INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CHUMBO-208
DOS RESÍDUOS DE TÓRIO E TERRAS RARAS
GERADOS NA UNIDADE PILOTO DE PURIFICAÇÃO
DE NITRATO DE TÓRIO**

JOSÉ ANTONIO SENEDA

Tese apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
Grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO
2006

***Aos Mentores de minha vida profissional,
social e espiritual.***

***A Abele D. Bianchi e Maria S. D. Bianchi
“in memorium” meus agradecimentos.***

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP, pela possibilidade de concretizar este trabalho.

Ao Dr. Alcídio Abrão pela sua orientação, consideração e paciência, sem o qual não seria possível a realização desta Tese de Doutorado.

Aos meus Incentivadores(as) que ajudaram nas adversidades para a realização deste trabalho Drs(as) Suemi Sugavara, Carlos A. S. Queiroz, Mauro S. Dias, Soraia M. R. Rocha, Maurício H. Kakazu, Priscilla S. Seneda, M. Cecília B. Carvalho e Martiniano M. Carvalho.

Aos Amigo(a)s e Profissionais Drs(as) Cristina Forbicini, Vera I. R. Salvador, Hélio Ferreto, Fátima M. S. Carvalho, David Brandão, Marcos Scapin, Sandra R. D. Moreira, Cristina Sisti, Cleide M. da Silva, Augusta V. da Silva, Antonio A. Freitas, Maria I. Cantagallo, Isabel Moreno, Maria A. Alves, Álvaro Ikuta e Mari Estela de Vasconcellos.

Ao Instituto de Geociências da USP, Dr(s) Key Sato e Umberto g. Cordani, pela realização das análises de espectrometria de massa.

Aos Colegas de sala Vanderlei S. Bergamaschi, Jamil M. S. Ayoub e Edgar F. da Cunha pelas conversas “light and hard” na hora do café.

A Banca Examinadora Drs(a) Roberto Tokoro, Key Sato, Wagner dos Santos Oliveira, Afonso R. Aquino, J. Oscar W. V. Bustillos e Rosângela A. Hanna pela disposição de averiguar e comentar esta Tese.

Aos membros da Comissão de Pós Graduação e corpo administrativo, grupos da biblioteca, manutenção (Takeshi, João, Ricardo e Pedro) e apoio (Marta e Eleosmar) e ao grupo do Centro de Química e Meio Ambiente.

A firma Rohm and Haas Química LTDA, Eng. Osmar Cunha, pelo fornecimento das resinas e informações técnicas.

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CHUMBO-208 DOS RESÍDUOS DE TÓRIO E TERRAS RARAS GERADOS NA UNIDADE PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO

José Antonio Seneda

RESUMO

O Brasil tem uma longa tradição na tecnologia do tório, desde a abertura do principal mineral, a monazita, até compostos de pureza grau nuclear, com reservas minerais estimados em 1.200.000 ton – ThO₂. Como consequência desta produção, foi acumulado um resíduo produzido na unidade piloto de purificação de nitrato de tório, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP, mais de 25 toneladas ao longo das últimas três décadas, proveniente dos refinados e soluções de lavagem do processo de extração por solventes, conhecido como RETOTER. Sua composição, um hidróxido, contendo tório, terras raras e impurezas menores, incluindo o chumbo-208 do decaimento do ²³²Th, com abundância isotópica em 88,34 %, enriquecido naturalmente ao longo das eras geológicas. Neste trabalho são discutidos os estudos dos principais parâmetros do processo de recuperação deste chumbo, 0,42 % em massa no RETOTER seco, utilizando-se a técnica de troca iônica com resinas aniônicas em meio clorídrico. A abundância isotópica do chumbo foi analisada por espectrometria de massa termoiônica (TIMS) e de alta resolução (ICPMS), e com os dados calculou-se a seção de choque de captura para nêutrons térmicos. O valor resultante foi de $\sigma_0 = 14,6 \pm 0,7$ mb diferentemente do chumbo natural de $\sigma_0 = 174,2 \pm 7,0$ mb. Estudos preliminares de recuperação do tório e terras raras neste resíduo também foram apresentados.

RECOVERY OF RADIOGENIC LEAD- 208 FROM A RESIDUE OF THORIUM AND RARE EARTHS OBTAINED DURING THE OPERATION OF A THORIUM PURIFICATION PILOT PLANT

José Antonio Seneda

ABSTRACT

Brazil has a long tradition in thorium technology, from mineral dressing (monazite) to the nuclear grade thorium compounds. The estimate reserves are 1200,000. ton of ThO_2 . As a consequence from the work of thorium purification pilot plant at Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP, about 25 ton of a sludge containing thorium and rare earths was accumulated. It comes as a raffinate and washing solutions from thorium solvent extraction. This sludge, a crude hydroxide named RETOTER contains thorium, rare earths and minor impurities including the radiogenic lead-208, with abundance 88.34 %. This work discusses the results of the studies and main parameters for its recovery by anionic ion exchange technique in the hydrochloric system. The isotope abundance of this lead was analyzed by high resolution mass spectrometer (ICPMS) and thermoionic mass spectrometer (TIMS) and the data was used to calculate the thermal neutron capture cross section. The value of $\sigma_0 = 14.6 \pm 0.7$ mb was found, quite different from the $\sigma_0 = 174.2 \pm 7.0$ mb measure cross section for the natural lead. Preliminary study for the thorium and rare earths separation and recovery was discussed as well.

SUMÁRIO

Página

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Mineração	1
1.2	Processo de Abertura da Monazita.....	2
1.3	A Indústria de Tório no Brasil	3
1.4	Retoter.....	5
2	OBJETIVO.....	10
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	12
3.1	Tório	17
3.1.1	Minerais	17
3.1.2	Aplicações	17
3.1.3	Processamento de tório para fabricação de combustível nuclear.....	19
3.1.4	Propriedade físicas e químicas.....	20
3.1.5	Toxicologia.....	23
3.2	Terras Raras	23
3.2.1	A Indústria de terras raras no Brasil	24
3.2.2	Minerais	24
3.2.3	Propriedades químicas	25
3.2.4	Fracionamento	27
3.2.5	Aplicações	30
3.3	Chumbo	30
3.3.1	Minerais de chumbo	30
3.3.2	A Química do chumbo.....	31
3.3.3	Isótopos do chumbo.....	35
3.3.4	Enriquecimento isotópico	35
3.3.5	Aplicações do ^{208}Pb	36
3.3.6	Toxicidade	36
4	TROCA IÔNICA.....	37
5	MATERIAS E MÉTODOS.....	41
5.1	Materiais e Reagentes	41
5.2	Equipamentos	42
5.3	Técnicas Utilizadas	43
5.3.1	Fluorescência de raios-X	43
5.3.2	Espectrometria de massa	45
5.3.3	Voltametria	47
5.4	Metodologia	49
5.4.1	Amostragem	49
5.4.2	Chumbo	50
5.5	Tório e Terras raras.....	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
6.1	Dissolução do RETOTER.....	60
6.1.1	Adição e agitação dos reagentes	60
6.1.2	Efeito do tempo de adição e digestão	60
6.1.3	Efeito da temperatura.....	61
6.1.4	Estudo da razão RETOTER:HCl	62
6.1.5	Rendimento de dissolução	64
6.2	Estudo do Sistema Resina-Cloreto-Metal.....	64
6.2.1	Chumbo	64
6.2.2	Tório e terras raras.....	73
6.3	Cálculo da Secção de Choque de Captura para Nêutrons Térmicos do Chumbo	74
6.4	Extração Seletiva do Chumbo	77
7	UNIDADE DE PROCESSAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE ^{208}PB.....	80
8	CONCLUSÃO	82

	<i>Página</i>
TRABALHOS FUTUROS.....	84
ANEXO A - RESULTADOS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA - ICPMS	85
ANEXO B – RESULTADOS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA - TIMS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 - Unidade piloto de produção de nitrato de tório.....	6
Figura 2- Tambores de PVC contendo RETOTER.....	6
Figura 3- Fluxograma de obtenção do RETOTER.....	7
Figura 4-Série de decaimento do Tório (SEELMANN-EGGBERT et al., 1981)....	9
Figura 5- Unidade piloto de terras raras do IPEN-CNEN/SP.....	29
Figura 6- Resina Gel	38
Figura 7- Poros - Gel	38
Figura 8- Estrutura Gel	38
Figura 9- Resina macrorreticular	38
Figura10-Poros - macrorreticular.....	38
Figura 11- Estrutura macrorreticular.....	38
Figura 12- Curva teórica de breakthrough.....	40
Figura13- Curva de eluição	40
Figura 14- Amostragem no tambor de RETOTER.....	50
Figura 15- Diagrama de blocos do processo para obtenção do óxido de chumbo por troca iônica e por complexação com NaOH.....	51
Figura 16 - Pasta de RETOTER.....	52
Figura 17- Reator de Dissolução do RETOTER	53
Figura 18- Espectro EDXRF da solução estoque.....	54
Figura 19- Solução estoque	55
Figura 20- Coluna cromatográfica	55
Figura 21- Diagrama de blocos do processo de obtenção de tório e terras raras.....	58
Figura22-Colunas cromatográficas.....	59
Figura 23- Colunas Catiônicas	59
Figura 24- Influência da acidez livre na retenção de chumbo	67
Figura 25- Influência do fluxo na retenção do chumbo.....	68
Figura 26-Espectro EDXRF do eluído em Resina Macrorreticular - IRA 900 Cl.....	71
Figura 27- Espectro de EDXRF do eluído em Resina Gel - IRA 458.....	72
Figura 28 - Espectro dos eluídos em resina macrorreticular e gel.....	73
Figura 29- Curva de Eluição do tório	74
Figura 30 – Espectro dos isótopos de chumbo - Pb pesado (HR-ICPMS)	76
Figura 31- Fluxograma de obtenção de ²⁰⁸ Pb.....	80
Figura 32 - Reator de dissolução.....	81
Figura 33 – Colunas Cromatográficas	81

