

# TROCA ISOTÓPICA ENTRE $^{232}\text{Th}$ e $^{234}\text{Th}$ EM RESINA TROCADORA DE ÍONS E SUA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA DE TÓRIO E EURÓPIO

MUNITA, C.J.A. Sepúlveda  
ATALLA, L.T.

## INTRODUÇÃO:

A determinação de tório pela atividade do  $^{233}\text{Th}$ , obtido por irradiação do tório natural com nêutrons, sofre a interferência de vários radioisótopos que também podem se formar durante a irradiação, se os elementos que lhes dão origem estiverem presentes na amostra. A interferência é provocada por picos coincidentes ou muito próximos ao do  $^{233}\text{Th}$  (86 keV), no espectro de raios gama deste radioisótopo. Por esse motivo, quando essas interferências estiverem presentes, é necessária uma separação química do tório e a operação deve ser relativamente rápida, porque a meia-vida do  $^{233}\text{Th}$  é de 22,3 minutos.

A troca isotópica, além de ter grande aplicação no enriquecimento de isótopos, foi usada também em trabalhos analíticos, Handley<sup>(1)</sup> aplicou essa técnica, associada à extração com solventes, para a determinação de mercúrio. Qureshi<sup>(2,3)</sup> obteve a separação de radioisótopos de cobalto e de antimônio de outros radionuclídeos, usando a troca isotópica que ocorre em compostos insolúveis de cobalto e de antimônio respectivamente.

Sunderman e Meinke<sup>(4)</sup> separaram traços de prata, marcada com  $^{110m}\text{Ag}$ , por meio dessa técnica. A troca isotópica de  $^{65}\text{Zn}$  em amálgama de zinco foi utilizada por Silker<sup>(5)</sup> para a separação de  $^{65}\text{Zn}$  da água usada na refrigeração de reatores nucleares.

Tera e Morrison<sup>(6)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(7)</sup> aplicaram a troca isotópica em resinas trocadoras de íons para

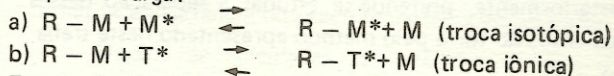
\* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - SP  
Área de Radioquímica

a separação radioquímica de vários elementos e chamam a atenção para a viabilidade do uso dessa técnica de separação na análise por ativação de elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta.

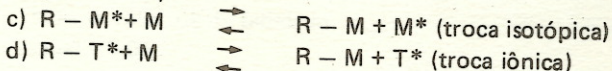
De acordo com Tera e Morrison<sup>(6)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(7)</sup>, a separação de radioisótopos por meio da troca isotópica associada à troca iônica baseia-se no fato de que um radioisótopo  $M^*$  de um certo elemento  $M$  será facilmente retido por uma resina na forma  $R-M$ , graças ao equilíbrio de troca isotópica, desde que o elemento  $M$  tenha grande afinidade pela resina. Um radioisótopo  $T^*$  de um elemento  $T$  em nível de traços, será facilmente eluído por uma solução de  $M$ , desde que a afinidade de  $T$  pela resina seja menor que a de  $M$ .

As diferentes etapas da separação são as seguintes:

Etapas de carga:



Etapas de eluição:



Uma grande afinidade de  $M$  pela resina favorece o equilíbrio (a) no sentido da retenção de  $M^*$  pela resina. Praticamente, dois fatores são importantes para esta etapa: 1) como já foi dito é a afinidade de  $M$  pela resina e 2) é a relação  $N_1/N_2$ , onde  $N_1$  e  $N_2$  representam o número de equivalentes — grama de íons de  $M$  na fase líquida e na fase resina respectivamente. O fator  $N_1/N_2$  deve ser pequeno para favorecer a troca isotópica entre  $M$  e  $M^*$ .

Em termos de dinâmica da coluna, um fator  $N_1/N_2$  pequeno significa baixa concentração de M na solução. Por outro lado, para que o equilíbrio (b) favoreça uma retenção mínima de  $T^*$ , é preciso aumentar a concentração de M na solução. Estes dois efeitos são contraditórios e, por este motivo, existe um compromisso na escolha da concentração de M na fase líquida.

O comportamento de  $M^*$  na resina é regido pela concentração relativa de M nas duas fases; segundo Peters e del Fiore<sup>(7)</sup>,  $N_1/N_2$  deve ser ao menos 1/20.

