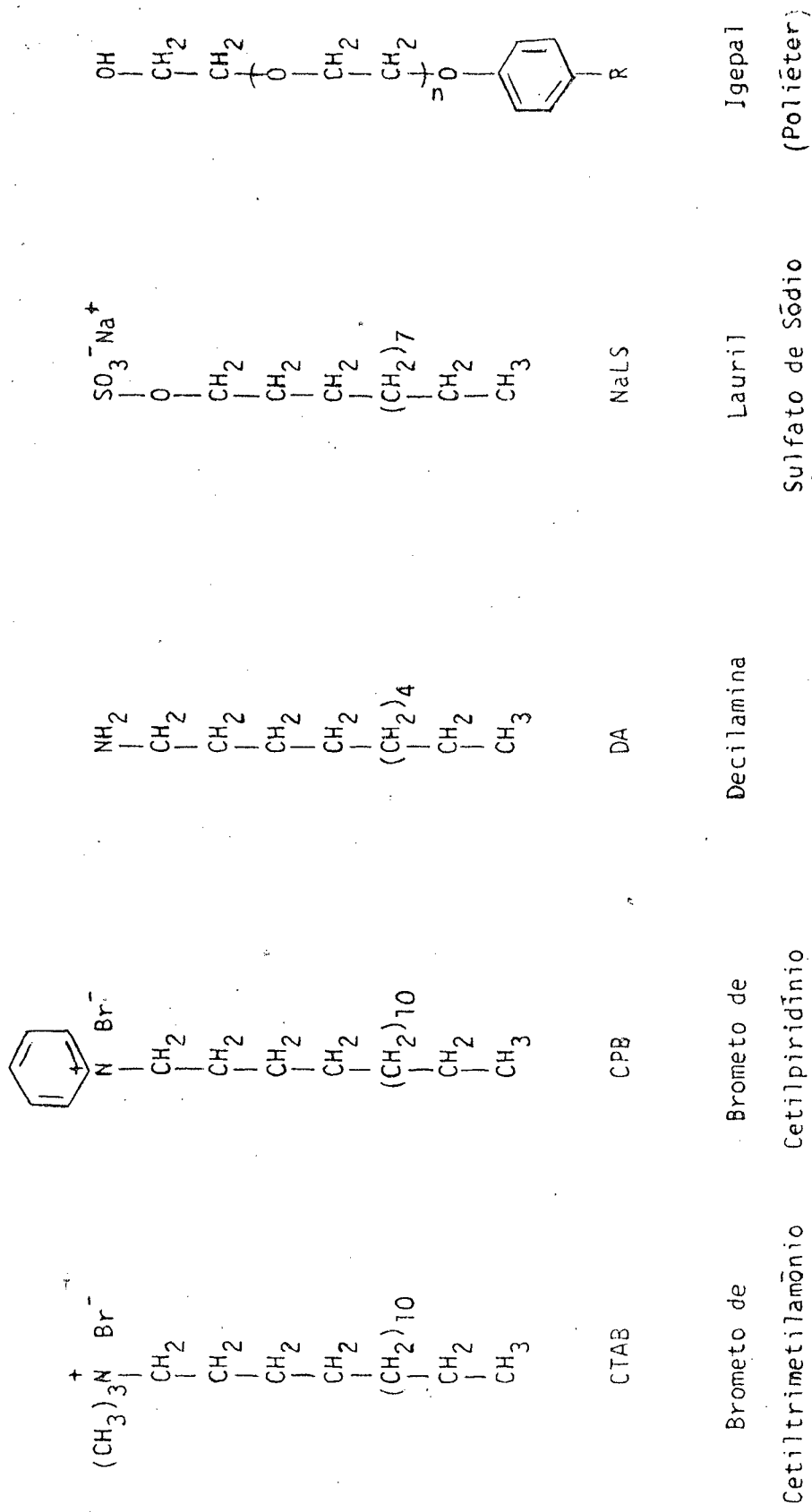


FIGURA 1. ESTRUTURA DE ALGUNS SURFACTANTES COMUNS

De acordo com a natureza da parte polar os detergentes são classificados como catiônicos, aniônicos e não iônicos. Em água a concentrações relativamente baixas, a maioria dos surfactantes comportam-se como eletrólitos fortes. Entretanto, a concentrações mais elevadas eles tendem a formar agregados de grande peso molecular também chamados micelas ou colóides de associação (68 - 75).

A concentração mínima de surfactantes na qual as micelas são formadas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Ela é caracterizada por uma mudança brusca ou abrupta em algumas propriedades físicas das soluções de surfactante, como tensão superficial, condutância, espalhamento de luz e raio-x, etc (68 - 72).

Uma micela é constituída basicamente de três partes. A parte central ou interior que é hidrofóbica, a segunda parte consiste de uma região hidrofílica chamada dupla camada elétrica de Stern e a terceira região que é uma camada difusa de íons, chamada de Gouy-Chapman (68 - 75).

Os colóides de associação podem apresentar diferentes formas e tamanhos. Estes podem variar de pequenas micelas esféricas ou globulares a cilíndricas ou elípticas, ou podem mesmo ser lamelares ou bicamadas vesiculares. Arranjos de micelas esféricas parecem ser favorecidas sobre todos os outros, pois neste caso não há limitação geométrica ao empacotamento de moléculas de surfactante.

As micelas encontram-se frequentemente na natureza, por exemplo, os vários ácidos cólicos relacionados com a emulsificação de graxas e algumas lecitinas componentes de membranas formam micelas naturais comuns.

Os surfactantes e as micelas têm uma série de aplicações como em catálise, solubilização, emulsificação, separação de fases, extração, modelos de membrana, limpeza ou detergentes e outros (68 - 75). O uso de surfactantes em processos de flotação e extração de vários minérios é bem conhecido (76). Não existem porém exemplos na literatura de aplicações de surfactantes na extração ou purificação de compostos de tório.

CAPITULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Os compostos de tório utilizados foram óxido de tório (ThO_2) fornecido pela Sargent-Welch Scientific Co., Skokie, Illinois, U.S.A. e nitrato de tório $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ para análise da Merck, Darmstadt, Alemanha.

Solventes orgânicos usados foram *n* - octanol puro fornecido pela Merck, Darmstadt, acetato de etila, clorofórmio e benzeno, reagentes analíticos, fornecidos pela Reagen S. A., Rio de Janeiro.

Foram utilizadas amostras de ácido tricloroacético (Cl_3CCOOH) provenientes de duas fontes, sendo um reagente analítico fornecido pela Reagen S.A. Rio de Janeiro e o outro reagente para análise fornecido pela Merck do Brasil, Rio de Janeiro.

Utilizou-se no preparo das soluções água deionizada e bidestilada.

3.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Foram preparadas soluções estoques de surfactantes de concentração 5% em peso ou volume e de concentração 1 M em balões volumétricos de 10 ml, observando as normas de preparação de soluções.

As soluções de óxido de tório (ThO_2) foram preparadas em balões volumétricos de 100 ml com uma concentração de aproximadamente 0,04 M em ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido tricloroacético em várias concentrações, sendo o volume completado com água deionizada e bidestilada.

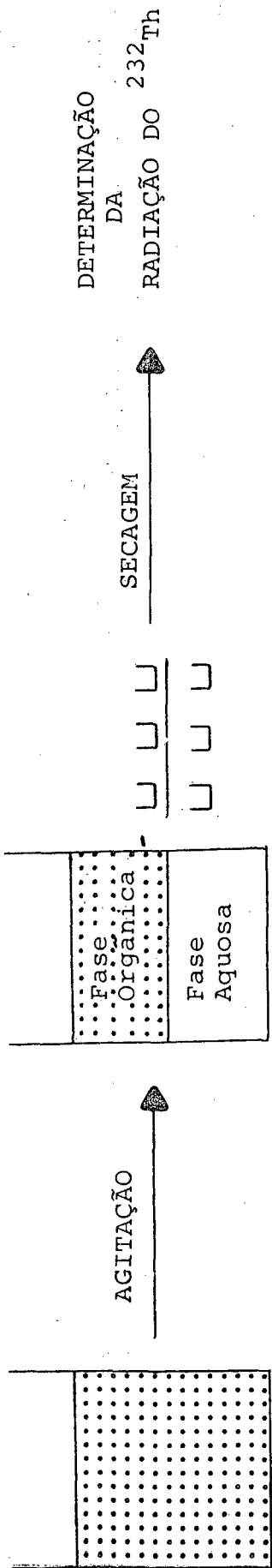
Prepararam-se soluções de nitrato de tório $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ de concentração aproximadamente 0,05 M, também em balões volumétricos de 100 ml em água bidestilada e deionizada ou em soluções aquosas de ácido tricloroacético em diferentes concentrações.

3.3. DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO OU SEPARAÇÃO PARA ThO_2 E $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Amostras de 10 ml de soluções aquosas de ThO_2 ou $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, preparadas da maneira acima citada foram extraídas com alíquotas de 10 ml de solvente orgânico na presença ou ausência de agentes de complexação ou surfactantes. A Figura 2 representa um esquema do procedimento experimental.

Os sistemas solução aquosa-solvente orgânico-surfactante, foram preparados a partir das soluções estoques de surfactantes, usando pipetas graduadas, para concentrações de surfactantes variando de $1,0 \times 10^{-5}$ a 0,5% em peso ou volume ou em molaridade.

Amostras de peso conhecido de ThO_2 foram dissolvidas em soluções aquosas de HNO_3 , H_2SO_4 e Cl_3CCOOH . O nitrato de tório foi dissolvido em água ou em soluções aquosas de ácido tricloroacético.



- 10 ml de solução aquosa com o composto de Tório
- 10 ml de solvente orgânico
- X ml de surfactante.

FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SEPARAÇÃO DO TÓRIO.

Os solventes orgânicos usados foram tetracloreto de carbono, acetato de etila, benzeno, clorofôrmio, n-butanol e n-octanol. Os complexantes foram piridina e piperidina.