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Composição Química do RETOTER	8
Tabela 2- Minerais de tório	18
Tabela 3- Minerais de Terras Raras	26
Tabela 4 - Estabilidade dos complexos Terras Raras-EDTA	28
Tabela 5- Principais Minerais de chumbo.....	31
Tabela 6- Composição Química da solução estoque	54
Tabela 7- Efeito do tempo de digestão na dissolução do RETOTER	62
Tabela 8- Efeito da temperatura na dissolução do RETOTER	63
Tabela 9- Efeito da razão RETOTER:HCl conc. na dissolução do RETOTER...	63
Tabela 10 - Efeito da acidez livre na retenção do chumbo.....	67
Tabela 11 - Efeito do fluxo de solução na retenção do chumbo.....	68
Tabela 12 - Eluído da coluna aniônica – tipo macroreticular (IRA 900 Cl)	70
Tabela 13 - Eluído da coluna aniônica - tipo Gel (IRA 458).....	71
Tabela 14 - Comparação das resinas Macrorreticular e Gel para o chumbo. ...	72
Tabela 15 - Razão isotópica do chumbo Natural.....	75
Tabela 16- Razão Isotópica do chumbo proveniente do RETOTER	75
Tabela 17- Secção de choque para Pb	76
Tabela 18- Efeito de NaOH na extração do Pb	78
Tabela 19- Efeito Temperatura na extração do Pb.....	78
Tabela 20 - Efeito tempo de extração.....	79

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios da humanidade, para este século e os próximos, será o de sustentar o crescimento econômico e social mantendo e expandindo as vantagens tecnológicas existentes, sem criar enormes demandas dos recursos ambientais, sobretudo as fontes de geração de energia.

Dentre as fontes de energia existentes, a nuclear representa uma excelente opção, especialmente a do ciclo do combustível nuclear com tório, pois novos desenvolvimentos tecnológicos, ora existentes na área, possibilitarão diminuir os riscos de proliferação de armamentos nucleares e rejeitos radioativos. Inclui-se a pequena emissão de CO₂, minimizando o efeito estufa, e usos de recursos minerais bem menores para o seu retorno em energia gerada, além de co-geração de hidrogênio (KAKODKAR et al., 2002, LAKE,2000; ÜNAK,2000; MOREIRA et al. ,1996; NASCIMENTO,2000; PEREIRA,2002).

O processamento do tório (BRIL et al., 1965a; BRIL et al., 1965b; CUTHBERT, 1958; FIGUEIREDO et al.,1976; IKUTA,1977; KRUMHOLZ,1949) engloba diversas fases desde sua mineração até a obtenção de elementos combustíveis ou tório metálico.

1.1 Mineração

O principal mineral para obtenção do tório, no Brasil, é a monazita, proveniente da areia monazítica, uma associação mineralógica de monazita, zirconita, ilmenita e rutilo, que ocorre ao longo da costa brasileira. O seu processamento compreende as seguintes fases: extração, separação e concentração.

– Extração

Inicia-se pela lavra do minério, realizado a céu aberto. O minério extraído é levado, então, para um recipiente onde é misturado com água, a seguir é feito um processo de separação hidrogravimétrica, mediante a utilização de um sistema de espirais (espirais de Humphrey) . Essa operação permite a separação dos minerais leves (quartzo e outros) do minério bruto, concentrando os minerais pesados. O minério concentrado é submetido à secagem, em forno rotativo, para eliminar a umidade do mesmo, sendo submetido à primeira operação de separação.

– Separação

O minério, ao passar por rolos eletrostáticos, separa-se em fases condutoras e não condutoras de eletricidade, baseando-se apenas nas diferenças de condutividade elétrica dos constituintes do concentrado . A fração condutora concentra ilmenita e rutilo e a não condutora monazita e zirconita. Cada porção obtida na operação anterior é submetida à nova separação, feita com equipamento especial que se baseia na suscetibilidade magnética dos minerais, separando a monazita, magnética, da zirconita, não magnética, contidas na fração não condutora e a ilmenita, magnética, do rutilo, não magnético, contidas na fração condutora, formando concentrados separados de ilmenita, rutilo, monazita e zirconita .

– Concentração

A monazita tem sua concentração aumentada até 95 % utilizando-se de mesas oscilantes ou em separadores eletrostáticos.

1.2 Processo de Abertura da Monazita

Dois processos químicos são empregados para romper a estrutura da monazita: ácido ou alcalino

- Ácido

O tratamento ácido (SNELL,1974; CALVET,1962) é realizado aquecendo-se o minério moído, malha 270 mesh, com ácido sulfúrico concentrado, em cápsulas de ferro fundido, temperatura de 300 °C, durante 12 horas. O produto do ataque ácido, um sulfato de terras raras, tório e urânio, é dissolvido em água fria, separando-se dos compostos insolúveis, silicatos. A seguir, ajusta-se para pH = 1, com hidróxido de amônio, para precipitar o tório com um pouco de terras raras. Este é dissolvido com ácido nítrico e enviado para alimentar o processo de extração por solventes empregando-se o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator e o varsol ou querosene como diluente na proporção de 45:55 (v/v) .

- Alcalino

O processo alcalino (IKUTA,1977; KRUMHOLZ, 1949) emprega uma solução de hidróxido de sódio 45 % a 138 °C para abertura do minério . O tório, urânio e as terras raras são recuperados como óxidos insolúveis em água , estes são lixiviados em ácido clorídrico a 80 °C. A solução é ajustada até pH 5,8 com hidróxido de sódio, para precipitar tório, urânio e pequenas quantidades de terras raras . A seguir purifica-se o tório , dissolvido em ácido nítrico, em colunas de extração por solventes, processo TBP. O nitrato de tório pode ser cristalizado na forma de nitrato de tório tetrahidratado ou precipitado com hidróxido de amônio e calcinado a óxido de tório .

1.3 A Indústria de Tório no Brasil

A indústria de Tório no Brasil iniciou-se na década de 40 usando o minério monazita, proveniente da areia monazítica, como matéria-prima para a produção de alguns compostos como: sulfato de tório, oxicarbonato de tório e nitrato de tório, este principalmente para camisas incandescentes de lâmpão a gás (BRIL et al.,1965a).

Uma planta piloto de purificação de nitrato de tório foi construída no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares na década de 70, para atender ao desenvolvimento do programa nuclear brasileiro iniciando suas atividades em 1978. Foi a principal unidade fornecedora de compostos de tório para os diversos trabalhos realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, atendendo também outras instituições.

O processo de purificação utilizado era o de extração de nitrato de tório por solventes, usando TBP-Varsol (45/55) (v/v) (BRIL et al.,1965b; IKUTA,1977). O nitrato de tório, obtido da dissolução nítrica de seu concentrado, proveniente do processo alcalino, depois das correções com nitrato de sódio ($2,2 \text{ Mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$) e acidez livre ($0,8 \text{ Mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$), necessárias para a extração com TBP, era purificado em colunas pulsadas, onde realizavam-se as operações compostas de extração (TBP/Varsol)-lavagem e reversão (água desmineralizada)-lavagem. A seguir, a fase orgânica, para iniciar um novo ciclo, passava por um tratamento com solução de carbonato de sódio e correção da acidez livre, utilizando-se ácido nítrico. Todos os efluentes eram estocados em tanques de aço inox para serem tratados posteriormente.

A planta piloto, mostrada na Figura 1, foi equipada para ser um fornecedor de nitrato de tório tetrahidratado, oxalato de tório e solução de nitrato de tório de alta concentração ($\sim 800 \text{ g.L}^{-1} \text{ ThO}_2$) de pureza nuclear. Esta se destinava à obtenção de óxido de tório para reatores nucleares, porém, tornou-se fornecedora de nitrato de tório, grau de pureza para camisas incandescentes de lâmpada a gás, pois o programa nuclear brasileiro teve seu desenvolvimento voltado ao ciclo nuclear do urânio (SYLLUS et al.,1995).

O processamento químico para obter nitrato de tório com pureza para camisas incandescentes no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, iniciou-se em 1986 operando até 2002.

1.4 Retoter

Todos os refugados do ciclo de purificação do nitrato de tório, soluções de lavagem contendo tório residual, terras raras e as impurezas contidas na matéria-prima de nitrato tório, eram tratados com hidróxido de sódio, formando uma pasta úmida, conhecida como RETOTER. Este precipitado foi estocado inicialmente em tambores metálicos especiais, reembalados posteriormente em tambores de PVC, tendo um estoque de aproximadamente 25 toneladas. Na Figura 2 é mostrado o almoxarifado de materiais radioativos salvaguardados contendo os tambores de PVC com RETOTER. Na Figura 3 mostra-se o diagrama de blocos de sua obtenção.