Tendo em vista esse comportamento dos íons, estabeleceram-se no presente trabalho as melhores condições para que a troca isotópica entre o  $^{234}\text{Th}$  na solução e o  $^{232}\text{Th}$  na resina seja máxima. Foi verificado experimentalmente que o comportamento do  $^{233}\text{Th}$  e  $^{234}\text{Th}$  é o mesmo na troca isotópica com  $^{232}\text{Th}$ . Usou-se  $^{234}\text{Th}$  nos experimentos, porque a meia-vida deste radioisótopo é mais longa que a do  $^{233}\text{Th}$  (24,1 dias e 22,3 minutos, respectivamente), tornando mais fácil a execução do trabalho. Como a finalidade do trabalho é obter uma separação entre radioisótopo de tório e európio, estudou-se o comportamento do  $^{152-154}\text{Eu}$  no mesmo sistema usado para tório, visando uma retenção mínima deste radioisótopo pela resina.

Para estabelecer as condições que permitem a maior separação entre o  $^{234}\text{Th}$  e o  $^{152-154}\text{Eu}$ , foi levada em consideração a influência das seguintes variáveis:

- concentração de tório na solução
- concentração de ácido clorídrico na solução
- concentração de outros elementos na solução
- grau de cruzamento da resina
- vazão da solução pela coluna

Os outros elementos adicionados à solução afluyente foram: urânio, molibdênio, lantânio, európio, itérbio, brômio, cobalto, bário, manganês, índio, cério e selênio.

A função da adição de európio à solução é diluir o traçador de  $^{152-154}\text{Eu}$  que não de ser retido pela resina. Os outros elementos foram adicionados, porque dão origem a radioisótopos que interferem na análise por ativação do tório, quando se usa a atividade do  $^{233}\text{Th}$ , e posteriormente, pretende-se estudar a separação desses elementos do tório pelo método apresentado neste trabalho.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamento:

Para as contagens utilizou-se um analisador mono-canal "Nuclear Chicago", modelo 8775, acoplado a um cristal de  $\text{NaI(Tl)}$  com 5,1 x 4,4cm, tipo poço. Um aparelho coletor de amostras "Fractomat" da "Buchler Instruments" para a coleta automática das frações que efluem das colunas.

246

### Reagentes:

Soluções de cloreto de tório preparadas a partir de nitrato de tório puro, fornecido pelo Centro de Engenharia Química do IPEN;

Solução de sal sódico do ácido etilendiaminotetraacético (EDTA-Na) 0,1 N;

Solução de cloreto de lantânio, európio, itérbio, urânio, molibdênio, bário, manganês, índio, cério e selênio com 200 $\mu\text{g/ml}$  e 2,0 $\mu\text{g/ml}$  de cada elemento. Todas as soluções foram preparadas a partir de sais ou óxidos de pureza analítica.

### Traçadores:

O  $^{234}\text{Th}$  foi preparado pelo método indicado por Abrão<sup>(8)</sup>. Baseia-se na sorção de tório por alumina, quando soluções ácidas de nitrato de urânio, contendo HF 0,3N são percoladas em colunas contendo alumina. O urânio não é retido. O  $^{152-154}\text{Eu}$  foi preparado por irradiação de óxido de európio durante 8 horas, num fluxo de  $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ .

O  $^{233}\text{Th}$  foi preparado por irradiação de óxido de tório durante 5 minutos, num fluxo de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ .

### Resina Trocadora de íons:

Os experimentos foram realizados com resina Bio Rad AG 50W, 100-200 mesh. Escolheu-se esse tipo de resina por causa da sua disponibilidade e também porque os coeficientes de distribuição entre a resina e as soluções clorídricas de numerosos elementos já foram determinados por Strelow<sup>(9)</sup>. Usaram resinas com grau de cruzamento correspondente a 4, 8 e 12% de divinilbenzeno.

A saturação da resina com tório foi obtida por percolação de solução de cloreto de tório com 50mg Th/ml e pH = 2 em colunas de 20 cm de comprimento e um centímetro de diâmetro, contendo resina na forma sódica. Quando a resina estava praticamente saturada, o que era controlado por titulação do tório nas soluções afluyente e efluente com solução de EDTA-Na, percolou-se pela coluna uma solução de tório com concentração de ácido clorídrico e tório iguais às da solução que seria usada posteriormente no experimento. Essa operação foi feita para manter o equilíbrio entre o tório na resina e o tório na solução. A saturação final da resina foi confirmada por análise por ativação do tório nas soluções afluyente e efluente, pela atividade do  $^{233}\text{Th}$  obtida por irradiações de 1 a 10 minutos em fluxo de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### Delineamento experimental:

Foram feitos experimentos preliminares para verificar a possibilidade de eliminar pelo menos uma das 5 variáveis que podem influir na troca isotópica entre  $^{232}\text{Th}$  e  $^{234}\text{Th}$  e também na troca iônica entre  $^{152-154}\text{Eu}$  e  $^{232}\text{Th}$ . Julgou-se que a vazão da solução pela

coluna poderia ser um fator de importância secundária, pois não é possível trabalhar em percolações muito lentas, tendo em vista a aplicação do método em estudo na separação do  $^{233}\text{Th}$  de meia-vida de 22,3 minutos.