Os surfactantes utilizados foram cloreto de palmitil carnitina (PCC), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, sódio laurilsulfato (NaLS), brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio (DHEDAB) p-terocetilfenilpolioxietileno (Triton X-100), hidrocloreto de carnitina, cetil betaina, polioxipropileno, n-octilfenolpolioxietilado. As estruturas de alguns destes surfactantes foram descritas na Figura 1 e outras estão ilustradas na Figura 3.

Para cada sistema estudado preparavam-se as soluções por métodos volumétricos usando 10 ml de solução de 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 fase orgânica.

Em todos os sistemas estudados foram extraídos e colocados em copinhos de vidro, 3 amostras de 2 ml de cada fase usando uma seringa e pipeta. Todo o solvente foi removido por evaporação usando um sistema de vácuo e um leve aquecimento e depois as amostras foram secadas.

A radiação emitida por cada amostra foi medida por períodos de 15 a 30 minutos usando um contador Abacus GM Scaler Model 123A. O tório 232 tem uma meia vida de $1,39 \times 10^{10}$

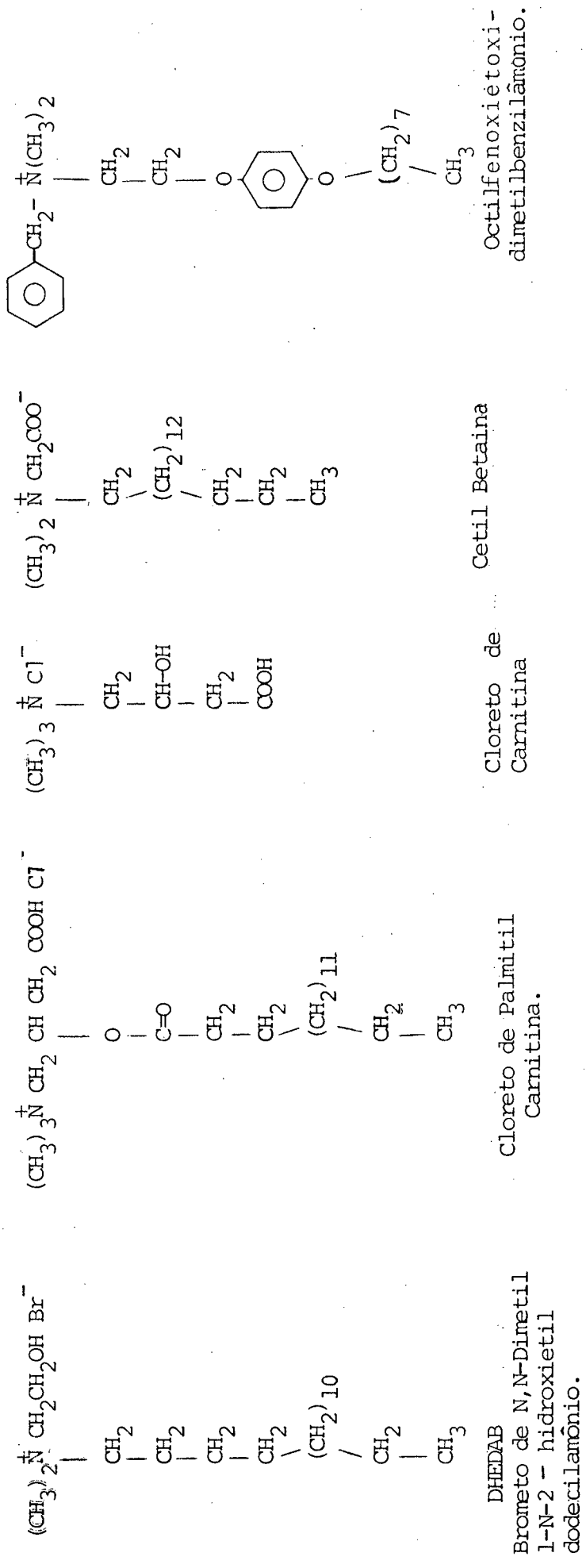


FIGURA 3 - ESTRUTURAS DE ALGUNS SURFACTANTES UTILIZADOS

anos e é sujeito a degradação através de partículas α de 4,01 MeV e 3,95 MeV e γ de 0,059 MeV.

A radiação no ambiente foi normalmente medida por 30 minutos antes do início da contagem das amostras. Os resultados experimentais incluídos nas Tabelas representam a média das três amostras, na maioria dos casos corrigidas, tomando em consideração a radiação do ambiente.

O coeficiente de distribuição ou separação para o tório entre a fase orgânica e a fase aquosa foi calculado, usando a Equação.

$$D_{Th} = \frac{\text{contagem na fase orgânica (Eq. IX)}}{\text{contagem na fase aquosa}}$$

3.4. DETERMINAÇÃO DOS ESPECTROS DE VÁRIOS SURFACTANTES NA FASE AQUOSA E FASE ORGÂNICA.

Tendo como propósito a observação ou determinação da formação de complexos entre o surfactante e compostos de tório, foram determinados espectros na região ultra-violeta (150nm-350nm) para vários surfactantes na fase aquosa e na fase orgânica, ou seja, n-octanol a 25°C. Foi usado um espectrofotometro Varian 634 e as cubetas de referência continham água ou n-octanol respectivamente.

Obtiveram-se também espectros de vários surfactantes em água pura e em n-octanol.

CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SEPARAÇÃO E EXTRAÇÃO DE ÓXIDO DE TÓRIO (ThO_2)

4.1.1. USO DE VÁRIOS COMPLEXANTES, SURFACTANTES E SOLVENTES

Os resultados obtidos para as tentativas de separação do óxido de tório de soluções aquosas de HNO_3 e H_2SO_4 usando benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono como solventes orgânicos, piridina e piperidina com complexantes e CTAB, PCC, polioxipropileno e NaLS como surfactantes estão resumidos nas Tabelas II e III. Como pode ser observado, nenhum dos sistemas resumidos mostram a presença de tório na fase orgânica.

A Tabela IV resume os resultados obtidos para tentativas de extrair tório de uma solução aquosa de ThO_2 contendo ácido tricloroacético e usando clorofórmio como solvente e piridina e piperidina como complexantes. Novamente os resultados indicam a ausência de tório na fase orgânica.

Para o mesmo meio ácido, mudando o solvente orgânico para acetato de etila e n-butanol e usando o surfactante CTAB foi observada uma separação de tório na fase orgânica (Tabela V).

Na Tabela VI estão apresentados os dados obtidos para a extração do óxido de tório de uma solução em meio ácido tricloroacético com n-octanol usando vários surfactantes. É observado que a separação aumenta com a presença de surfactante. Este aumento é pronunciado para o polioxipropileno (1% por volume), Triton X-100 (1% por volume), brometo de dodecilhidroxietil-dimetilamônio (0,01M), hidrócloro de carnitina (0,5% em peso). O melhor coeficiente de separação do Tório (D_{Th}) entre a fase orgânica e a fase aquosa foi observado para o surfactante octil

TABELA II - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE ThO_2 EM H_2SO_4 E HNO_3 COM SOLVENTE ORGÂNICO, USANDO PIRIDINA COMO COMPLEXANTE.
CONTAGENS NÃO CORRIGIDAS.*

SOLVENTE	SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
		FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
BENZENO	-	495	825	33	55
BENZENO	CTAB 0,005M	525	885	35	59
BENZENO	PCC 0,005M	495	750	33	50
BENZENO	Polioxi propileno 0,5% Vol.	495	810	33	54
BENZENO	NaLS 0,005M	480	765	32	51
CLOROFÓRMIO	-	525	795	35	53
CLOROFÓRMIO	CTAB 0,005M	540	825	36	55

*AMBIENTE - 33 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA III - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE ThO_2 EM HNO_3 E H_2SO_4 COM SOLVENTE ORGÂNICO USANDO PIPERIDINA COMO COMPLEXANTE. CONTAGENS NÃO CORRIGIDAS.*

SOLVENTE	SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
		FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
BENZENO	-	510	750	34	50
BENZENO	CTAB 0,005M	495	750	33	50
BENZENO	PCC 0,005M	510	720	34	48
BENZENO	NaLS 0,005M	495	810	33	54
CLOROFÓRMIO	-	510	930	34	62
CLOROFÓRMIO	CTAB 0,005M	495	1485	33	99
CLOROFÓRMIO	PCC 0,005M	510	1515	34	101
CCl_4	-	495	1680	33	112
CCl_4	CTAB 0,005M	555	1365	37	91
CCl_4	PCC 0,005M	540	1350	36	90

* AMBIENTE - 34 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA IV - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH COM SOLVENTE ORGÂNICO. CONTAGENS NÃO CORRIGIDAS.*

SOLVENTE	COMPLEXANTE	CONTAGEM POR 15		CONTAGEM POR	
		FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
CLOROFÓRMIO	-	555	600	37	40
CLOROFÓRMIO	PIRIDINA	525	585	35	39
CLOROFÓRMIO	PIPERIDINA	540	585	36	39

* AMBIENTE - 36 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA V - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH COM SOLVENTE ORGÂNICO E SURFACTANTE. CONTAGENS CORRIGIDAS.