Este resíduo, uma mistura de hidróxidos, radioativo, contendo valores como tório, terras raras, e chumbo radiogênico, necessitava de um processo de separação, concentração e recuperação de seus valores. Na Tabela 1 apresenta-se a composição típica do RETOTER. O seu acúmulo nos depósitos de materiais radioativos salvaguardados diminuiria e concomitantemente manter-se-iam os estudos visando a continuidade do desenvolvimento tecnológico do ciclo do combustível do tório no Brasil.

O resíduo pode ser separado em três principais frações: o tório, as terras raras e os filhos do decaimento do tório natural, mostrado na Figura 4, tendo relevância o ^{208}Pb . O teor de umidade presente neste é de 64,7 %. Este resíduo devido a falta de uma classificação mais precisa em termos de proteção radiológica, pela mistura existente de vários radionuclídeos poderá ser enquadrado em duas categorias: 1ª.) Segundo a classificação de rejeitos sólidos (Norma CNEN NE 6.05 – Dez/85) por ter uma taxa de exposição encostado, para tambores em PVC de 200 L contendo 155 kg de RETOTER, média de 150 mR.h^{-1} , esta enquadrado em categoria de Baixo Nível de Radiação (SBN); 2ª.) Segundo a classificação de licenciamento para instalações radiativas (Norma CNEN NE 6.02 Jul/98) por conter o material nuclear tório natural (^{232}Th) é enquadrado na categoria de Classe B – Alta Radiotoxicidade.

Figura 1 - Unidade piloto de produção de nitrato de tório

Figura 2- Tambores de PVC contendo RETOTER

Figura 3- Fluxograma de obtenção do RETOTER

(*) UPNT – Unidade de Purificação de Nitrato de Tório;

(**) Obedecendo as normas de descarte de rejeitos líquidos (NE- 6.05 – CNEN) e ambientais

Tabela 1 - Composição Química do RETOTER

Constituinte	%
Na	0,23 +/- 0,01
Mg	0,28 +/- 0,01
Al	0,65 +/- 0,01
Si	3,10 +/- 0,06
P	3,42 +/- 0,07
K	0,16 +/- 0,01
Ca	3,23 +/- 0,07
Fe	1,01 +/- 0,02
Cu	0,11 +/- 0,01
Zn	0,34 +/- 0,01
Pb	0,42 +/- 0,01
ThO ₂	55,76 +/- 1,15
TR ₂ O ₃	13,76 +/- 0,28

Análise do elemento efetuado por fluorescência de Raios-X (WDXRF)

Figura 4-Série de decaimento do Tório (SEELMANN-EGGBERT et al., 1981)

em que :

α - decaimento alfa ; β^- - decaimento beta; a - ano;
d - dia; h - hora ; s - segundos; μs - microsegundos

2 OBJETIVO

Ao se iniciar o desenvolvimento de uma tese deve-se levar em conta os aspectos acadêmicos envolvidos, as regras e normas científicas, e o pesquisador atento busca em seu trabalho a relevância deste para a sociedade, presente e futura, e também os aspectos éticos que por ventura possam ser questionados.

O trabalho desenvolvido nesta tese é o de encontrar um processo e estudar procedimentos que possibilitem a recuperação do chumbo, contendo chumbo-208 enriquecido, no resíduo proveniente da unidade piloto de tratamento de tório, conhecido como RETOTER.

O processo poderá servir como referência, para resolver o passivo ambiental decorrente dos resíduos provenientes das unidades pilotos de purificação de tório do ciclo do combustível nuclear brasileiro, estocados no depósito de materiais radioativos, com salvaguardas nucleares, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP.

O resíduo proveniente de unidades de tório contém o elemento chumbo contendo chumbo-208 com abundância isotópica diferente do chumbo natural que contém 52,4 % de ^{208}Pb , (MUGHABGHAB, 1984) cujo enriquecimento é devido ao decaimento radioativo do elemento ^{232}Th .

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo para a separação, recuperação e obtenção de óxidos ou sais de chumbo, quantificar o seu enriquecimento, calcular alguns parâmetros nucleares, mais especificamente a secção de choque de captura para nêutrons térmicos e iniciar estudos preliminares para a obtenção de concentrados de tório e terras raras, no resíduo de tório e terras raras, RETOTER, proveniente de uma unidade de produção de nitrato de tório no IPEN.

Pretende-se que os dados sejam úteis para a elaboração de um projeto conceitual para construção de uma unidade piloto de obtenção de chumbo, contendo o ^{208}Pb , a partir dos resíduos – RETOTER - que se acham estocados nos depósitos de materiais radioativos do IPEN.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O ciclo do combustível nuclear – ciclo tório utilizando-se de solventes orgânicos teve seu início em 1948 (TUCKER, 1961) e no Brasil, com importância comercial, teve seu início após a década de 50 (IKUTA, 1977). Foi necessário o trabalho por algumas décadas para obtenção de concentrados provenientes dos resíduos das unidades de purificação de tório.

BRANDÃO F^O e outros (1992) estudaram um processo químico, meio nítrico, visando o reaproveitamento do tório contido no RETOTER em usinas provenientes de purificação de tório, utilizando-se a técnica de extração por solventes em contra-corrente, agente extrator o fosfato de tri-n-butila (TBP). O estudo permitiu uma melhora no rendimento de produção, reduzindo as perdas de tório. Não se estabeleceram parâmetros de processo para recuperação dos outros elementos que se concentravam no resíduo.

A British Nuclear Fuels – PLC (1990) em sua patente detalha um processo de remoção de tório no efluente (refugado) gerado do processo de extração por solvente para purificação de urânio em minas. O processo inicia-se por uma pré-lavagem com querosene do efluente, seguido pela remoção do tório por extração com solvente, sendo o agente extrator o óxido de tri-n-octilfosfina diluído em querosene. O tório é revertido do solvente carregado, em contra-corrente, com solução de carbonato de potássio a 60 °C, e subsequente precipitado pelo ajuste de pH.

MARTINS (1990) estudou o reaproveitamento de valor nos efluentes líquidos das unidades pilotos de urânio e tório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleres-CNEN/SP. Estes valores eram principalmente a recuperação, para reciclo, dos ácidos e bases descartados pelo processo.

IKUTA (1977) descreveu um estudo de purificação, por solventes, de concentrados de tório transformados em compostos de elevada pureza, apropriados para utilização na fabricação de elementos combustíveis de reatores

nucleares. Estes permitiram o planejamento, instalação e operação de uma unidade piloto de purificação de tório no Brasil.

ABRÃO et al. (2001) investigaram a separação química do tório, pureza técnica, utilizando-se de uma precipitação preferencial do peróxido de tório, separando das impurezas presentes como terras raras.

VASCONCELLOS (2000) investigou a obtenção de compostos de tório com separação de terras raras, a partir de um concentrado típico de tório proveniente do processamento industrial da monazita brasileira, por meio de precipitação fracionada associada à técnica de troca iônica. A precipitação fracionada baseia-se na dissolução ácida a quente do concentrado de tório para insolubilizar a maior parte da sílica existente, solubilizando tório e terras raras. A solução resultante pode seguir duas rotas: na primeira o tório é precipitado pelo ajuste de pH; e na segunda pela separação em colunas de troca aniônica, onde o complexo de tório $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ é retido pela resina e eluído quantitativamente com água desmineralizada.

WEI-FAN et al. (2003) investigaram a porcentagem de extração do tório, em meios clorídrico e nítrico, em produtos de reações nucleares, utilizando-se do agente extrator 1-fenil-3-metil-4-benzoil-pirazolone-5 diluído em benzeno. Os resultados apresentam uma melhor extração do tório em meio clorídrico. Verificou-se que o acréscimo do agente extrator proporciona uma melhor extração de tório.

BRIL et al. (1965a) descreveram os desenvolvimentos no processamento da produção de tório no Brasil, desde seu beneficiamento mineral até a tório pureza nuclear, com especial referência à experiência de uma planta piloto de extração por solventes com fosfato de tri-n-butila (TBP).

GORSUCH (1959) investigou dois métodos de separação do chumbo-212 do tório: extração por solventes com dietilditiocarbamato de sódio e por troca iônica que envolve a retenção do chumbo, bismuto, tálio e polônio em uma coluna de De-Acidite FF em meio ácido clorídrico 2 Mol.L⁻¹ e eluído com ácido clorídrico

8 Mol.L⁻¹ ou água destilada, para obter informações do comportamento do chumbo.

KRAUS et al. (1954) descreveram um estudo do comportamento hidrolítico do tório (IV) em soluções de perclorato e de cloreto por meio de potenciometria.

ALLISON et al. (1954) descreveram um processo de separação do tório de seus descendentes, utilizando-se o agente extrator Tenoiltrifluoroacetona (TTA) em benzeno. Informações sobre a quebra do equilíbrio secular radioativo, entre o tório e seus descendentes foram apresentados.

CHUNG (1989) detalhou a precipitação química como uma alternativa de tratamento em resíduos aquosos perigosos contendo constituintes tóxicos, tais como: arsênio, bário, cádmio, prata, tálio, chumbo, cobre, mercúrio, crômio e zinco, que devem ser convertidos a formas insolúveis com seu agente precipitante adequado e removidos por filtração ou centrifugação.

BRAY et al. (1996) em sua patente demonstraram a separação de radionuclídeos de meia-vida curta a partir de suas misturas utilizando uma coluna de troca iônica, em meio nítrico.