Fizeram-se experimentos mantendo constantes todas as variáveis menos a vazão. Trabalhou-se com vazão de 1,5 e 2,0 ml/min. Verificou-se que tanto a troca isotópica para o tório como a troca iônica para o európio não apresentaram diferenças significativas em nenhum dos experimentos realizados. Optou-se por uma vazão de 2,0 ml/min, porque tentativas feitas no sentido de aumentar a vazão (2,5 ml/min) foram favoráveis para a eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$  mas a retenção do  $^{234}\text{Th}$  foi prejudicada. Foram feitos experimentos prévios também quanto ao cruzamento da resina. Fixando-se a vazão e outras três variáveis, estudou-se o comportamento de resinas com 4, 8 e 12% de divinilbenzeno. Observou-se, em todos os experimentos feitos, que a retenção do európio (troca iônica) aumenta com o cruzamento da resina. Por esse motivo, decidiu-se trabalhar com as duas resinas de menor cruzamento para verificar não só o comportamento da troca iônica para o európio como também a troca isotópica para o tório.

Para escolher os níveis das demais variáveis, foram feitos experimentos preliminares que permitiram escolher os intervalos de variação mais convenientes.

Visando uma interpretação estatística dos resultados, os experimentos foram distribuídos de acordo com um delineamento fatorial<sup>(10)</sup>. As variáveis e seus respectivos níveis foram os seguintes:

- A — Concentração de tório na solução:  $A_1 = 0,25\text{mg/ml}$ ;  $A_2 = 0,50\text{mg/ml}$ .
- B — Concentração de HCl na solução:  $B_1 = 0,2\text{M}$ ;  $B_2 = 0,5\text{M}$ .
- C — Concentração de cada um dos outros elementos:  $C_1 = 1\mu\text{g/ml}$ ;  $C_2 = 10\mu\text{g/ml}$ .
- D — Porcentagem de divinilbenzeno na resina:  $D_1 = 4\%$ ;  $D_2 = 8\%$ .

Os experimentos serão desingados por combinação das letras correspondentes às variáveis no nível mais alto. Por exemplo,  $A_1 B_2 C_1 D_2 = BD$  é um experimento feito com solução-carga contendo 0,25mg/ml de tório, HCl 0,5M, concentração de cada elemento correspondente a  $1\mu\text{g/ml}$  e resina com 8% de divinilbenzeno.

#### Método:

As soluções-carga foram preparadas com 25 $\mu\text{l}$  da solução de cloretos dos outros elementos em concentração conveniente e 50 $\mu\text{l}$  de traçador. Depois de evaporados à secura, os resíduos obtidos foram dissolvidos em 5ml de solução de cloreto de tório em HCl, ambos em concentrações adequadas para os experimentos que iriam ser realizados, de acordo com o esquema já descrito.

As soluções-carga foram percoladas por colunas de 5cm de comprimento e 0,5cm de diâmetro, contendo a

resina saturada com tório. A seguir, percolou-se a solução de lavagem (50ml) cuja composição era idêntica à da solução carga, a menos do traçador e dos outros elementos.

Para obter a vazão desejada foi necessário injetar ar comprimido no topo da coluna. O arranjo experimental está esquematizado na Figura I e trata-se de uma adaptação do esquema usado por Tera e Morrison<sup>(6)</sup> e Peters e del Fiore<sup>(7)</sup>.

O efluente foi coletado em frações de 2ml e a atividade do traçador, em cada fração, foi medida e comparada com atividade total do traçador usando no experimento. Depois de completada a lavagem, a resina também foi transferida para um tubo de contagem. O cálculo da retenção de  $^{152-154}\text{Eu}$  e  $^{234}\text{Th}$  pela resina foi feito também relacionando a atividade do traçador na resina com a atividade total do traçador usado.

Os resultados obtidos para tório e európio estão, respectivamente, nas Tabelas I e II.

A Figura II mostra os gráficos das eluições obtidas em alguns experimentos.

#### Interpretação estatística dos resultados

Os resultados apresentados nas Tabelas II e III foram examinados pela análise da variância aplicada a um delineamento fatorial de quatro variáveis com dois níveis cada uma<sup>(10)</sup>.