SOLVENTE	SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15		CONTAGEM POR	
		FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
ACETATO DE ETILA	-	163,5	224,5	10,9	22,3
ACETATO DE ETILA	CTAB 0,005M	78	286,5	5,2	19,1
BUTANOL	-	223,5	243	14,9	16,2
BUTANOL	CTAB 0,005M	187,5	312	12,5	20,8

* AMBIENTE - 34 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA VI - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH COM SOLVENTE ORGÂNICO E SURFACTANTE- CONTAGENS CORRIGIDAS.*

SOLVENTE	SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
		FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
OCTANOL	-	292,5	670,5	19,5	44,7
OCTANOL	CTAB 0,01 M	448,5	1386	29,9	92,4
OCTANOL	PCC 0,01 M	570	2160	38	144
OCTANOL	POLIOXIPRO PRILENO 1% Vol	1275	735	85	49
OCTANOL	TRITON-X-100 1,0% Vol.	1506	1005	100,4	67
OCTANOL	BROMETO DE DI METILHIDROXIE TILDODECIL - AMONIO 0,01 M	1114,5	1972,5	74,3	131,5
OCTANOL	NaLS-0,01 M	487,5	2805	32,5	187
OCTANOL	CETIL- BETAINA. 0,5% peso.	855	1710	57	114
OCTANOL	OCTILFENOXIE- TOXIDIMETILBEN ZIL-AMONIO 0,5% Vol.	1620	855	108	57
OCTANOL	HIDROCLORETO DE CARNITINA 0,5% peso.	1485	1020	99	68
OCTANOL	N-OCTILFENOL POLIOXIETILADO 0,5% Vol.	810	1575	54	105

* AMBIENTE = 35 CONTAGENS POR MINUTO.

fenoxietolxidimetilbenzilamônio (0,5% por volume) com um valor de 1,90 (ou seja 108 cpm na fase orgânica/57 cpm na fase aquosa). A maioria dos surfactantes que solubilizam o tório na fase orgânica contém o grupo funcional OH.

4.1.2. USO DE OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMONIO.

As Tabelas VII até X resumem os resultados obtidos para a separação de tório de soluções aquosas contendo ácido tricloroacético e surfactante a varias concentrações. A concentração do surfactante variou entre 0,00001 e 0,5% por volume e a concentração do Cl_3CCOOH entre 1 e 3M.

Como pode ser notado, o coeficiente de distribuição de tório depende da concentração de surfactante e da concentração de ácido tricloroacético. A única exceção poderia ser o caso de soluções contendo concentrações altas de Cl_3CCOOH (3M) - (Tabela IX) onde uma separação muito eficiente entre as duas fases aconteceu sem a presença de surfactante. Este fenômeno é provavelmente devido a força iônica muito alta.

A diferença observada nos resultados obtidos com as duas amostras diferentes de ácido tricloroacético sugere que o produto obtido da Reagen era de qualidade inferior e provavelmente continha alguma impureza inerte.

A melhor separação foi obtida usando soluções contendo 2,5M de Cl_3CCOOH e 0,01% por volume de surfactante.

A Figura 4 ilustra o espectro de absorção UV de 150 a 300 nm do surfactante em água pura, em octanol puro, soluções aquosas de ácido tricloroacético e ThO_2 ; água, octanol e ácido tricloroacético e água, octanol, ácido tricloroacético e ThO_2 . Como pode ser visto, o espectro do surfactante apresenta um deslocamento significativo uma variação na absorbância para a fase orgânica.

TABELA VII - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH * (~1,0M)
 COM OCTANOL COMO SOLVENTE E OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO
 COMO SURFACTANTE. CONTAGENS CORRIGIDAS.**

% SURFACTANTE POR VOLUME	CONTAGEM POR 15		CONTAGEM POR		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
-	510	2805	34	187	0,18
0,00001	547,5	1710	36,5	114	0,32
0,0001	564	1785	37,6	119	0,32
0,001	574,5	1665	38,3	111	0,34
0,01	600	1650	40	110	0,36
0,1	622,5	1785	41,5	119	0,35
0,2	690	1755	46	117	0,39
0,5	690	1935	46	129	0,36

* ÁCIDO TRICLOROACÉTICO, Cl_3CCOOH , PARA ANÁLISE FORNECIDO PELA
 MERCK DO BRASIL, RIO DE JANEIRO,

** AMBIENTE - 33 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA VIII- SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH * (~2,0 M)
USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE E OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO
COMO SOLVENTE. CONTAGENS CORRIGIDAS.**

SURFACTANTE OR VOLUME:	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
-	978	1095	65,2	73	0,89
00001	1180,5	862,5	68,7	67,5	1,02
0001	966	870	64,4	58	1,11
001	1005	825	67	55	1,21
01	1057,5	816	70,5	54,4	1,29
1	1060,5	819	70,7	54,6	1,29
2	1051,5	795	70,1	53	1,32
5	1215	795	81	53	1,53

* ÁCIDO TRICLOROACÉTICO, Cl_3CCOOH REAGENTE ANALÍTICO FORNECIDO
PELA REAGEN S.A., RIO DE JANEIRO.

** AMBIENTE - 33 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA IX - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH * (2,5M) USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE E OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO COMO SURFACTANTE. CONTAGENS CORRIGIDAS.**

% SURFACTANTE POR VOLUME.	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
-	841,5	975	56,1	65	0,86
0,00001	859,5	960	57,3	64	0,89
0,0001	1503	841,5	100,2	56,1	1,79
0,001	1680	970,5	112	64,7	1,73
0,01	1755	906	117	60,4	1,94
0,1	1770	930	118	62	1,90
0,2	1722	957	114,8	63,8	1,80
0,5	1722	970,5	114,8	64,7	1,77

* ÁCIDO TRICLOROACÉTICO, Cl_3CCOOH , PARA ANÁLISE FORNECIDO PELA MERCK DO BRASIL, RIO DE JANEIRO.

** AMBIENTE - 33 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA X - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO ThO_2 EM Cl_3CCOOH * (3M)
USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE E OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO
COMO SURFACTANTE . CONTAGENS CORRIGIDAS.**

% SURFACTANTE POR VOLUME.	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
-	1770	876	118	58,4	2,02
0,00001	1830	862,5	122	57,5	2,12
0,0001	1830	853,5	122	56,9	2,14
0,001	1843,5	861	122,9	57,4	2,14
0,01	1875	831	125	55,4	2,26
0,1	1905	838,5	127	55,9	2,27
0,2	1903,5	843	126,9	56,2	2.26
0,5***	1150,5	790,5	76,7	52,7	1,45

* ÁCIDO TRICLOROACÉTICO, Cl_3CCOOH , PARA ANÁLISE FORNECIDO PELA
MERCK DO BRASIL, RIO DE JANEIRO.

** AMBIENTE - 32 CONTAGENS POR MINUTO.

*** O ÓXIDO DE TÓRIO PRECIPITOU

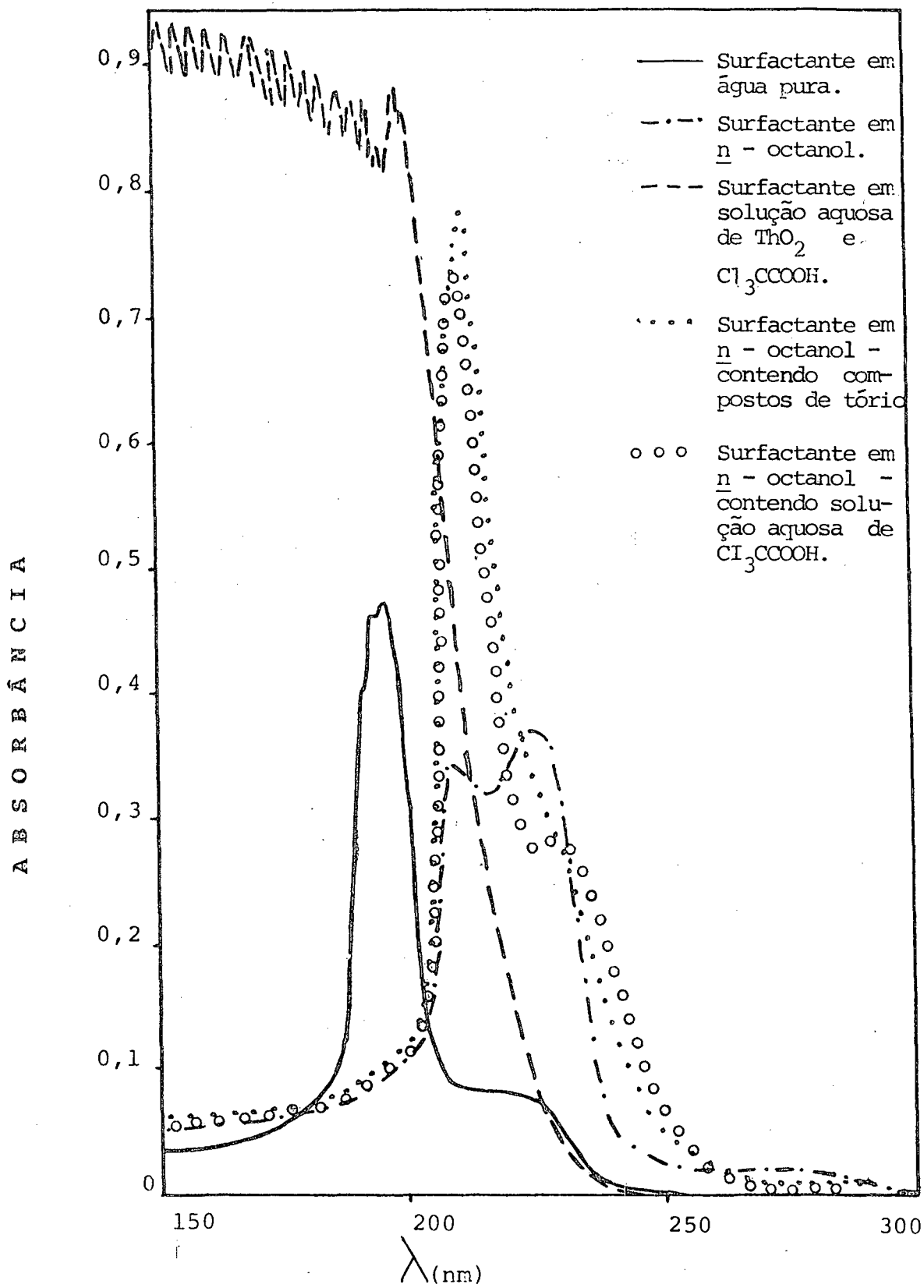


FIGURA 4. ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMONIO.

A partir de uma análise detalhada dos espectros na Figura 4 e da dependência do processo de separação do Cl_3CCOOH , supõe-se que o surfactante e o ânion tricloroacetato formam um complexo com Th. Este complexo provavelmente tem um número de coordenação 6, e é incorporado nas micelas que subsequentemente passa para a fase orgânica (n-octanol).