TURAN et al. (2004) investigaram a recuperação de chumbo no resíduo de uma planta de obtenção de zinco. O agente extrator utilizado foi uma solução de cloreto de sódio de 200 g.L⁻¹ à temperatura ambiente no tempo de 10 minutos, obtendo uma recuperação de 89 % de chumbo.

PICHTEL et al. (2001) descreveram a remoção de chumbo, em solos contaminados com resíduos de descartes de baterias, utilizando-se a lavagem em bateladas com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) , ácido piridina-2,6-dicarboxílico (PDA) ou HCL(0.1 a 1,0 Mol.L⁻¹). O método conseguiu uma remoção de no máximo 30 % quando o estudo foi efetuado com HCl, devido a presença de chumbo insolúvel no meio pelo seu envelhecimento.

PAGANO et al. (2000) investigaram a separação e recuperação de chumbo em efluentes de bateria automotiva, utilizando-se resina catiônica fraca (Purolite C106, da Purolite Co, UK).

JUANG et al. (1999) apresentaram a recuperação de EDTA e chumbo (II) de uma solução quelato usando uma membrana de troca iônica.

MOREIRA (1993) descreveu um estudo para a determinação de chumbo radioativo em águas minerais. O chumbo-210 foi determinado por meio do bismuto-210, pela medida da atividade beta total de um precipitado de $^{210}\text{PbCrO}_4$, após separação de elementos interferentes por complexação com ácido nitrilo tri-acético em pH básico.

KORKISCH et al. (1975) investigaram a determinação de chumbo em águas naturais utilizando resinas aniônicas para a separação. Inicialmente foi corrigida a acidez da água com HBr, seguido de ajuste com ácido ascórbico para percolar em resina Dowex 1-X8 (forma Br^-). A eluição foi efetuada com ácido nítrico 1 Mol.L^{-1} . Fez-se sua determinação por espectrometria de absorção atômica.

KORKISCH (1964) descreveu um método para a separação de chumbo de vários elementos empregando uma resina aniônica forte Dowex 1, X8. Utilizou uma mistura de 90 % tetrahidrofurano e 10 % ácido nítrico. Nestas condições o chumbo é mais fortemente adsorvido à resina do que muitos elementos, exceto terras raras. Sua eluição é feita com mistura de 80 % tetrahidrofurano e 20 % ácido nítrico $2,5 \text{ Mol.L}^{-1}$.

GIBSON (1961) descreveu as principais informações sobre a radioquímica e a química do chumbo.

LIMA e ABRÃO (1960) descreveram a separação do chumbo em uma mistura chumbo-bismuto utilizando-se da complexação com EDTA, precipitando ambos com hidróxido de sódio, mantendo uma concentração de $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$, dissolvendo o chumbo com uma quantidade em excesso de hidróxido pela formação do plumbito de sódio.

FEIGL (1958) detalhou diversos testes para detecção de chumbo, tório e algumas terras raras.

SHAVINSKII et al. (2000) descreveram um método de separação de terras raras por troca iônica, escala de laboratório, em meio ácido clorídrico, usando resina tipo AV-17-8ChS.

QUEIROZ et al. (2000) descreveram uma unidade piloto para obtenção de 10 kg de óxido de lantânio-grau espectrográfico. Esta unidade possui um conjunto de colunas catiônicas, que permitem o fracionamento das terras raras de uma solução clorídrica de terras raras. O controle analítico das impurezas do óxido de lantânio, após fracionamento, foi efetuado por um espectrômetro de massa de alta resolução (HR-ICPMS).

PUCHE et al. (1998) e ABRÃO (1994) elaboraram uma revisão da química e tecnologia das terras raras.

QUEIROZ (1988) detalhou o fracionamento, purificação e o controle analítico das terras raras a partir de uma solução de cloretos mistos de terras raras proveniente de uma unidade de produção brasileira. Apresentou uma unidade piloto para produção de terras raras, grau pureza espectrográfica, de diversos elementos obtidos após fracionamento.

AMPHLETT (1964) descreveu estudos com trocadores inorgânicos para a separação e recuperação do chumbo, tório e terras raras.

STEVENSON et al. (1961) descreveram a radioquímica e a química das terras raras e actínio.

KRUMHOLZ et al. (1958) descreveram as principais técnicas existentes para o fracionamento de terras raras no Brasil, incluindo princípios básicos, precipitação fracionada e cristalização, separação por troca iônica em resinas Dowex 50 – X8 utilizando como agente eluente o sal de amônio de EDTA tamponando o meio em pH 8,5.

KRAUS et al. (1956) investigaram o comportamento químico dos elementos, em resina aniônica, resumindo os dados do comportamento de

adsorção, em meio clorídrico, por uma série de gráficos que apresentam o logaritmo do coeficiente de distribuição versos a molaridade de HCl.

3.1 Tório

O elemento Tório foi descoberto em 1828 por J. J. Berzelius que o isolou de uma amostra de mineral achado em uma ilha norueguesa . O elemento e o mineral torita tiveram seus nomes em honra ao deus escandinavo Thor. O elemento chamou atenção quando, em 1890, von Welsbach apresentou sua camisa de gás incandescente . Este dispositivo consistiu em um capuz de óxido do metal refratário que cerca a chama na qual o óxido torna-se incandescente e emite uma luz branca brilhante. A composição da camisa de lampião de Welsbach que contém, além de óxido de tório, aproximadamente 1% óxido de cério, permaneceu essencialmente inalterada até os dias de hoje. CUTHBERT (1958) descreveu as principais informações tecnológicas de obtenção de tório. HYDE (1960) descreveu as principais informações sobre a radioquímica e a química do tório.

3.1.1 Minerais

O Tório não é um elemento raro, pois sua abundância na litosfera é de 0,001-0,002%. Encontra-se em diversos minerais, usualmente associados com terras raras, e muitas vezes com titânio, nióbio, tântalo e urânio . Na hidrosfera seu conteúdo varia entre 10^{-5} e 10^{-9} mg.mL⁻¹ (RYABCHIKOV, 1960). Os principais minerais do tório (SNELL,1974; DANA, 1981) são listados na Tabela 2.

3.1.2 Aplicações

As principais aplicações do tório e seus compostos podem ser classificados em: energéticas e não energéticas:

3.1.2.1 Não energéticas

As principais aplicações englobam produção de camisas de lampião à base de tório e cério, 50 % da produção de tório; ligas de tório-magnésio contendo 3,0 % de tório, 30 % do consumo; ligas de endurecimento por dispersão, sendo 2,0 % da liga ThO_2 , possibilitando tenacidade superior e resistência à corrosão para metais como níquel, cobalto, tungstênio e molibdênio a altas temperaturas, 10 % do consumo. O restante do consumo está na produção de eletrodos refratários e eletrônicos.

Tabela 2- Minerais de tório

Nome	Composição	ThO ₂ %
Queralita	(Th,Ca,Ce)(PO ₄ ,SiO ₄)	~ 30
Hutonita	ThSiO ₄	81,5
Pilbarita	ThO ₂ .UO ₃ .PbO.2SiO ₂ .4H ₂ O	~ 31
Torianita	ThO ₂	100
Torita	ThSiO ₄	23-65
Torogumita	Th(SiO ₄) _{1-x} (OH) _{4-x} [x<0,25]	24-58
Monazita*	(Ce,La,Y,Th)-PO ₄	1-15

* A Monazita é um mineral de terras raras que contém tório, porém, é o mineral mais importante comercialmente para obtenção de tório.

3.1.2.2 Energéticas

O ciclo de combustível de tório para reatores nucleares iniciou-se desde o começo da era nuclear, pelo uso do ^{232}Th como material fértil, pela sua transformação em ^{233}U , material físsil, conforme a Eq. 1.

Estudos em diversos países para utilização de tório como combustível permitiram desenvolvimento em reatores do tipo LWR (CORREIA,1976; KOSAKA,1976; FAYA, 1975), reatores térmicos regeneradores moderados e refrigerados a água leve (FREEMAN, 1989), reatores a alta temperatura refrigerados a gás com combustível de carbeto de tório denominados pebble-bed (THEYNAMN,1990). Propostas mais recentes estudadas no Japão e Estados Unidos consideram reatores do tipo sais fundidos acoplados a um acelerador linear (MITACHI,1990; FURUKAWA,1992). Outra proposta bastante recente, um amplificador de energia, proposta pelo Prof. Dr. Carlos Rubia (RUBIA,1995a;RUBIA,1995b), considera um reator rápido com combustível de ThO_2 , refrigerado a chumbo e acoplado a um acelerador ciclotron. Estes 2 últimos permitem a incineração de actnídeos diminuindo os problemas de estocagem dos rejeitos radioativos além de se constituir em geradores de energia abundante.

O processo de separação e recuperação do tório e terras raras no resíduo RETOTER pode ser efetuado por diversos processos, entre eles cita-se o reaproveitamento inicial do tório por extração com o fosfato de tri-n-butila (TBP) (BRANDÃO F^o., 1992).

3.1.3 Processamento de tório para fabricação de combustível nuclear

O processamento do tório inicia-se pela mineração, abertura da monazita e a sua purificação. A obtenção de pastilhas de ThO_2 e $(\text{Th-U})\text{O}_2$ e fabricação de combustível nuclear do tipo PWR (MOREIRA, 1996) são feitas a partir do UF_6 , enriquecido em 5 %, que por reconversão a nitrato de urânio é misturado a nitrato de tório nas proporções desejadas (somente para $(\text{Th-U})\text{O}_2$). A seguir, produzem-se pastilhas verdes de ThO_2 e de $(\text{Th-U})\text{O}_2$, sinterizam-se e retificam-se as pastilhas produzidas. Faz-se a fabricação de tubos de revestimento e montagem das varetas de combustível e podem ser utilizadas nos reatores do tipo PWR (OSTERKANP, 1976; CORREIA,1976), e para a utilização de tório em reatores subcríticos acoplados a aceleradores do tipo amplificadores de energia.