Foram calculados o efeito total, o efeito médio e a variância correspondentes a cada uma das variáveis estudadas para decidir qual delas é importante na separação do  $^{152-154}\text{Eu}$  do  $^{234}\text{Th}$ . O mesmo cálculo foi feito também para a variação simultânea de duas, três e quatro variáveis para verificar se existe uma interação entre elas, isto é, se o efeito da variação simultânea de duas ou mais variáveis é diferente da soma dos efeitos das variáveis consideradas, tomadas isoladamente.

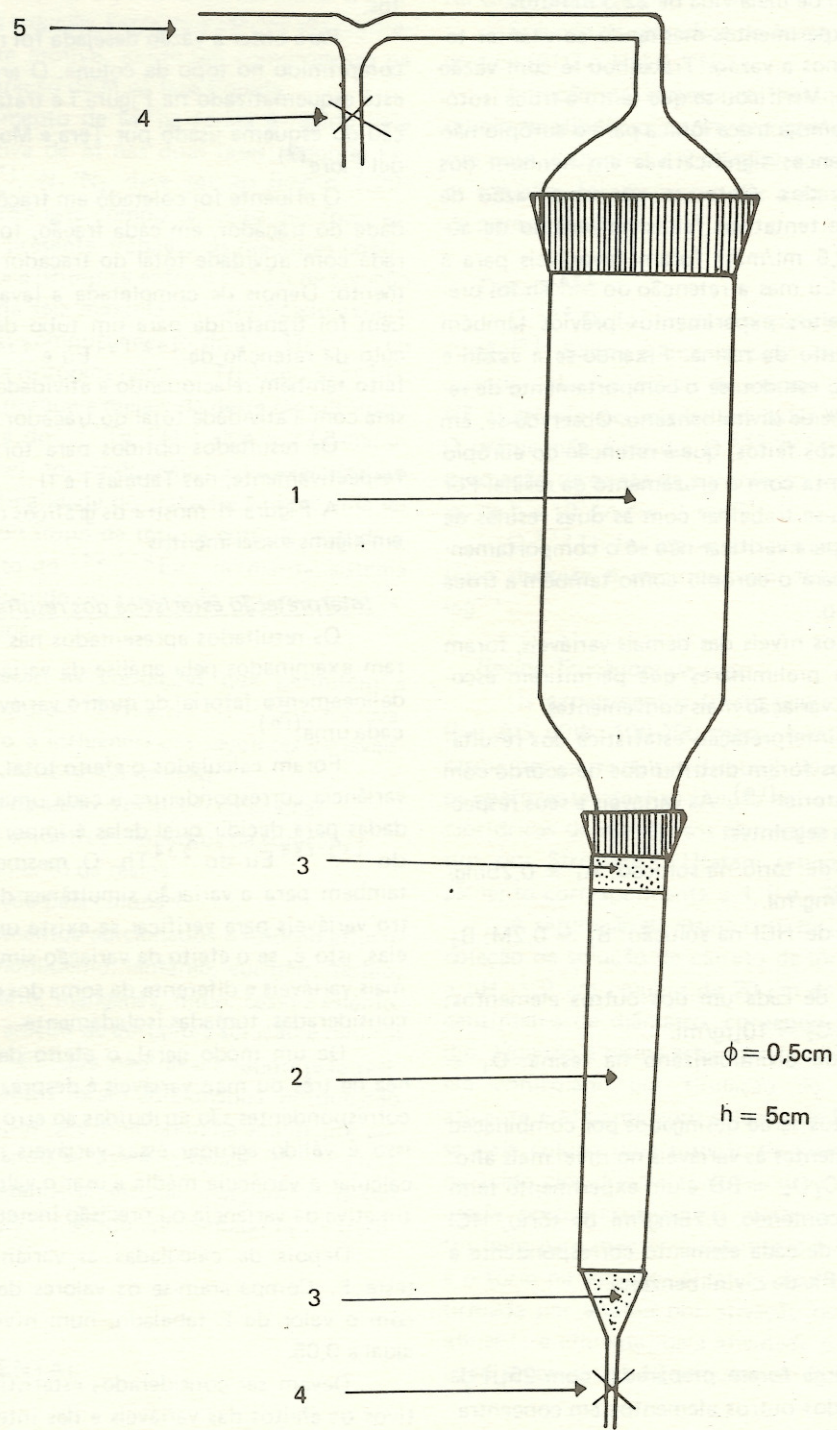
De um modo geral, o efeito da variação simultânea de três ou mais variáveis é desprezível e as variâncias correspondentes são atribuídas ao erro experimental. Por isso é válido agrupar essas variáveis num único termo, calcular a variância média e usar o valor obtido como estimativa da variância ou precisão inerente ao método.