4.1.3. EXTRAÇÃO REPETITIVA DE ÓXIDO DE TÓRIO USANDO OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO

A Tabela XI resume os resultados obtidos para extrações repetitivas de ThO_2 em soluções aquosas contendo Cl_3CCOOH (2,5M) usando n-octanol como solvente octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,45%V) e usando o surfactante somente na primeira extração. Como pode ser visto, a porcentagem de Th que permanece na fase aquosa depois da primeira extração varia pouco (50-53%), sugerindo que o surfactante é essencial para o processo.

A Tabela XII ilustra os resultados obtidos para extrações repetitivas de uma solução de ThO_2 em Cl_3CCOOH (2,5M) com n-octanol e uso contínuo de octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,45%V). Os resultados mostram que a porcentagem de tório na fase aquosa diminui de 51,8% depois da 1^a extração até 26,7% depois da 6^a extração. Isto indica novamente que o surfactante é essencial para os processos de extração e solubilização.

A análise dos resultados resumidos nas Tabelas XI e XII em conjunto com os estudos espectroscópicos ilustrados na Figura 4 indicam que a transferência do tório da fase aquosa para a fase orgânica e a sua solubilização em n-octanol provavelmente acontece com o surfactante atuando como formador de micelas e não simplesmente como um agente de transferência de fase, que age através da formação de pares de íons.

TABELA XI - EXTRAÇÃO REPETITIVA DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH (~2,5M) COM OCTANOL USANDO OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO (~0,45%) SOMENTE NA PRIMEIRA EXTRAÇÃO. CONTAGENS CORRIGIDAS.*

EXTRAÇÃO	CONTAGENS POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		% DE TÓRIO NA FASE AQUOSA
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
1ª	1305	1530	87	102	54
2ª	66	1500	4,4	100	53
3ª	30	1440	2,0	96	51
4ª	-	1380	-	92	50

* AMBIENTE - 34 CONTAGENS POR MINUTO

TABELA XII - EXTRAÇÃO REPETITIVA DE UMA SOLUÇÃO DE ThO_2 EM Cl_3CCOOH (~ 2,5M) COM OCTANOL E USO CONTÍNUO DE OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMÔNIO. CONTAGENS CORRIGIDAS.*

EXTRAÇÃO	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		% DE TÓRIO NA FASE AQUOSA
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
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.

4.2. SEPARAÇÃO E EXTRAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$

4.2.1. USO DE VÁRIOS SURFACTANTES

A Tabela XIII resume os resultados obtidos para experiências de separação de tório de uma solução 0,05M de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ em água usando *n*-octanol como solvente e vários surfactantes e hidrocloreto de carnitina. Como pode ser visto, não houve separação ou extração de nitrato de tório do meio aquoso em nenhum dos casos. Estes resultados estão de acordo com observações descritas na literatura (47, 77, 78) para distribuição de nitrato de tório entre água e *n*-hexanol, etilenoglicol, eter dietílico e outros solventes.

As Tabelas XIV e XV resumem os resultados obtidos para tentativas de extração de tório de uma solução 0,05M de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ usando vários surfactantes, 1M de Cl_3CCOOH e 2M de Cl_3CCOOH , respectivamente e *n*-octanol como solvente. Da Tabela XIV constata-se que a adição de ácido tricloroacético 1M à fase aquosa promove a extração com octanol para alguns surfactantes, ou seja octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio (0,5% em volume), brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio (0,01M), Triton X-100 (1%V) e polioxipropileno (1%V).

Com o aumento da concentração de ácido tricloroacético para 2M e mantendo-se as mesmas condições acima, observa-se pela Tabela XV que ocorre um aumento no coeficiente de distribuição do Th, principalmente no caso dos surfactantes poliéteres. Isto salienta novamente a importância dos ânions tricloroacetatos no processo de extração.

Para uma solução de nitrato de tório 0,05M em ácido tricloroacético 1M variando o solvente na ausência de surfactantes vê-se através da Tabela XVI que o coeficiente de distribuição aumenta na ordem octanol < acetato de etila < butanol. Isto

TABELA XIII - SEPARAÇÃO DE TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M) EM H_2O USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE.

CONTAGENS POR 15 MINUTOS - NÃO CORRIGIDAS .
CONTAGEM POR MINUTO- CORRIGIDAS.*

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORGÂNICA	FASE AQUOSA
-	542	3587	-	203
BROMETO DE DIMETIL LHIDROXIETILDODE- CILAMONIO- 0,01 M	590	3377	3,2	189
TRITON X-100 0,5% Vol.	557	3392	1,0	190
POLIOXIPROPILENO 1% Vol.	543	3362	-	188
OCTILFENOXIETOXI DIMETILBENZIL - AMONIO- 0,5% Vol.	550	3227	0,5	179
HIDROCLORETO DE CARNITINA. 0,5% peso	541	2942	-	160
CETIL BETAINA 0,5 % peso	578	3677	2,4	209
NaLS-0,01 M	575	3512	2,2	198
PCC - 0,01 M	549	3317	0,5	185
N-OCTILFENOL - POLIOXIETILADO 0,5% Vol.	540	3182	-	176

* AMBIENTE - 36 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA XIV - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(0,05\text{M})$
EM Cl_3CCOOH (1M) USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE.

CONTAGENS CORRIGIDAS.*

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
—	108	3135	7,2	209	0,03
OCTILFENOXIETO XIDIMETILBENZIL AMÔNIO. 0,5%Vol.	127,5	2580	8,5	172	0,05
BROMETO DE DIME TILHIDROXIETIL- DODECIL AMÔNIO 0,01M .	180	2475	12	165	0,07
TRITON X-100 1% Vol.	510	1815	34	121	0,28
POLIOXIPROPI LENO 1% Vol.	225	2460	15	164	0,09
HIDROCLORETO DE CARNITINA 0,5% peso.	75	2790	5	186	0,03
CETIL BETAINA 0,5%Vol.	96	2595	6,4	173	0,04

* AMBIENTE - 34 CONTAGENS POR MINUTO.

TABELA XV - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M)
EM Cl_3CCOOH (2M), USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE.
CONTAGENS CORRIGIDAS.*

SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		CIEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
-	139,5	3615	9,3	241	0,04
OCTILFENOXIETO XIDIMETILBENZIL AMONIO-0,5%Vol	285	2535	19	169	0,11
BROMETO DE DIME TILHIDROXIETIL- DODECILAMÔNIO- 0,01M.	184,5	3120	12,3	208	0,06
TRITON-X-100 1% Vol	825	1665	55	111	0,49
POLIOXIPROPILE NO 1%Vol	408	1935	27,2	129	0,21
HIDROCLORETO DE CARNITINA 0,5% peso.	109,5	2835	7,3	189	0,04
CETIL BETAINA 0,5% Vol	153	2790	10,2	186	0,05

* AMBIENTE - 35 CONTAGENS POR MINUTO

TABELA XVI - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M)
 EM Cl_3CCOOH (1M) USANDO VÁRIOS SOLVENTES.
 CONTAGENS CORRIGIDAS. *

SOLVENTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
OCTANOL	108	3045	7,2	203	0,03
ACETATO DE ETILA	205	2175	13,7	145	0,09
BUTANOL	609	1935	40,6	129	0,31

* AMBIENTE - 33 CONTAGENS POR MINUTO

deve-se provavelmente ao fato que a solubilidade entre a água e estes solventes aumenta na mesma ordem.

As Figuras 5, 6, 7, 8 e 9 mostram os espectros de absorção na região ultravioleta entre 150 e 300nm para alguns surfactantes na ordem crescente de extratabilidade ou seja, Triton X-100, polioxipropileno, DHEDAB, cetil betaina e hidrocloreto de carnitina. Observa-se em todos os casos um deslocamento na banda de absorção da fase orgânica, indicando que o tório extraído na fase orgânica esta complexado por moléculas de surfactante na forma micelar.

4.2.2. USO DOS SURFACTANTES OCTILFENOXIETOXIDIMETILBENZILAMONIO E CTAB

A Tabela XVII resume os resultados obtidos para separação de 0,05M de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ em água usando octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio a várias concentrações e *n*-octanol. Neste caso não foi usado ácido tricloroacético como complexante. Os resultados mostram que não houve separação significativa do tório na fase orgânica.

A Tabela XVIII ilustra os resultados obtidos para soluções aquosas de 0,05M de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ usando *n*-octanol como solvente e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a várias concentrações como surfactante. Os resultados mostram que com CTAB ocorre extração, a qual aumenta levemente com o acréscimo da concentração de CTAB, até o ponto onde começa a formação de espuma (~ 0,15M), tornando-se então constante.