3.1.4 Propriedade físicas e químicas

O metal tório quando cortado tem um brilho metálico prateado, mas escurece lentamente em exposição ao ar. O metal tem baixa dureza e pode ser cortado ou arranhado prontamente com uma faca. Em temperatura ambiente é frágil e muito dúctil. É trabalhado melhor através de extrusão mas pode ser forjado, estampado, laminado e estirado (SNELL, 1974).

O tório em pó é pirofórico e a combustão de fitas forma dióxido de tório, mas o metal maciço é estável à temperatura ambiente. Reage violentamente com halogêneos e enxofre a temperatura acima de 450 °C, e com nitrogênio a 650 °C. O hidrogênio reage com o pó à temperatura ambiente e com o metal maciço acima de 300 °C com liberação de calor, formando ThH_2 . Quando o metal é aquecido com carbono, fósforo ou boro, os carbetos ThC e ThC_2 , os fosfetos Th_3P_4 , e os boretos, ThB_4 , são formados (SNELL, 1974).

Água régia ou ácido clorídrico concentrado dissolvem o tório rapidamente. A reação inicial com ácido nítrico concentrado é rápida mas o metal logo se torna apassivado, podendo ser evitado pela adição de 0,05 mol L^{-1} de íons fluoretos ou fluorsilicato (SNELL, 1974).

Os ácidos diluídos fluorídrico, clorídrico, nítrico e sulfúrico atacam o metal vagarosamente, assim como os ácidos perclórico ou fosfórico.

A configuração eletrônica do tório é (Radônio) $6s^2 7s^2$, apresentando estado de oxidação + 4 em todos os seus compostos, e caráter básico com seus sais, hidrolisando como as espécies tetravalentes de Ti, Zr, Hf e Ce. Propriedades ácidas são quase sempre inexistentes. O ânion, incolor, e todos os sais de tório formam soluções incolores.

O tório tetravalente é pouco solúvel com fluoretos, carbonatos, hidróxidos, oxalatos e fosfatos.

O tório forma uma grande variedade de compostos anidros e hidratados, com números de coordenação geralmente 6 ou 8 . Complexos quelatos são formados com carbonato, oxalato, tartarato, citrato, salicilato, cupferron, acetil-acetona, 2 fenoltrifluoroacetona e outros compostos orgânicos. Muitos são de importância analítica.

O fluoreto de tório hidratado, $\text{ThF}_4 \cdot (2,5-3)\text{H}_2\text{O}$, forma-se pela adição de ácido fluorídrico a uma solução de sais de tório à temperatura ambiente . É decomposto por vapor superaquecido dando o dióxido de tório e fluoreto de hidrogênio . Esta reação é a base de métodos analíticos para determinação do teor de fluoreto em compostos de tório.

Quase todos os compostos de tório são convertidos em ThF_4 pela ação do ácido fluorídrico. Para ajudar a precipitação de fluoreto de tório, ítrio ou lantânio são usados como carregador . O precipitado é insolúvel em água, em ácido fluorídrico em excesso e em ácidos minerais diluídos . Dissolve-se o fluoreto de tório com digestão prolongada de ácido sulfúrico ou ácido perclórico e rapidamente com fusão utilizando piro-sulfato de sódio ou potássio . Quando o precipitado é recente dissolve-se com agentes complexantes como oxalato de amônio, ácido bórico ou nitrato de alumínio (SNELL,1974).

O oxalato de tório $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, precipita-se com adição de ácido oxálico a uma solução contendo Th^{4+} , sendo levemente solúvel em ácidos minerais . O oxalato de tório tem sua solubilidade afetada pelos íons amônio e terras raras . É dissolvido por aquecimento com ácido sulfúrico ou por ácido nítrico em ebulição e facilmente em excesso de oxalato de amônio, precipitando completamente se o meio é ácido.

Um precipitado floculante de iodato de tório forma-se quando uma solução de iodato entra em contato com soluções de sais de tório, sendo insolúvel em excesso de reagente. Serve para separar tório dos elementos terras raras, escândio e fosfato. Uma solução quente de ácido oxálico converte o iodato para oxalato de tório com liberação de iodo. O iodato também dissolve em ácido

nítrico concentrado a quente. Soluções de iodeto de potássio, em meio ácido, são também eficientes em métodos titulométricos na determinação de tório.

O molibdato de amônio forma um precipitado gelatinoso de molibdato de tório, $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$, em meio ácido acético ou solução tampão de acetato. Dissolve-se rapidamente em ácidos fortes. Esta precipitação também serve para diversas titulações.

Dependendo da acidez do meio, vários fosfatos de tório são precipitados, por meio da reação entre fosfato e sais de tório. Utilizando o zircônio como carregador, microgramas de amostras de tório podem ser completamente co-precipitados, mesmo em soluções contendo ácido mineral até 10 %, mas em presença de muito ferro ou alumínio a precipitação de tório é incompleta.

A precipitação do peróxido de tório, em pH 0,5 – 1,5, é seletiva para separar tório de muitos cátions (FEIGL,1958).

O nitrato de tório, o composto comercial mais importante, normalmente é obtido pela dissolução de hidróxido de tório com ácido nítrico, purificando-se com extração por solvente (sistema TBP/Varsol), e cristalizando-o para a obtenção do produto tetrahidratado (IKUTA,1977). O nitrato de tório é solúvel em água, acetona, etanol e em muitos compostos orgânicos oxigenados e também em TBP. Um precipitado gelatinoso de hidroxihidrato de tório é obtido quando solução de hidróxidos alcalinos ou de amônia é adicionada à solução de tório, sendo insolúvel em excesso de reagente. Agentes complexantes como ácidos tartáricos e álcoois como glicerol previnem a precipitação. Na presença de elevado teor de sulfato a precipitação é incompleta a pH 6,0 sendo necessário o uso de amônio ou hidróxido alcalino.

O óxido de tório é obtido comercialmente pela calcinação de hidróxidos, oxalatos ou outros sais de algum oxiácido. É um pó branco, ponto de fusão, 3200 °C, e sua ebulição está entre 4200-4500 °C.

A densidade aparente do dióxido de tório varia dependendo da fonte; sendo que para se obter alta densidade é necessária a calcinação do hidróxido de tório.

3.1.5 Toxicologia

Existem três fontes de riscos do tório: toxicidade química, toxicidade radiológica e risco de combustão. Ainda que incidentes sérios não tenham sido registrados com tório, risco potencial existe e precauções de segurança são indicadas no manuseio de seus compostos ou metais, e especial cuidado com o óxido de tório que tende a ser um pó fino (SILVERNAIL E MCCOY, 1969).

A toxicidade química considera-se pequena se ingerida oralmente, por causa da precipitação do óxido básico de tório a pH do trato digestivo. Os sais solúveis como nitrato podem causar hemólise se introduzido na corrente sanguínea.

A toxicidade radiológica resulta da radioatividade do tório e dos seus filhos, principalmente o Rádio-228 .

Perigos de combustão são principalmente do manuseio com pó de tório elementar.

3.2 Terras Raras

Os elementos escândio, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio são conhecidos como terras raras. O termo terras raras tem sua origem com a descoberta de minerais destes elementos, no final do século XVIII.

3.2.1 A Indústria de terras raras no Brasil

O início da produção de terras raras no Brasil foi durante a segunda guerra mundial, incentivado pelo governo brasileiro. A firma ORQUIMA S/A iniciou as pesquisas para obtenção de urânio, tório e terras raras, a partir das areias monazíticas brasileiras. Iniciou-se então a venda de terras raras em concentrados e os subprodutos urânio e tório, devido aos seus usos nucleares, eram repassados para o governo brasileiro. Esta firma depois veio a ser nacionalizada pelo governo brasileiro repassando as suas instalações para a Comissão Nacional de Energia Nuclear (LIMA,1969).

O processo químico utilizado no Brasil para produção de elementos de terras raras inicia-se pela abertura em meio alcalino da monazita. A seguir as terras raras são lixiviadas com ácido clorídrico a 80 °C, obtendo-se uma solução concentrada, conhecida como cloretos mistos de terras raras. Após correção de concentração e pH passam pelo processo de fracionamento, onde podem ser empregados a técnica de extração por solventes, com agentes extratores fosfato de tri-n-butila (TBP) ou ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), ou troca iônica utilizando-se de resinas catiônicas fortes (QUEIROZ,1988; ABRÃO,1994).

3.2.2 Minerais

Os minerais de terras raras são da ordem de 100, e seus principais minerais são listados na Tabela 3. Pode-se dividi-los em grupos das terras céricas, com maior concentração de terras raras leves (La – Eu), terras ítricas, contendo maior concentração de terras raras pesadas (Gd – Lu/Y), e considera-se o grupo de terras raras médias (Sm – Ho).