Depois de calculadas as variâncias, aplicou-se o teste F. Compararam-se os valores de F experimentais com o valor de F tabelado, num nível de significância igual a 0,05.

Devem ser considerados estatisticamente significativos os efeitos das variáveis e das interações entre duas variáveis, quando o valor de F calculado é maior que o valor de F tabelado, no nível de significância adotado.

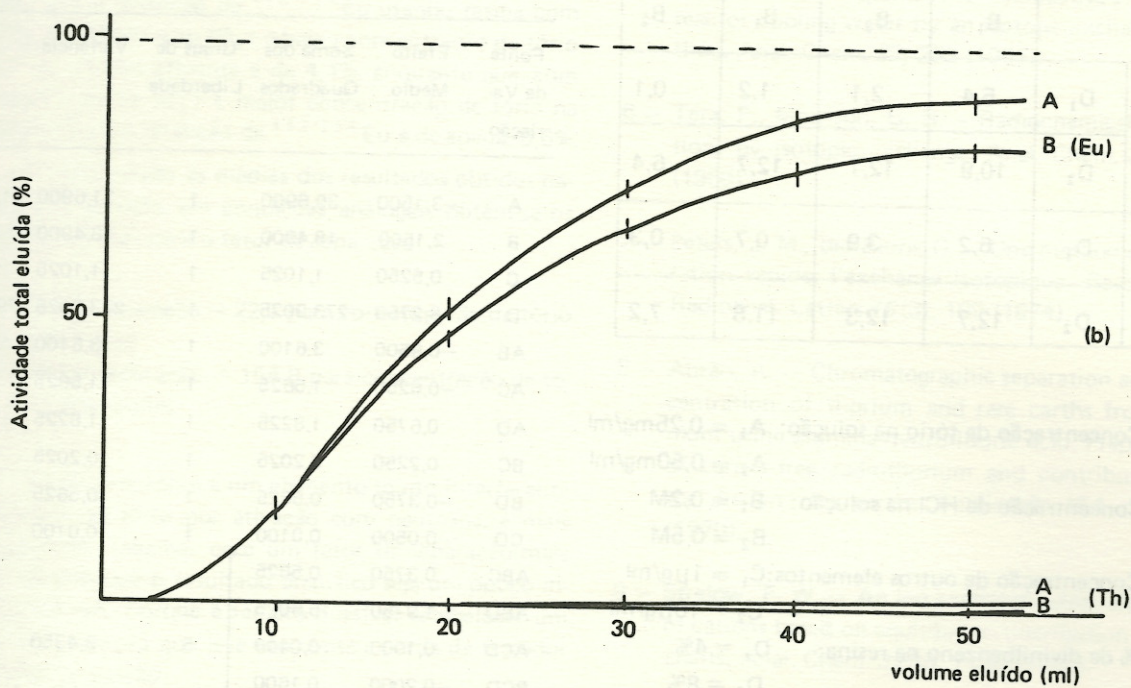
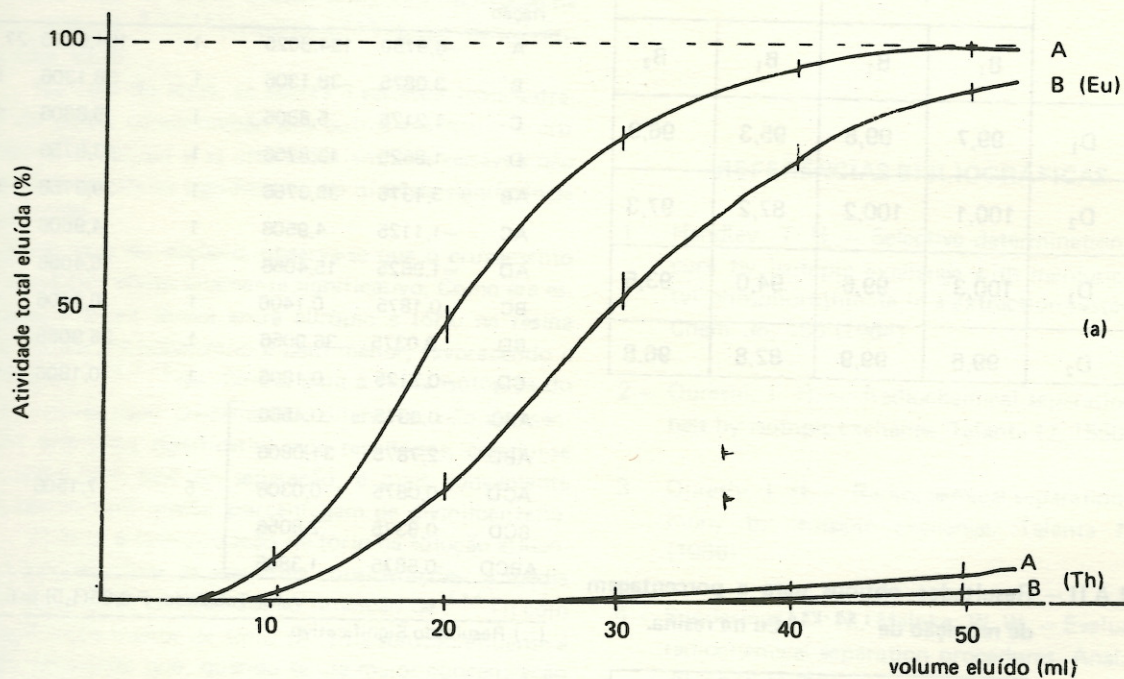
As Tabelas III e IV apresentam os quadros da análise da variância referentes aos resultados obtidos para tório e európio (Tabelas I e II). A interpretação dos resultados, sob o ponto de vista químico, será apresentada na discussão.