A Figura 10 ilustra o espectro de CTAB de 150 a 300nm na fase aquosa e na fase orgânica. O deslocamento da banda de CTAB na fase orgânica é bem visualizado, indicando que há uma mudança significativa para a fase orgânica e sugerindo a formação

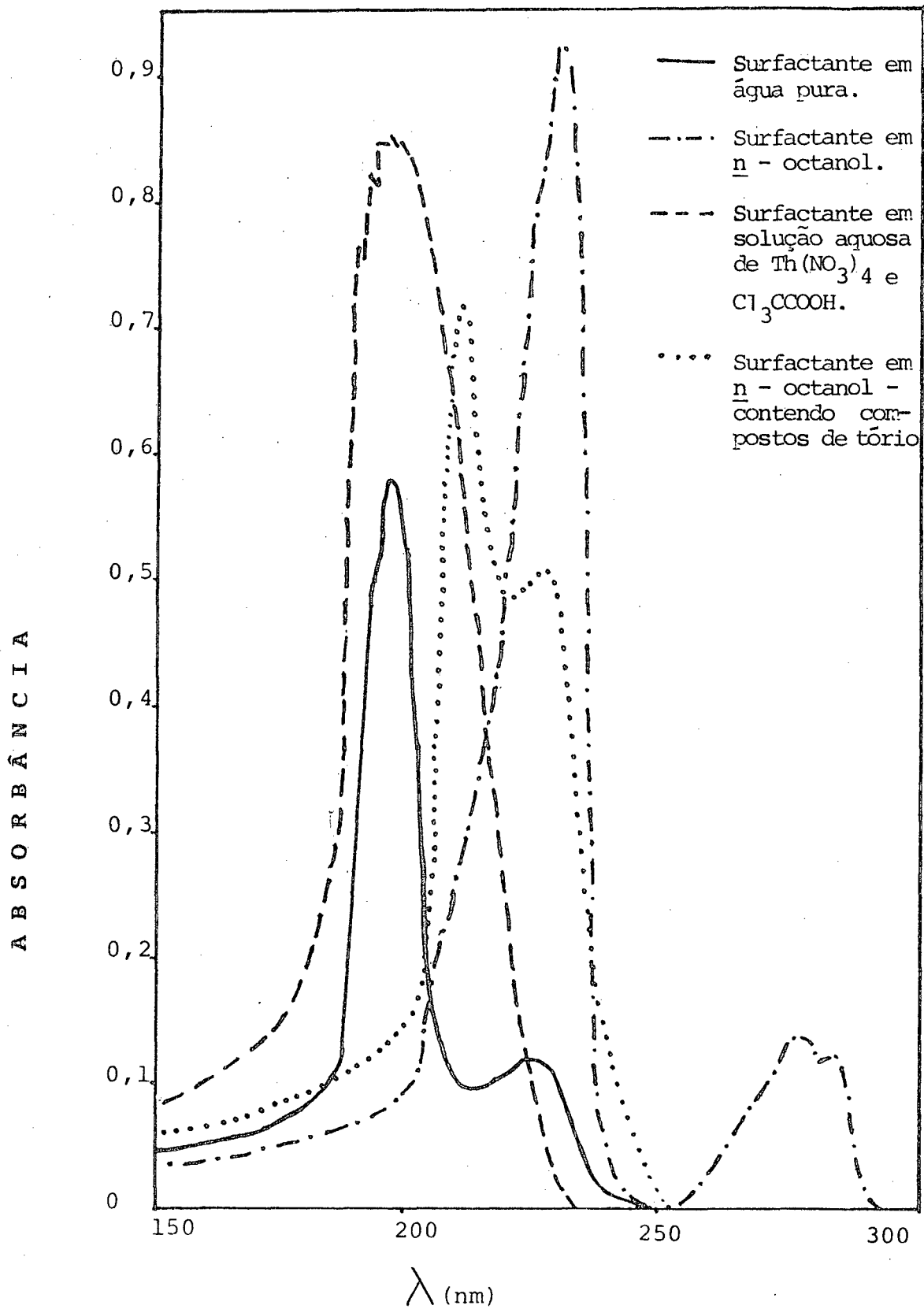


FIGURA 5. ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O TRITON X-100

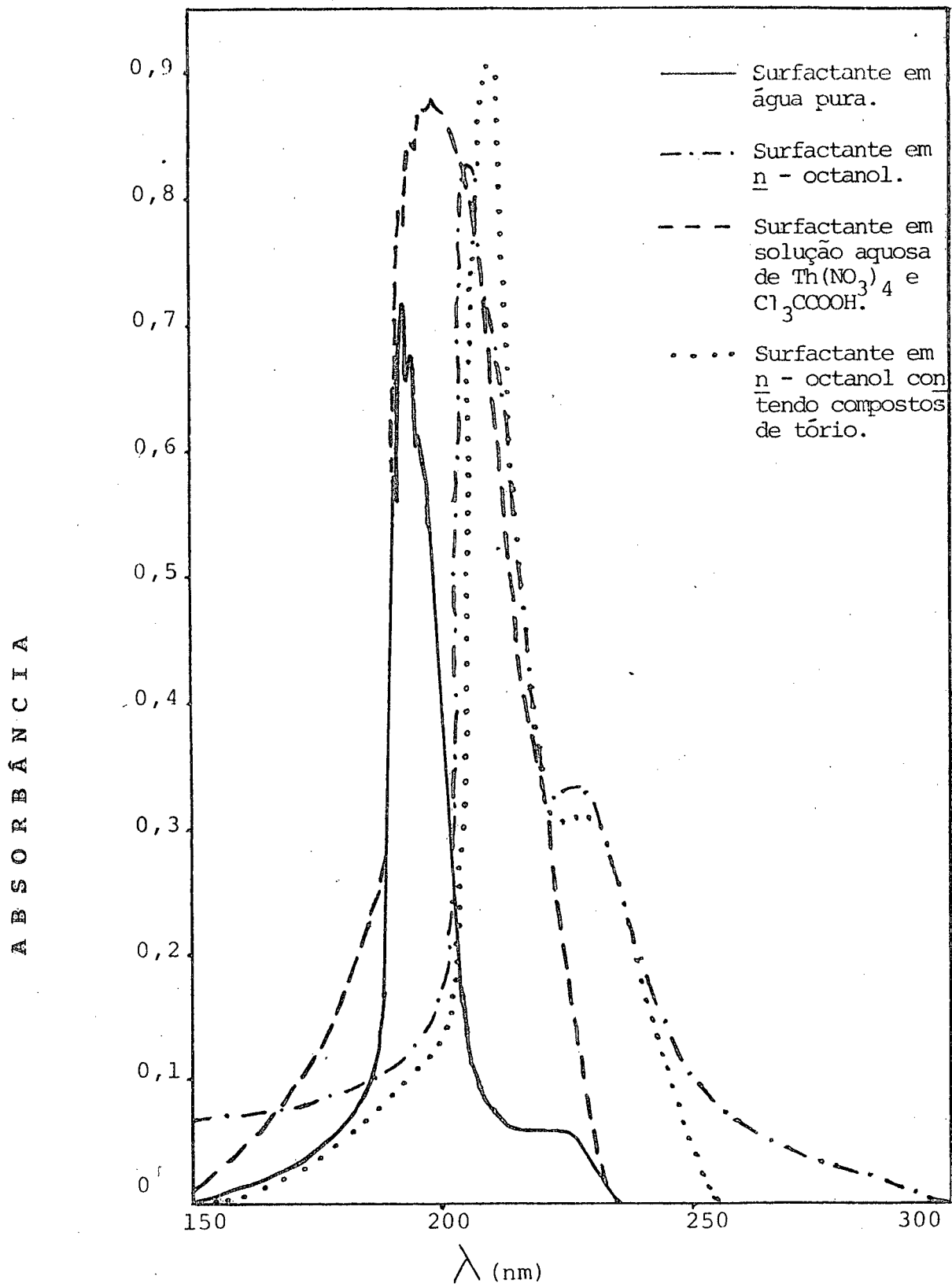


FIGURA 6 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O POLIOXIPROPILENO.

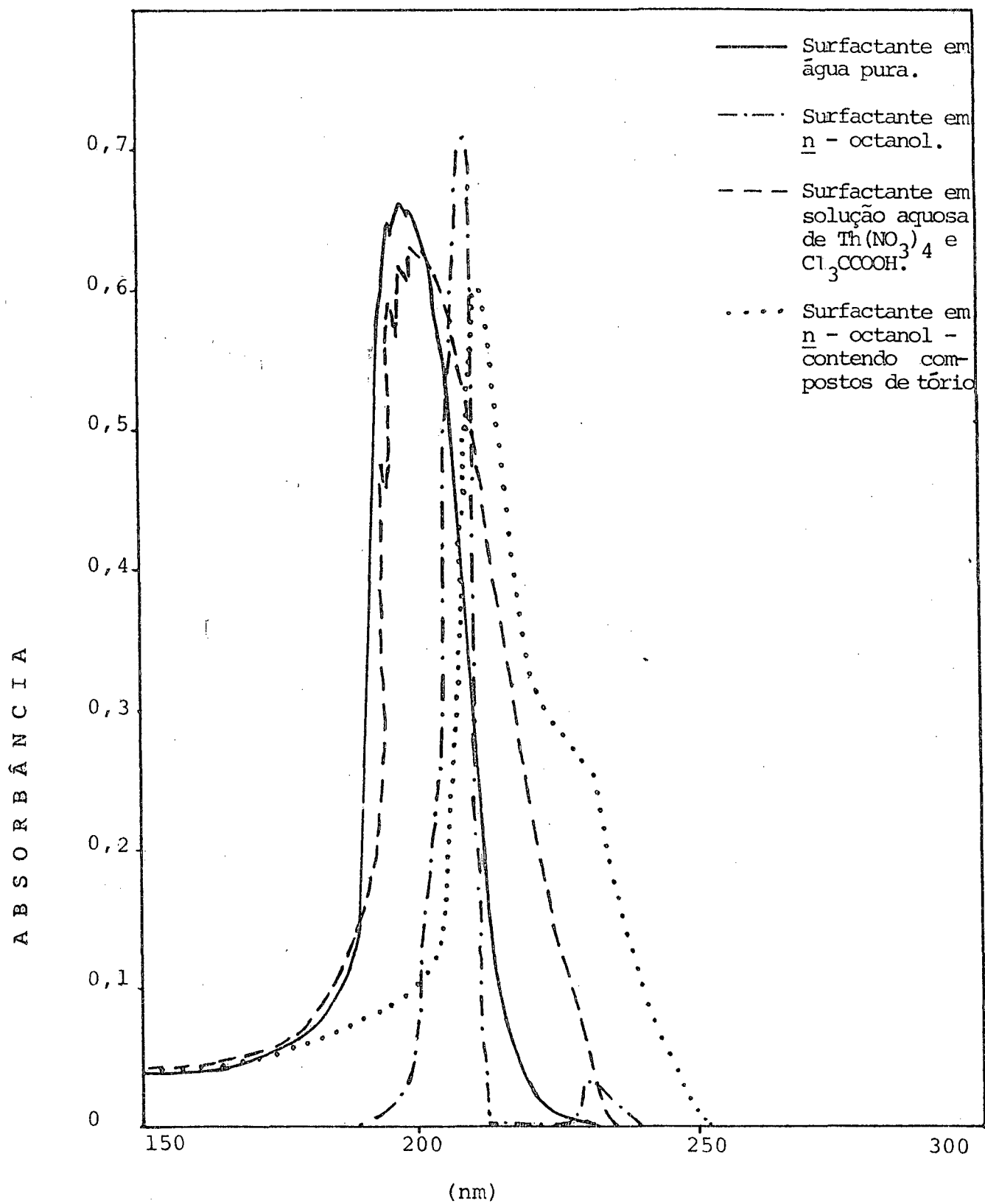


FIGURA 7 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O BROMETO DE DODECILHIDROXIETILDIMETILAMÔNIO.