3.2.3 Propriedades químicas

Os elementos do Grupo VI e família IIIB, da classificação periódica, chamados de terras raras, apresentam propriedades químicas semelhantes, ocorrendo na natureza freqüentemente associados no mesmo mineral. Sua estrutura atômica caracteriza-se pelo preenchimento progressivo e preferencial de elétrons à camada 4f

Os elétrons da sub-camada 4f encontram-se na região interna à camada de valência, sendo blindados pelos elétrons da camada 5 sub-camadas s e p, explicando facilmente a semelhança química por apresentarem o estado de oxidação +3 como o mais estável. O Cério e o Térbio podem apresentar também o estado de oxidação +4. O Európio e o Itérbio apresentam também os estados de oxidação +2 (ABRÃO,1994;QUEIROZ,1988;STEVENSON,1961).

As diferenças das propriedades químicas e físicas dependem do número de elétrons do orbital 4f. O aumento de elétrons f produz uma atração maior em relação ao núcleo, aproximando as camadas eletrônicas, fenômeno denominado de contração lantanídica. Em consequência, há diminuição do raio e do volume atômico e aumento da densidade, levando a variações na atividade química, na basicidade dos íons trivalentes, na solubilidade dos compostos e na estabilidade dos complexos (STEVENSON,1961).

Tabela 3- Minerais de Terras Raras

Composto	Monazita (%) ^(*)	Bastnasita (%) ^(*)	Xenotima (%) ^(**)
La ₂ O ₃	22	32	3,7
CeO ₂	46	50	7,1
Pr ₆ O ₁₁	5	4	0,8
Nd ₂ O ₃	18	13	3,8
Sm ₂ O ₃	3	0,5	2,2
Eu ₂ O ₃	0,07	0,08	0,3
Gd ₂ O ₃	1	0,2	5,0
Y ₂ O ₃	3	0,22	47,7
ThO ₂	7	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	28	n.d.	n.d.
SiO ₂	1	n.d.	n.d.
F	n.d.	5	n.d.

n.d. – não determinado ; (*) (BROWN, 1979) ; (**) (ZINNER, 1982)

Os sais de terras raras são solúveis nos ácidos clorídrico, nítrico, perclórico, sulfúrico e acético.

A basicidade das terras raras diminui na seguinte seqüência:

La, Ce³⁺, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Ce⁴⁺

Verifica-se que o La(OH)₃ possui a mais alta solubilidade, o maior pH de precipitação e produto de solubilidade, mas o Ce(OH)₄, neste caso o elemento vizinho, o de menor solubilidade.

O fluoreto de terras raras é insolúvel e precipita em soluções de ácidos fortes, permitindo a separação de diversos elementos.

O ânion oxalato é muito utilizado na precipitação das terras raras, pois, em soluções de ácidos diluídos, é considerado uma precipitação seletiva para este grupo de elementos. A precipitação é feita com solução de oxalato diluída no pH 2,0 a 3,0 (ABRÃO,1994).

3.2.4 Fracionamento

Os principais métodos de fracionamento das terras raras são a de troca iônica (POWELL et al. ,1960) e extração por solventes.

3.2.4.1 Troca iônica

O processo para o fracionamento das terras raras, utilizando-se troca iônica, é baseado na afinidade retentora das resinas catiônicas, combinadas com o efeito seletivo do agente complexante. Inicia-se pela percolação de uma solução de cloretos mistos de terras raras em colunas contendo resinas catiônicas fortes - ciclo amônio. A Eq. 2 descreve a reação de adsorção entre a resina e as terras raras.

Verifica-se que o número de oxidação das terras raras é principalmente +3, tornando suas similaridades e afinidades químicas pela resina praticamente idênticas. Conseqüentemente, a percolação não permite uma separação entre os elementos.

A separação para ser efetivada deve ter um agente complexante que promova esta separação. O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é um dos mais empregados. Na Tabela 4 são apresentados os valores das constantes de estabilidade dos complexos Terras Raras-EDTA.

Tabela 4 - Estabilidade dos complexos Terras Raras-EDTA

Íon complexo	pk ^(*)	Íon complexo	pk ^(*)
LaEDTA ⁻	14,72	TbEDTA ⁻	17,25
CeEDTA ⁻	15,39	DyEDTA ⁻	17,57
PrEDTA ⁻	15,75	HoEDTA ⁻	17,67
NdEDTA ⁻	16,06	ErEDTA ⁻	17,98
SmEDTA ⁻	16,55	TmEDTA ⁻	18,59
EuEDTA ⁻	16,69	YbEDTA ⁻	18,68
GdEDTA ⁻	16,70	YEDTA ⁻	17,38

^(*) (YATSIMIRSKII e VASIL'EV ,1960)

O EDTA complexa cada uma das terras raras em sua molécula, tendo nos íons menores a maior estabilidade, ou seja, a estabilidade dos complexos cresce com o aumento no número atômico.

O fracionamento inicia-se com solução de (NH₄)₃EDTA - pH tamponado. O íon amônio faz uma troca com as terras raras na resina e esta em solução é complexada pelo EDTA, Eq. 3. As frações recolhidas iniciam pelas pesadas (Ye Lu - Gd), que são separadas, terras raras médias (Ho - Sm), que são difíceis de separar com este agente complexante, formando um concentrado, seguidas finalmente as leves (Eu - La) que são relativamente fáceis as suas separações.

Na Figura 5 é mostrada uma unidade piloto de produção de terras raras, grau de pureza espectrográfica, sendo operada pelo grupo de terras raras do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP.

Figura 5- Unidade piloto de terras raras do IPEN-CNEN/SP

3.2.4.2 Extração por solvente

O processo de extração por solvente é baseado na transferência preferencial das terras raras da fase aquosa para fase orgânica, agente extrator, em um sistema líquido-líquido em equilíbrio.

Os principais agentes extratores são o fosfato de tri-n-butila (TBP) e o ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) (BROWN E SHERRINGTON, 1979; STEVENSON, 1961). O TBP mais utilizado em meio nítrico, Eq.4, e o DEHPA (H) para os meios clorídrico e sulfúrico, Eq.5.

O processo pode ser utilizado em colunas de extração ou em misturadores-decantadores com elevado número de estádios de equilíbrio, operando continuamente, em contra-corrente.

A técnica é muito eficiente na separação das terras raras em grupo, na purificação do európio, cério e do ítrio (VYJAYAN et al.,1989; ZINNER, 1982; BROWN E SHERRINGTON, 1979;).

3.2.5 Aplicações

As terras raras são utilizadas em diversos campos, principalmente como catalisadores de petróleo, em polimentos de vidros especiais, ligas de aço, pedras de isqueiro, superligas, componentes eletrônicos, ímãs permanentes, usos em lasers, fósforos de televisão, na medicina como agentes de imagem em tomografia e com grande importância na tecnologia nuclear (ABRÃO, 1994 ; QUEIROZ, 1988; ZINNER, 1982).

3.3 Chumbo

O chumbo é um elemento conhecido desde a antiguidade e seu principal mineral a galena , um sulfeto de chumbo, era encontrada em grande quantidade pelo mundo antigo. A partir de 1623, Comeldon desenvolveu um processo de tratamento para a galena com redução pela hulha para obtenção de grandes quantidades de chumbo (CALVET, 1962).

3.3.1 Minerais de chumbo

O mineral de chumbo é considerado raro pois, sua abundância na crosta terrestre é de $\sim 1,6 \times 10^{-3} \%$ (MOREIRA, 1993), no entanto os depósitos encontrados têm elevada porcentagem em chumbo, o que viabiliza a extração mineral, além de estar, geralmente, associado à prata e zinco.

Os minerais mais importantes do chumbo (DANA, 1981) e seus teores médios são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Principais Minerais de chumbo

Composto	Fórmula	PbO (%)
Galena	PbS	86,6 ^(*)
Cerussita	PbCO ₃	83,5
Anglesita	Pb SO ₄	73,6

(*) teor em Pb

3.3.2 A Química do chumbo

O chumbo tem sido um elemento de grande importância comercial e sua química é bem detalhada por diversos pesquisadores (BAILAR e EMELÉUS, 1973; CALVET, 1962, GIBSON, 1961).

O chumbo metálico tem alta densidade, $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C , maleável, flexível, com ponto de fusão em 327°C , ebulição 1750°C , baixa dureza e alta resistência à corrosão de ácidos, porém, em água contendo O_2 , forma Pb(OH)_2 , que se dissolve lenta e parcialmente tornando-a tóxica (CALVET, 1962).

O chumbo metálico pode ser dissolvido facilmente em ácido nítrico concentrado ($8,0 \text{ Mol.L}^{-1}$), mas é resistente à ação de ácido sulfúrico nestas condições. Em ácido sulfúrico concentrado o chumbo é dissolvido. O oxigênio reage com chumbo em presença de ácidos orgânicos fracos, como ácido acético.

O chumbo forma numerosos sais, óxidos e compostos organometálicos solúveis e insolúveis bem como complexos (GIBSON, 1961).

Incluem-se entre os principais sais solúveis de chumbo os nitratos e nitritos, cloratos, bromatos, percloratos, ditonatos, citratos e acetatos. Os sais dos halogêneos são pouco solúveis em água gelada e sua solubilidade aumenta em meio ácidos de halogêneos, em razão da formação dos íons complexos como PbCl_3^- .

O hidróxido de chumbo é pouco solúvel em água mas é solúvel em ácido ou soluções alcalinas. Em soluções alcalinas o nitrato básico de chumbo é precipitado, mas em presença de excesso de acetato, forma o acetato básico de chumbo solúvel que é utilizado para prevenir precipitação ou hidrólise de chumbo em meio neutro ou levemente básico.