Figura I – Esquema do conjunto utilizado para os experimentos da separação de  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$ .



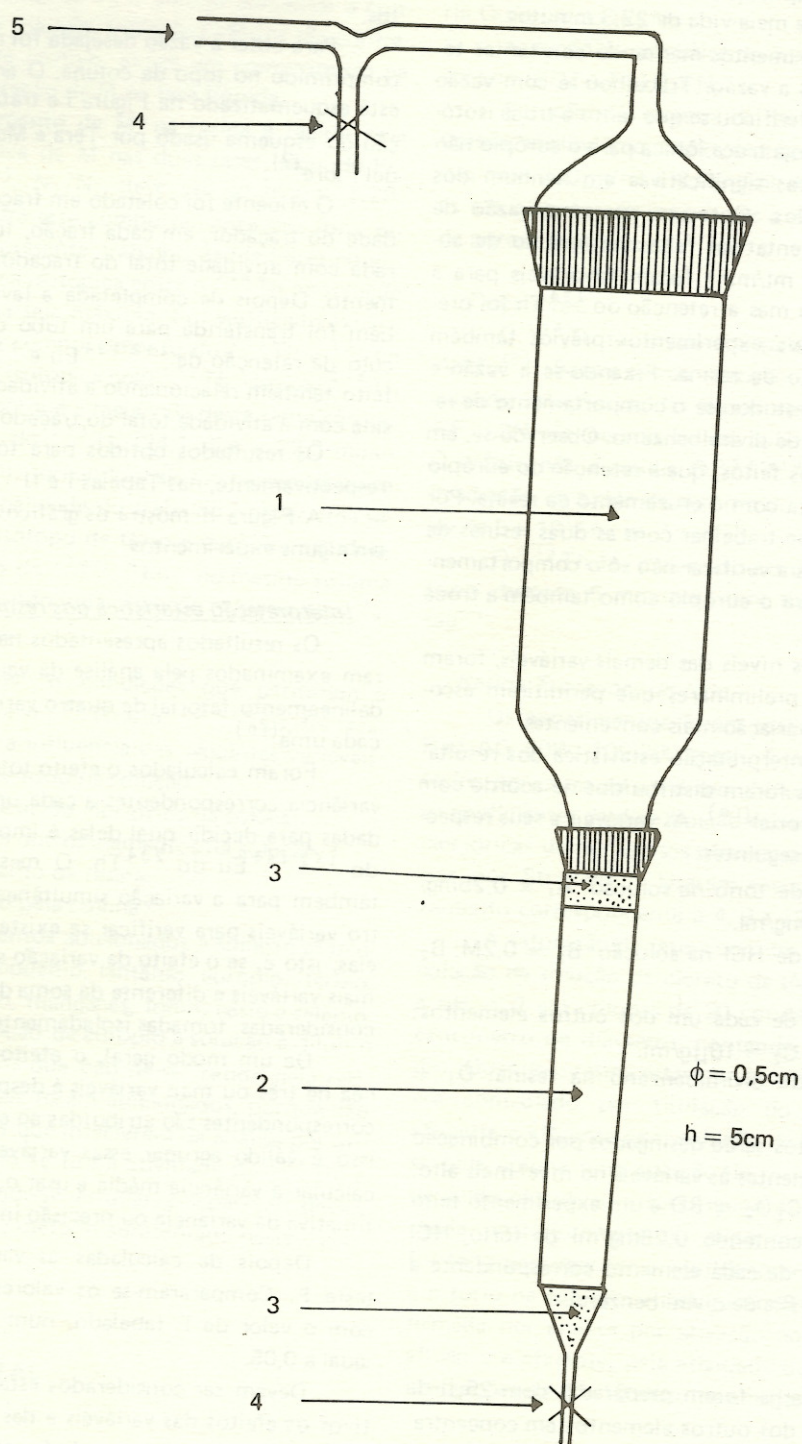
- 1 – Reservatório para as soluções
- 2 – Resina
- 3 – Lã de vidro
- 4 – Pinça de Hofmann
- 5 – Ar comprimido