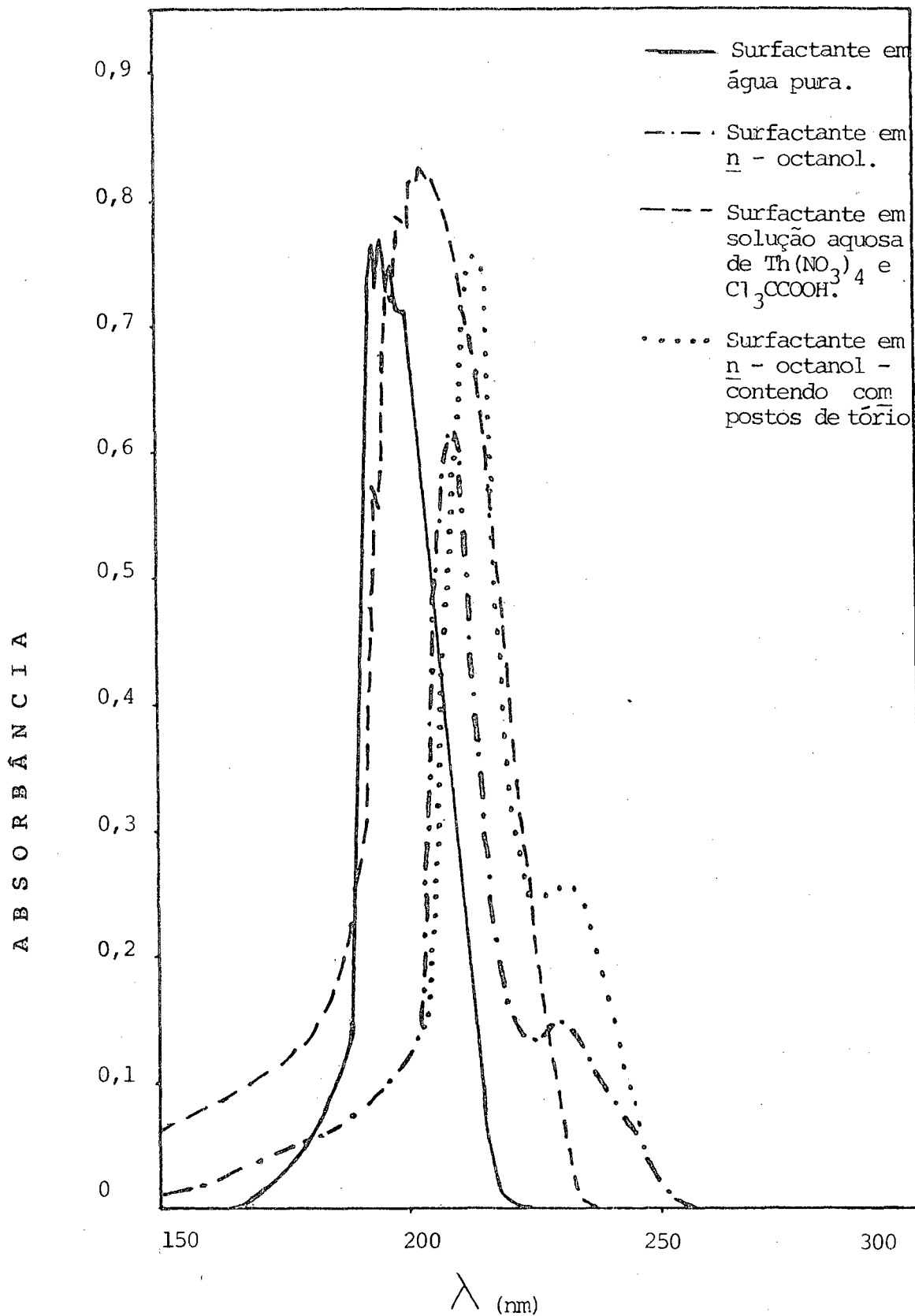


FIGURA 8 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O CETIL BETAINA

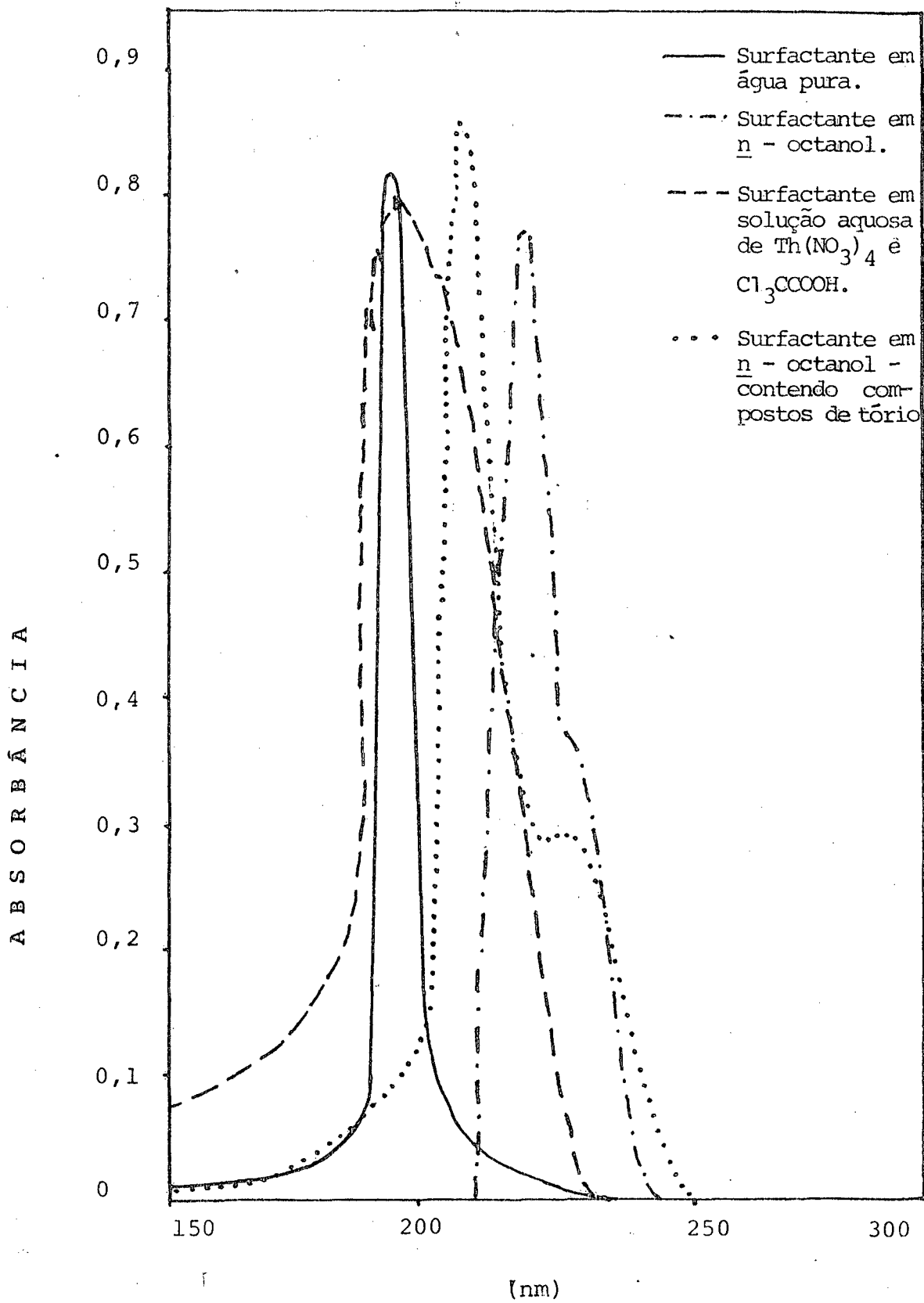


FIGURA 9 - ESPECTO DE ABSORÇÃO PARA O
HIDROCLORETO DE CARNITIVA.

TABELA XVII - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
 (0,05M) USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE E OCTILFENOXIETOXI
 DIMETILBENZILAMÔNIO COMO SURFACTANTE. CONTAGENS POR 15
 MINUTOS NÃO CORRIGIDAS. CONTAGENS POR MINUTO CORRIGIDAS *

% VOL. DE SURFACTANTE	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO	
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA
0,45	563	3380	-	188
1,14	580	2885	1,3	155
1,36	600	2810	2,7	150
1,59	573,5	2780	0,9	148
1,82	561	2510	-	130
2,27	560	2300	-	116
3,41	559	2510	-	130
4,54	563	2810	-	150

* AMBIENTE - 37 CONTAGENS POR MINUTO

TABELA XVIII - SEPARAÇÃO DO TÓRIO DE UMA SOLUÇÃO DE $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (0,05M)
 EM H_2O USANDO OCTANOL COMO SOLVENTE E CTAB COMO SURFACTANTE.
 TE. CONTAGENS CORRIGIDAS.*

CONCENTRAÇÃO DE TAB. (M)	CONTAGEM POR 15 MINUTOS		CONTAGEM POR MINUTO		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO
	FASE ORG.	FASE AQUOSA	FASE ORG.	FASE AQUOSA	
0,04	49,5	2310	3,3	154	0,02
0,09	33	2160	2,2	144	0,01
0,11	256,5	2115	17,1	141	0,12
0,13	312	1545	20,8	103	0,20
0,15**	337,5	1365	22,5	91	0,25
0,16	378	1365	25,2	91	0,28
0,18	403,5	1500	26,9	100	0,27
0,36	375	1110	25	74	0,33

* AMBIENTE - 35 CONTAGENS POR MINUTO

** COMEÇA A FORMAR ESPUMAS.

de um complexo entre o tório e o surfactante, provavelmente in
cluindo moléculas de nitrato e água.