O estado de oxidação +2 é o de maior importância em meio aquoso. Compostos do estado de oxidação +4 (íon plúmbico) são bem conhecidos, mas o íon livre é instável ou insolúvel em solução aquosa. Como o íon Pb^{2+} em meio aquoso torna-se predominante, as reações de oxi-redução não são importantes em separações ou determinação de chumbo. Exceção para a oxidação anódica para dióxido de chumbo e redução para o metal catodicamente ou por eletrodeposição interna.

Os principais sais insolúveis de chumbo são o brometo, carbonato, cromato, dicromato, ferrocianeto, fluoreto, hidróxido, iodato, iodeto, laurato, molibdato, oxalato, óxido, dióxido, ortofosfato, selenato, sulfato, sulfeto, tiocianato, tiosulfato, e tungstato.

O chumbo não é totalmente precipitado em solução de hidróxido de amônio, exceto na presença de Fe (III) ou Al (III). O hidróxido é anfótero sendo solúvel em soluções de alta alcalinidade devido a formação do íon plumbito, HPbO_2^- .

Na presença de EDTA o chumbo por formar um complexo com boa estabilidade, não tende a co-precipitar ou precipitar em presença de hidróxido.

A separação de bismuto do chumbo numa solução de $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ de NaOH, contendo EDTA em excesso, tem sido usada, pois este fica na solução e o bismuto é precipitado. O chumbo então é precipitado no filtrado, rendimento 90 % em menos de 15 minutos, no complexo com o bismutiol-1 (2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol) (LIMA e ABRÃO, 1960),

A precipitação de cloreto de chumbo não é quantitativa, mas em alguns casos serve para retirar o excesso de massa para uma posterior separação, levemente solúvel em água fria, e solúvel em água quente ou ácido nítrico diluído a quente. Este é usado para separar chumbo de prata, pela precipitação de cloreto de prata.

As condições para um rendimento máximo de PbCl_2 em meio HCl à temperatura ambiente está entre pH 0,5 e pH 0,03 em soluções de acetato de chumbo. Ao acrescentar excesso de cloreto haverá a formação de complexos PbCl_3^- , $pK = 1,85$ (YATSIMIRSKII e VASIL'EV, 1960).

Utilizando excesso de EDTA em soluções de cloreto de chumbo, contendo prata e tálio, pela formação do complexo EDTA-Pb, o chumbo é solubilizado, permanecendo a prata e o tálio insolúveis, possibilitando uma separação do chumbo. O Hg_2^{2+} também forma um complexo solúvel com o EDTA nestas condições, tornando-se um interferente.

A presença de citrato também evita a precipitação de chumbo em soluções diluídas de cloreto, podendo separar prata de chumbo.

A Ditizona (difeniltiocarbazona) é um excelente reagente colorimétrico para determinação de traços de chumbo. Este reagente é seletivo, além de sua sensibilidade para o chumbo, devido à formação do complexo ditizona-chumbo que pode ser extraído em solventes orgânicos, principalmente em tetracloreto de carbono ou clorofórmio.

3.3.2.1 Troca iônica

A adsorção de íon chumbo (II) pode ser feita em resinas aniônicas ou catiônicas (GIBSON, 1961; KRAUS e NELSON, 1956).

A adsorção do íon Pb^{2+} , meio clorídrico diluído $0,05 \text{ Mol.L}^{-1}$, em resinas aniônicas fortes é baixa (coeficiente de distribuição $D=1$), atingindo um máximo em $1,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ ($D=25$) e decrescendo até $8,0 \text{ Mol.L}^{-1}$ ($D < 1$). Esta variação permite que com mudanças nas condições de operação façam que, ora o chumbo saia antes do Fe^{3+} ($Pb^{2+} - 8,0 \text{ Mol.L}^{-1} \text{ HCL}$; $Fe^{3+} - 0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$), ou saia depois ($Fe^{3+} - 1,0 \text{ Mol.L}^{-1} \text{ HCL}$; $Pb^{2+} - 8,0 \text{ Mol.L}^{-1}$).

O íon Pb^{2+} em meio nítrico tem baixa adsorção em resinas aniônicas, pois a forma complexa com o ânion NO_3^- não atinge um coeficiente de distribuição maior que 4,0, na faixa de $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ até $8,0 \text{ Mol.L}^{-1}$. Deve-se levar em conta que em concentrações acima de $6,0 \text{ Mol.L}^{-1}$ a resina é atacada (VASCONCELLOS, 2000). Ao ser adicionado EDTA, em baixas concentrações, o comportamento é alterado e sua adsorção é elevada, produzindo um coeficiente de distribuição, em pH 4,7 – 5,0, da ordem de 100.

A adsorção do íon Pb^{2+} em resinas catiônicas fortes, meio nítrico, também não ultrapassa o coeficiente de distribuição 5,0, com retenção entre 1,0 a $5,0 \text{ Mol.L}^{-1}$. Em soluções de perclorato diversos íons são retidos o que possibilita a retenção em grupos, seguida de separações com eluentes apropriados.

3.3.2.2 Extração por solvente

Um dos mais conhecidos reagentes utilizados em extração por solvente é a ditizona para a remoção de chumbo, principalmente por ser um agente muito utilizado em análises colorimétricas de chumbo.

A utilização de ácido iodídrico para a remoção de chumbo seguido de extração por metil-isopropil-cetona, consiste em um sistema simples em soluções com diversos íons e Pb^{2+} .

Em soluções alcalinas contendo íons chumbo pode-se extrair o chumbo com ácido corboxílico dissolvido em solventes orgânicos, principalmente a metil-isobutil-cetona.

3.3.3 Isótopos do chumbo

Os principais isótopos do chumbo natural são ^{204}Pb (abundância 1,40 %) , ^{206}Pb (abundância 24,10 %), ^{207}Pb (abundância 22,10 %) e ^{208}Pb (abundância 52,40 %) (MUGHABGHAB, 1984). Os isótopos radioativos do chumbo vão de ^{195}Pb até ^{214}Pb (GIBSON, 1961).

3.3.4 Enriquecimento isotópico

Os processos de enriquecimento isotópico foram desenvolvidos durante o século XX, principalmente no Projeto Manhattan para enriquecer o urânio em seu isótopo ^{235}U .

Os principais processos são: difusão gasosa, ultracentrífuga a gás, tubo vórtex, separação por laser molecular ou atômico, químico (diferenças no equilíbrio químico de reações de troca isotópica), separação em plasma, separação eletromagnética, difusão térmica, e bocal de separação.

Qualquer que seja o processo empregado, o efeito elementar de separação ocorre no elemento que separa o material introduzido em duas frações, uma enriquecida e outra empobrecida no isótopo desejado. Um grupo de unidades de separação ligadas em paralelo define um estágio. Quando a extensão de separação obtida na realização é pequena torna-se necessário o uso de repetição em cascata para alcançar os níveis desejados.

O trabalho de separação isotópica é extremamente difícil, e utiliza-se uma unidade prática para definir o enriquecimento isotópico, especialmente conhecido para urânio, que é a UTS (unidade de trabalho separativo) , ou seja, 1 UTS é o trabalho separativo necessário para produzir 1,0 kg de urânio contendo aproximadamente o dobro da composição isotópica natural. O consumo de energia aproximado pode variar de 100 a 3500 kWh para cada UTS.

Este trabalho recupera o chumbo radiogênico, derivado do ^{232}Th , enriquecido naturalmente, sem a utilização dos processos anteriores, evitando assim o alto consumo de energia utilizado para o seu enriquecimento.

3.3.5 Aplicações do ^{208}Pb

As principais aplicações do ^{208}Pb são:

- Obtenção de novos elementos como o número atômico =108, é utilizado como alvo para a formação do elemento;
- Revestimento em detectores do tipo “Self-powered gamma detector” para medida de fluxo local em reatores nucleares;
- Refrigerante em reatores nucleares, podendo ser utilizado como liga Pb-Bi ou Pb.
- Marcadores de munição determinando a origem do fabricante.
- Material estratégico para uso militar.

3.3.6 Toxicidade

Os perigos do chumbo (STELLMAN e DAUM,1975) estão associados aos vários processo industriais quanto em tintas de pintar ou em escapes de gases de automóveis (especialmente em países que usam chumbo-tetraetila como anti-detonante da gasolina).

Os primeiros sintomas de intoxicação são insônia, fadiga e constipação intestinal (prisão de ventre). O comprometimento do cérebro causa dor de cabeça, perda de apetite, fraqueza e, às vezes, dupla visão. Uma “orla saturnina” azul nas gengivas é evidência da intoxicação por chumbo. Afeta os tecidos formadores do sangue na medula óssea, produzindo anemia. Seus efeitos poderão ser sentidos ao longo dos anos, pois tem efeito cumulativo.

4 TROCA IÔNICA

As resinas de troca iônica modernas (PETRONI,2004; ABRÃO, 1972) são hidrocarbonetos polimerizados, principalmente poliestireno, com ligações cruzadas de divinilbenzeno, contendo grupos ionizados. A resina está associada a um íon de carga oposta, ao grupo ionizado da resina, de livre ação para migrar para dentro e para fora da estrutura cruzada da resina sob condições de troca iônica.

A porcentagem de divinilbenzeno introduzida no polímero durante a síntese define as características de solubilidade da resina, como porosidade, inchamento e rigidez.