Figura II – Curvas de eluição do  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$  em Resina com 4%(a) e 8%(b) de Divinilbenzeno.



A – Solução: 0,5mg Th/ml; HCl 0,5M; outros elementos 10 $\mu\text{g/ml}$   
 B – Solução: 0,25mg Th/ml; HCl 0,2M; outros elementos 10 $\mu\text{g/ml}$

Figura 1 – Esquema do conjunto utilizado para os experimentos da separação de  $^{234}\text{Th}$  e  $^{152-154}\text{Eu}$ .



- 1 – Reservatório para as soluções
- 2 – Resina
- 3 – Lã de vidro
- 4 – Pinça de Hofmann
- 5 – Ar comprimido

**TABELA I – Resultados obtidos para a porcentagem de retenção da  $^{234}\text{Th}$  na resina.**

		A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>	
		B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	99,7	99,8	95,3	96,9
	D <sub>2</sub>	100,1	100,2	87,2	97,3
C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	100,3	99,6	94,0	93,5
	D <sub>2</sub>	99,6	99,9	82,8	96,8

**TABELA II – Resultados obtidos para a porcentagem de retenção de  $^{152-154}\text{Eu}$  na resina.**

		A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>	
		B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	5,4	2,1	1,2	0,1
	D <sub>2</sub>	10,9	12,1	12,7	6,4
C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	6,2	3,9	0,7	0,3
	D <sub>2</sub>	12,7	12,3	11,8	7,2

A – Concentração de tório na solução: A<sub>1</sub> = 0,25mg/ml  
A<sub>2</sub> = 0,50mg/ml  
B – Concentração de HCl na solução: B<sub>1</sub> = 0,2M  
B<sub>2</sub> = 0,5M  
C – Concentração de outros elementos: C<sub>1</sub> = 1µg/ml  
C<sub>2</sub> = 10µg/ml  
D – % de divinilbenzeno na resina: D<sub>1</sub> = 4%  
D<sub>2</sub> = 8%

**TABELA III – Análise da Variância dos Resultados obtidos para o  $^{234}\text{Th}$**

Fonte de Variação	Efeito Médio	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	F
A	-6,9750	194,6025	1	194,6025	27,2(*)
B	3,0875	38,1306	1	38,1306	5,3
C	-1,2125	5,8806	1	5,8806	< 1
D	-1,8625	13,8756	1	13,8756	1,9
AB	3,1375	39,3756	1	39,3756	5,5
AC	-1,1125	4,9506	1	4,9506	< 1
AD	-1,9625	15,4056	1	15,4056	2,1
BC	0,1875	0,1406	1	0,1406	< 1
BD	3,0375	36,9056	1	36,9056	5,2
CD	-0,2125	0,1806	1	0,1806	< 1
ABC	0,3375	0,4556	5	7,1506	
ABD	2,7875	31,0806			
ACD	0,0875	0,0306			
BCD	0,8375	2,8056			
ABCD	0,5875	1,3806			

Valor Tabelado: F 0,05(1,5) = 6,6

(\*) Resultado Significativo.

**TABELA IV – Análise da Variância dos Resultados obtidos para o  $^{152-154}\text{Eu}$**

Fonte de Variação	Efeito Médio	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	F
A	-3,1500	39,6900	1	31,6900	11,5(*)
B	2,1500	18,4900	1	18,4900	5,4
C	0,5250	1,1025	1	1,1025	< 1
D	8,2750	273,9025	1	273,9025	79,7(*)
AB	-0,9500	3,6100	1	3,6100	1,0
AC	-0,6250	1,5625	1	1,5625	< 1
AD	0,6750	1,8225	1	1,8225	< 1
BC	0,2250	0,2025	1	0,2025	< 1
BD	-0,3750	0,5625	1	0,5625	< 1
CD	-0,0500	0,0100	1	0,0100	< 1
ABC	0,3750	0,5625	5	3,4350	
ABD	-1,9750	15,6025			
ACD	0,1000	0,0400			
BCD	-0,2000	0,1600			
ABCD	0,4500	0,8100			

Valor Tabelado: F 0,05(1,5) = 6,6

(\*) Resultados Significativos.