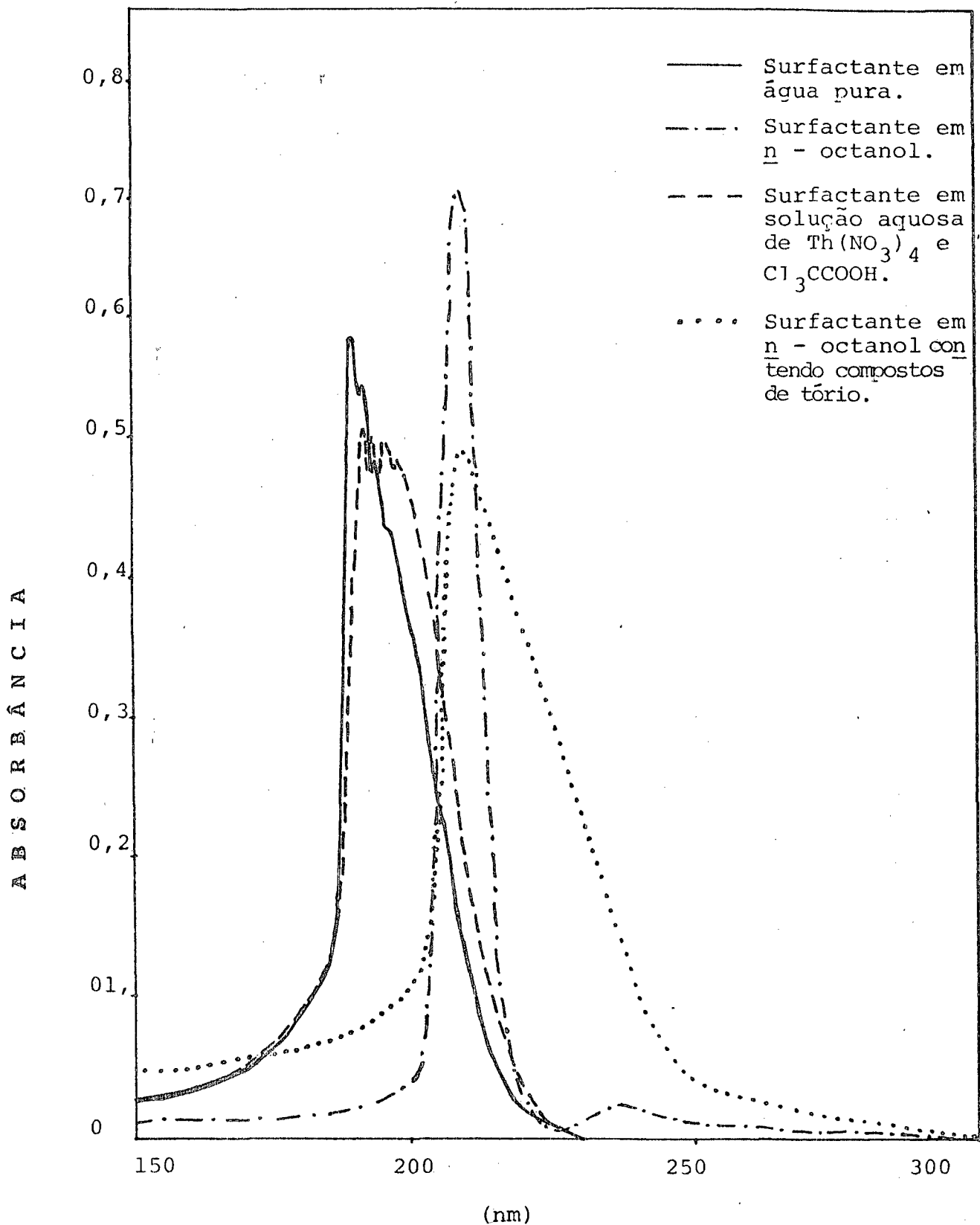


FIGURA 10 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

O presente trabalho tinha como propósito o melhoramento das técnicas já existentes para a separação e extração de compostos de tório.

Este objetivo foi alcançado, já que foram encontrados novos sistemas que favorecem a separação do óxido de tório (ThO_2) que na forma de torianita é um minério comum e do nitrato de tório, $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$.

Entre os solventes empregados no estudo, os que apresentaram extração para ThO_2 e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ foram solventes orgânicos que possuem átomos de oxigênio, grupos OH, principalmente o n-octanol.

Os surfactantes mais eficientes para o processo de extração foram aqueles que possuem o grupo funcional OH. Alguns deles são os seguintes: octilfenoxietoxidimetilbenzilamônio, polioxipropileno, Triton X-100 e brometo de dodecilhidroxietildimetilamônio.

Em geral, para soluções aquosas de ácido tricloroacético dos dois componentes de tório e usando n-octanol como solvente, para os surfactantes acima citados, o processo de separação é mais eficiente para ThO_2 que para $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Outro efeito que foi notado corresponde a influência da concentração e presença do ácido tricloroacético, levando a conclusão que o ânion tricloroacetato forma um complexo com tório que é extraído por micelas solúveis em n-octanol.

A conclusão que a solubilização de compostos de tório acontece através de micelas solúveis na fase orgânica se baseia na interpretação de espectros de surfactantes na região ul

tra violeta e nos resultados de extração repetitiva e separação usando várias micelas.

O presente estudo poderia ser continuado no sentido de uma melhor compreensão da natureza dos complexos de tório formados na presença de ácido tricloroacético, surfactante e solvente orgânico. Isto implicaria um estudo detalhado da estrutura e de algumas propriedades termodinâmicas dos complexos.

Outra sugestão a ser dada, é que continue a procura de sistemas extratores melhores.

CAPITULO VI

REFERÊNCIAS

1. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie Minerale, Vol. 12, Masson et Cie, Paris, 1934, p. 93.
2. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie Minerale, Vol. 38, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 997.
3. MACIEL, A.C; CRUZ, P.R. Perfil Analítico do Tório e Terras Raras, M.M.E., DNPM, Rio de Janeiro, 1973.
4. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J.M. Nuclear and Radiochemistry; John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1964.
5. BAGNALL, K.W. The Actinide Elements, Elsevier Publ.Co., London, 1972.
6. AHLAND, S.; BAGNALL, K.W.; Brown, D.; DELL, R.M. The Chemistry of the Actinides, Pergaman Press, Oxford, 1975.
7. GLASSTONE, S. Sourcebook on Atomic Energy, D. Van Nostrand - Co., Princeton, N.J., 1958.
8. COTTON, F.A. Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1972.
9. HUHEEY, J.E. Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York, 1972.
10. ASPREY, L.B.; PENNEMAN, R.A. The Chemistry of the Actinides , Chem. Eng. News, 45(32): 75, 1967.
11. STAFF, C.E.N. Rare Earths - The Lean and Hungry Industry , Chem. Eng. News., 43(20):78, 1965.

- 12 . VIJAY, P.L.; SEHRA, J.C.; SUNDARAM, C.V.; GURUMURTHY. K.R. ; RAGHAVAN, R.V. Studies on the Preparation of Thorium Metal Sponge from Thorium Oxalate. Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, Report 969, 1978.
- 13 . 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 e Tese, IEA 035, 1977.
- 14 . BENEDICT, M; PIGFORD, T.H. Nuclear Chemical Engineering, McGraw - Hill, New York, 1957.
- 15 . QURESHI, 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 and Technology, 13(10), 843-868, 1978.
- 16 . PATIL, S.K.; SWARUP, R.; BHANDIWAD, V. Some Studies on the Extraction of Hexavalent Actinide Ions from Aqueous Carboxylic Acid Media By Long-Chain Amines. J. Radioanal Chem, 53(1-2): 115-129, 1979.
- 17 . PATIL, S.K.; SWARUP, R. Extraction of Actinides By Long-Chain Amines-I. J. Inorg. Nucl. Chem., 38: 1203-1206, 1976.
- 18 . PATIL, S.K.; SWARUP, R.; BHANDIWAD, V.R. Extraction of Actinides By Quaternary Amines from Hydrochloric Acid Medium. J. Radioanal. Chem, 52(1): 5-14, 1979.
- 19 . WHITEHEAD, N.E.; DITCHBURN, R.G. A Method of Isolating Thorium Using Tribenzylamine, Institute of Nuclear Sciences. LN-43 (727), Lower Hutt, New Zealand, 1975.

20. SINGH, N.P.; SHAWKI, A.I.; COHEN, N.; WRENN, M.E. Solvent Extraction Method for Determination of Thorium in Soft Tissues. Anal Chem, 51(2): 207-210, 1979.
21. PUZIC, R.G.; MAKSIMOVIC, Z.B. Solvent Extraction of Some Actinides in Mixed Solvents Trilaurylamine oxide/2 - Thenoyltrifluoroacetone System. Proc. Int. Solvent. Extr. Conf. 2: 1180-1181, 1971
22. EJAZ, M.; CARSWELL, D.J. Amine Oxides as Solvents for Uranium, Thorium and Some Fission Products. J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 233-237, 1975.
23. CONTARINI, M.; PASQUINELLI, P.; RIGALI, L. Extraction - Spectrophotometric Determination of Thorium With Aliquat -336 and Xylenol Orange. Anal. Chim. Acta, 89: 397-398, 1977.
24. COSPITO, M.; RIGALI, L. Determination of Thorium in Natural Waters after Extraction With Aliquat-336. Anal Chim. Acta, 106: 385-388, 1979.
25. SHABANA, R.; RUF, H. On the Use of Quaternary Ammonium Nitrates. Radiochim. Acta, 24: 15.18, 1977.
26. 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. Radianal. Lett., 29(2): 73-82, 1977.
27. TANABE, T.; KONDO, Y. Solvent Extraction of Thorium Nitrate and Nitric Acid by Tributyl Phosphate - Carbon Tetrachloride Solution. Trans. Japan. Inst. Metal., 17: 360-369, 1976.

28. TANABE, T.; KONDO, Y. Solvent Extraction of Thorium Nitrate and Nitric Acid by Tributylphosphate. Trans Japan. Inst. Metal. 17: 426-434, 1976.
29. APELBLAT, A. Extraction of Uranyl Nitrate and Thorium Nitrate by Methyl Diphenyl Phosphate. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70: 2033-2037, 1974.
30. APELBLAT, A. Extraction of Nitric Acid and Hydrochloric Acid by Methyl Diphenyl Phosphate, J. Chem Soc. (A), 3459-3463, 1970.
31. SHABANA, R.; RUF, H. Extraction and Separation of Neptunium, Uranium, Thorium and Cerium With TOPO from Mixed Solvents. Radiochim. Acta, 23: 117-120, 1976.
32. MOJSKI, M. Extraction of Thorium (IV) with trioctylphosphine oxide from bromide Solutions. J. Radianal. chem, 35: 303-309, 1977.
33. BOUWER, J.E.; MCKLVEEN, J.W. A Solvent Extraction-Liquid Scintillation method for Assay of Uranium and Thorium in Phosphate - Containing Material. Nucl. Technol., 42: 102-111, 1979.
34. SPIVAROV, Y.; MYSOEDOV, B.F.; SHKINEV, B.M.; KOCHETKOWA, N.E.; CHMUTOVA, M.K.; Synergic Extraction of Metals by the Mixtures of Tri-n-octylamine with a Neutral Extractant from Nitrate and Chloride Solutions. Proc. Int Solvent Extr Conf., 3: 2577-2583, 1974
35. LEWEY, S.M.; MASON, G.W.; PEPPARD, D.F. Extraction of Metals by Bis-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in 2-Ethylhexanoic Acid as Monomerizing Diluent from an Aqueous Chloride Phase: Am(III), Eu(III), Tm(III) and Y(III). J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 1423-1426, 1978.

36. MITSUGASHIRA, T.; YAMANA, H.; SUZUKI, S. The Mutual Separation of ^{227}Ac , ^{227}Th , ^{223}Ra , and ^{223}Fr by the Solvent Extraction Technique Using Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as an Extractant. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(11): 2912-2916, 1977.
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. VLACIL, F.; SAYEH, B.M. Extraction of Metal Chelates with 3,5-Heptanedione and 5-Methyl-2,4-hexanedione. Coll Czech. Chem. Commum., 40: 1358-1366, 1975.
40. FOOS, J.; GUILLAUMONT, R. Extraction par Solvant de Nd, Eu, Gd, Yb, Th, Pa et Np. a l'Etat de Thenoyltrifluoroacetates à partir de Nitrates Alcalins Fondus. Radiochem. Radioanal. Lett., 16(6): 315-321, 1974.
41. FOOS, J.; GUILLAUMONT, R. Extraction par Solvant d'Elements - des Séries "4f" et "5f" à partir de Nitrates Alcalins Fondu. Bull. Soc. Chim France, 3129-3135, 1971.
42. FOOS, J.; GUILLAUMONT, R. Extraction par Solvant des Lanthanides à partir de Nitrates Alcalins Fondus. Radiochem. Radioanal. Lett., 10(4): 201-208, 1972.

43. FOSS, J.; GUILLAUMONT, R. Extraction par Solvant d'Elements Cis et Transuraniens à partir de Nitrates Alcalins Fondus. J. Inorg. Nucl. Chem., 36: 3833-3837, 1974.
44. TANIPANICHSKUL, P; FOOS, J.; IUCHENKO, A; GUILLAUMONT, R. Extraction par Solvant des Lanthanides, à l'Etat de Thenoyltrifluoracetates à partir de l'Eutectique $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$. J. Inorg. Nucl. Chem., 38: 315-318, 1976.
45. KIBA, T.; IMURA, H.; HONJO, T. The Extraction of the Chromium (III). Ion from Trichloroacetate Solutions to Inert Solvents Containing Trioctylphosphine Oxide. Bull. Chem. Soc. Japan, 52(9): 2563-2568, 1979.
46. KIBA, T.; IMURA, H.; HONJO, T. Extraction of Metal Ions from Trichloroacetic Acid Solutions To Polar Solvents. Chem. Lett., 805-808, 1977.
47. APELBLAT, A.; MICHAELI, I. The Extraction of Thorium Nitrate by n-Hexanol. J. Inorg. Nucl. Chem., 32: 239-244, 1970.
48. HUBICKI, Z.; HUBICKA, H.; JUSIAK, S. Selective Separation of $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ from Rare-earth Elements on Chelate Ion Exchangers. Materials Science, 3(1-2): 53-55, 1977.
49. HUBICKI, Z.; HUBICKA, H.; JUSIAK, S. Selective Separation of Uranium and Thorium from Lanthanides on Sulphonic Ion Exchangers. Materials Science 3(1-2): 49-52, 1977.

50. HUBICKI, Z.; HUBICKI, W.; JUSIAK, S; KRUPINSKI, A. Separation of Uranium e Thorium from Lanthanides on Some Polystyrene Sulfonic Cation Exchangers. Annal. Univ. Marie Curie-Sklodowska, Lublin-Polonia, 28(41): 383-392, 1973.
51. SULCEK, Z.; SIXTA, V. The Sorption of UO_2^{2+} and Th^{4+} Ions on Silica Gel in the Presence of Some Polyaminopolycarboxylic Acids. Coll. Czech. Chem. Commun. 40: 2295-2302, 1975.
52. 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.
53. DELLE SITE, A.; MARCHIONNI, V. Redox - Extraction Chromatography: Isolation of Some Actinide Elements by Using 2,5 - Di - tert - pentylhydroquinone and Various Organic Extractants in the Stationary Phase. Anal. Chim. Acta, 96: 421-426, 1978.
54. 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.
55. 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.
56. SHIMIZU, T.; IKEDA, K.; ISHIKURA, R. Separation of the Rare Earths, Scandium, Thorium, Uranium, and Zirconium with a Liquid Anion Exchanger (Amberlite LA-2) in Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Media. Sc. Rep. Fac. Educ., Gunma Univ. Japan. 23: 43-62, 1974.

57. SULCEK, Z.; SIXTA, V. Chromatographic Separation of Uranium from Excess of Thorium on Silica Gel Column. Coll. Czech Chem. Commun. 40: 2303-2308, 1975.
58. CHAKRAVORTY, M.; KHOPKAR, S.M. Anion Exchange Studies of Thorium (IV) in Malonate Solution Separation from Mixtures. Separation Science, 10(5): 623-631, 1975.
59. MIGNONSIN, E.P.; ROELANDS, I. Simultaneous Determination of Zirconium, Hafnium and Thorium in Silicate Rocks by Neutron-Activation and Anion-Exchange Separation. Radiochem. Radioanal. Lett. 25(1): 41-54, 196.
60. IVER, S.G.; PADMANABHAN, P.K.; VENKATESWARLU, C.H. Use of Dowex A-1(H⁺) and Zeokarb 226(H⁺) for the Sequential Separation of Uranium, and Rare Earths in Monazite. Separation Science. 12(2): 205-210, 1977.
61. KLUGE, E.; LIESER, K.H.; LOC, I.; QUANDT, S. Separation of ²³⁰Th (Ionium) from Uranium Ores in Sulfuric Acid and in Nitric Acid Solutions. Radiochim. Acta. 24: 21-26, 1977.
62. ORF, M.G.; FRITZ, J.S. Preparation and Chromatographic Applications of an Amide Resin. Anal. Chem. 50: 1328-1330, 1978.
63. DAI, M.H.; LU, W.D.; S.C. Application of a Pretreated Straw Column to the Separation of Thorium and Uranium. Separation Science, 11(6): 541-551, 1976.
64. SCHADEL, M.; BAÜCHLE, W.; HAEFNER, B.; KRATZ, J.V. Chemical Separations of Actinide Elements from Heavy - Ion Irradiated Uranium Targets. Radiochim Acta, 25: 111-117, 1978.

65. MALAN, H.P.; KOBAYASHI, Y.; ISHIMORI, T. Uranium Amalgam from Aqueous Solution - II. J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 3097-3105, 1971.
66. KOBAYASHIY; SAITO, A. The Extraction of Thorium, Neptunium, Plutonium and Americium with Sodium Amalgam from Aqueous Solution. J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 3605-3610, 1973.
67. SHAKIR, K.; SAMY, S. The Foam Separation of Thorium (IV) from Dilute Aqueous Solution. Tenside Detergents, 15(4):189-192, 1978.
68. HARTLEY, G.S. Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann. Paris, 1936.
69. ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; MCFAIRLANE, C.B. Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman and Hall, London, 1968.
70. FENDLER, J. H.; FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
71. TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley and Sons, New York, 1973.
72. IONESCU, L.G. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
73. BUNTON, C.A. Micellar Catalysis and Inhibition. Pure Appl. Chem., 49: 969, 1977.
74. MÔL FILHO, F.P.S. Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Alcoois, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.

75. FÁVERE, V.T., Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetil-amônio em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahydro-furano e Acetonitrilo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
76. ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, New York, 1967.
77. TEMPLETON, C.; DALY, L.K. The Distribution of Several Bivalent and Trivalent Metallic Nitrates between Water and n-Hexyl Alcohol at 25^o, J. Am. Chem. Soc. 73: 3989, 1951.
78. KATZIN, L.I.; FERRAO, J.R.; WENDLANDT, W.W; Mc BETH, R.2. The Relations of Thorium Nitrate and Certain Organic Solvents, The Coordination Number of Th⁴⁺. J. Am. Chem. Soc. 78:5139, 1956.