## DISCUSSÃO:

Pela interpretação dos resultados, vê-se que a concentração de tório na solução afluyente tem o mesmo efeito tanto para tório como para európio (mesmo sinal no efeito médio), isto é, aumentando a concentração de tório, tanto o  $^{152-154}\text{Eu}$  como o  $^{234}\text{Th}$  são menos retidos pela resina.

No caso do tório, as outras 3 variáveis (concentração do ácido, concentração dos outros elementos e cruzamento da resina) e as interações entre as variáveis não apresentaram efeito significativo no nível de significância igual a 0,05.

Já no caso do európio, observa-se que o cruzamento da resina tem efeito altamente significativo. Como era esperado, a troca iônica entre európio e tório na resina com 4% de divinilbenzeno é bem menor, favorecendo a eluição do  $^{152-154}\text{Eu}$ . Como, para a troca isotópica do tório, resinas com cruzamentos diferentes não apresentaram diferença significativa nos resultados, conclui-se que, para esse tipo de separação, é mais conveniente usar resina com menor porcentagem de divinilbenzeno.

Quanto à concentração de tório na solução afluyente, é preciso fazer as seguintes considerações: a média dos 8 resultados obtidos para a retenção de  $^{234}\text{Th}$  com concentração menor de tório ( $A_1$ ) na solução efluente é 99,9% enquanto que, quando se usa maior concentração de tório na solução efluente ( $A_2$ ), a retenção cai para 92,9%. Por outro lado, a média dos quatro resultados obtidos para a retenção de  $^{152-154}\text{Eu}$  usando resina com 4% de divinilbenzeno ( $D_1$ ) e baixa concentração de tório ( $A_1$ ) na solução afluyente é de 4,4%, enquanto que, com a mesma resina ( $D_1$ ) e maior concentração de tório na solução ( $A_2$ ), a retenção de  $^{152-154}\text{Eu}$  é de apenas 0,6%.

Relacionando as médias dos resultados obtidos para tório e európio em condições análogas, obtêm-se os seguintes valores para o fator de separação

Fator de separação = 22,7 para concentração de tório = 0,25mg/ml

Fator de separação = 154,8 para concentração de tório = 0,50mg/ml.

Como o európio é um elemento muito interferente na análise do tório por ativação com neutrões, é mais conveniente trabalhar com um fator de separação mais alto, mesmo que o resultado analítico seja um pouco inferior ao real, porque é sempre possível estabelecer um fator de correção que leve em conta a perda de traçador de tório na eluição.

Em resumo, pelos resultados e considerações feitas, pode-se concluir que as melhores condições para a separação de  $^{152-154}\text{Eu}$  e  $^{234}\text{Th}$  pelo método proposto são:

Concentração de tório na solução afluyente: 0,5mg/ml  
Resina com 4% de divinilbenzeno  
Concentração de ácido clorídrico na solução de 0,2 a 0,5M  
Concentração de outros elementos: de 1 a 10 $\mu\text{g/ml}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — Handley, T. H. — Selective determination of mercury by isotopic exchange with mercuric di-n-butyl phosphorothioate in a extraction system. *Anal. Chem.* **36**, 153 (1964).
- 2 — Qureshi, I. H. — Radiochemical separation of cobalt by isotopic exchange. *Talanta* **11**, 1550 (1964).
- 3 — Qureshi, I. H. — Radiochemical separation of antimony by isotopic exchange. *Talanta* **13**, 847 (1966).
- 4 — Sunderman, D. N., Meinke, W. W. — Evaluation of radiochemical separation procedures. *Anal. Chem.* **29**, 1578 (1957).
- 5 — Silker, W. B. — Separation of radioactive zinc from reactor cooling water by an isotope exchange method. *Anal. Chem.* **33**, 233 (1961).
- 6 — Tera, F., Morrison, G. H. — Radiochemical separations by isotopic exchange. *Anal. Chem.* **38**, 959 (1966).
- 7 — Peters, J. M., del Fiore, G. — Une method de separation rapide: l'échange isotopique. *Radiochem. Radioanal. Letters* **76**(3), 109 (1974).
- 8 — Abrão, A. — Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid. Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths. Publicação IEA n.º 217 (1970).
- 9 — Strelow, F. W. — An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients. *Anal. Chem.* **32**(9), 1185 (1960).
- 10 — Philippe, J. — Les méthodes statistiques en pharmacie et en chimie: applications à la recherche, à la production et au contrôle. Paris, Masson & Cie. 1967, Pg 200.