A estabilidade da resina está associada à ligação carbono-carbono nas resinas catiônicas, resistindo bem a ácidos, hidróxidos, agentes oxidantes e solventes orgânicos. Nas resinas aniônicas a ligação carbono-nitrogênio determina sua estabilidade, podendo ser atacada ao longo do tempo por microorganismos.

Os requisitos principais de uma resina são a insolubilidade, estabilidade química, capacidade de troca iônica e difusão.

Existem diversos tipos de resinas com diversos grupos funcionais e podem ser tipo gel ou macroreticular. Nas Figuras 6 a 11 são apresentadas as diferenças entre as resinas tipo gel e macrorreticular .

Figura 6- Resina Gel

Figura 9- Resina macrorreticular

Figura 7- Poros - Gel

Figura10-Poros - macrorreticular

Figura 8- Estrutura Gel

Figura 11- Estrutura macrorreticular

As operações de troca iônica podem ser feitas na prática em bateladas ou colunas. Para esta tese foi utilizado o processo em colunas pois se obtém um grande número de equilíbrios consecutivos em um único local, ou seja, uma série de trabalhos em batelada simultaneamente, fornecendo condições contínuas para um ciclo cromatográfico de percolação, lavagem e eluição.

No processo em colunas utiliza-se curva de breakthrough (ponto de quebra), Figura 12, que é definido pelo aumento da razão entre as concentrações de efluente e influente com o movimento da zona de adsorção do íon estudado pela coluna (C/C_o X tempo ou volume de solução processado).

O breakpoint representa o ponto da operação em que, para aplicações práticas, a coluna está em equilíbrio com a solução influente e somente uma pequena remoção adicional do soluto irá ocorrer.

A capacidade de troca da resina (X_b), pode ser determinada pela Eq. 6, a partir da curva de breakthrough, utilizando o volume de breakthrough (V_b), o qual corresponde ao volume de solução efluente correspondente a C/C_o igual a 0,5 :

$$X_b = V_b \cdot C_o \cdot (\rho_o V_{res})^{-1} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que ρ_o representa a massa específica da resina em coluna, e V_{res} o volume ocupado da resina na coluna em operação e C_o a concentração da solução influente.

O ciclo da coluna de troca iônica segue as seguintes operações: percolação, lavagem e eluição.

A curva de breakthrough está relacionada à etapa de percolação, e para a etapa de eluição obtém-se a curva de eluição. Na Figura 13 apresenta-se o formato típico desta curva.

A área hachurada da integral da concentração pelo volume representa a quantidade do íon eluído m_{ads} , em unidades de massa, e pode ser calculado pela Eq. 7.

$$m_{ads} = \int_0^v C \, dv \quad (\text{Eq. 7})$$

A partir deste valor determina-se a porcentagem de recuperação do íon adsorvido na coluna.

Figura 12- Curva teórica de breakthrough

Figura13- Curva de eluição

5 MATERIAS E MÉTODOS

5.1 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, Merck ou Carlo Erba, e as soluções foram preparadas usando-se água desionizada com condutividade = $1,0 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

Resina tipo macrorreticular IRA-900 Cl, 16-50 mesh capacidade de troca total volumétrica (base úmida) $1,0 \text{ meq}.\text{mL}^{-1}$ e resina tipo gel IRA- 458, capacidade de troca total volumétrica (base úmida) $1,25 \text{ meq}.\text{mL}^{-1}$ aniônica forte, forma cloreto, da firma Rohm and Hass Brasil Ltda. Foi lavada somente com água desmineralizada para remoção dos finos. A resina assim obtida foi utilizada para a coluna cromatográfica;

Coluna de troca iônica (Diam. Int. 14 mm X 7,0 mL da resina IRA-458) de poliestireno;

Coluna de troca iônica (Diam. Int. 21 mm X 100 mL da resina IRA 458 ou IRA 900 Cl) de PVC;

Foram utilizados diversos materiais como vidrarias de laboratório, tais como erlenmeyer, béqueres, provetas, cadinhos de porcelana e de platina, frascos para solução de estoque, buretas, pipetas, funis de separação, tubos de ensaio, frascos de polietileno de variados tamanhos, estabelecidos quanto à necessidade do uso.

5.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para as análises desta tese estão nos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN-CNEN/SP, estes possuem sistema de qualidade implantado segundo a norma ABNT NBR ISO/TEC 17025:2005. Estabelecem e mantêm procedimentos documentados para controlar, calibrar e manter equipamentos de análises, medição e ensaios, incluindo software de análises, utilizados pelos laboratórios para demonstrar a conformidade do produto aos requisitos especificados, assegurando que se conheça a incerteza das medições, e que é consistente com a exatidão e as especificações requeridas. Sendo discriminados abaixo:

Reatores químicos de 4000 mL em Pyrex, e 1000 mL em Vidro, providos de agitadores, termômetros e camisas de aquecimento;

Banho termostatzado, tipo FK 4391, faixa de trabalho de -30°C a $+100^{\circ}\text{C}$, Haake;

Balança Analítica H15, Metler;

pHmetro modelo B371 Micronal;

Placa –agitador aquecedor modelo 258- Fanen;

Estufa, Ética Equipamentos;

Analizador Voltamétrico Metrohm 757 VA Computrace no modo electrodo gota pendente de mercúrio (HMDE) – (Pt A.E., Ag/AgCl Ref. System, Stirring PTFE);

Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X – Energia Dispersiva (EDXRF) marca Shimadzu, Modelo EDX-700;

Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF) marca Rigaku Denki, Modelo RIX 3000, gerador Geigerflex;

Espectrômetro de Massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (ICPMS). Modelo Element 1 – fabricado pela Finnigam MAT;

Espectrômetro de Massa Termoiônico. Modelo 354 com sistema de software da HP- VG ISSUE fabricado pela Micromass VG Isotopes^(*).

Espectrômetro Gama de NaI (TI) (range 60 – 3000 kev) acoplado a um multicanal ORTEC e sistema de análises de dados por computação, marca ORTEC, fabricado nos Estados Unidos.

^(*) Equipamento do Laboratório do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

5.3 Técnicas Utilizadas

As principais técnicas utilizadas neste trabalho foram a fluorescência de Raios- X , Espectrometria de massa e Voltametria.

5.3.1 Fluorescência de raios-X

5.3.1.1 Dispersão de comprimento de onda (WDXRF)

A técnica de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) (SCAPIN, 2003; SALVADOR, 1982) consiste em incidir um feixe de Raios-X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes, ou seja, um elétron é removido de seu lugar ficando uma vacância que é preenchida pelo elétron mais próximo, neste processo ocorre a emissão de um fóton com energia correspondente à diferença entre os níveis do elétron vizinho até a vacância. Estas, por serem transições eletrônicas das camadas mais internas dos átomos, tornam-se características de cada elemento químico. Ao serem difratadas por um cristal analisador, segundo a Lei de Bragg, é captada por um detector.

A técnica permite a análise quantitativa e qualitativa de elementos maiores e menores constituintes em diversos tipos de materiais.

As vantagens desta técnica são: análises instrumentais multielementares sem o uso de curvas de calibração, alta sensibilidade e metodologias não destrutivas e rápidas.

A técnica foi utilizada para a caracterização do RETOTER. As amostras sólidas de RETOTER para as análises no espectrômetro de fluorescência de raios-X, tinham granulometria de 200 mesh, e foram adicionadas a um porta-amostra de 40,0 mm e recobertas por uma fina folha de Mylar. As amostras encaminhadas eram em triplicatas.

5.3.1.2 Energia dispersiva (EDXRF)

O espectrômetro de fluorescência por energia dispersiva (EDXRF) usa o detector de Si (Li) , diferente dos de dispersão por comprimento de onda que usam cintiladores e contadores proporcionais. Os detectores captam a radiação fluorescente e conseguem distinguir diferentes radiações características pelas suas energias. Assim, no EDXRF o detector capta todo o espectro simultaneamente, enquanto no WDXRF, o detector capta as linhas características que foram separadas pelo cristal analisador.

Os elementos possíveis de serem analisados no EDXRF vão desde o $_{11}\text{Na}$ até o $_{92}\text{U}$. Com esse aparelho é possível efetuar análises em soluções e sólidos, e sua velocidade de análise pode levar em média 40 s por varredura.

A técnica foi utilizada no acompanhamento do processo de separação e recuperação de chumbo. As amostras foram encaminhadas diretamente para análises desde a solução de carga, efluentes e eluídos, para determinação dos constituintes presentes.

5.3.2 Espectrometria de massa

A técnica de espectrometria de massa (VERGARA,2001; PEDREIRA F^o., 2000; MORAES, 1988; WILLARD et al.,1974) é empregada em medidas precisas de abundâncias isotópicas.

A determinação da composição isotópica de chumbo requer amostras com massas da ordem de dezenas de microgramas a dezenas de miligramas, dependendo do tipo de amostras , se composto puro de chumbo, ou uma matriz complexa contendo chumbo, do modo de ionização, e da precisão requerida na determinação.

A ionização térmica como fonte de ionização é geralmente preferida para amostras que necessitam de medidas de composição isotópica com grande precisão. Os espectrômetros de massa com fonte de ionização termoiônica (TIMS) produzem resultados com precisão da ordem de 0,02 % a 0,06% para medidas isotópicas de chumbo (KURITANI, 2002). A boa precisão obtida está relacionada ao preparo da amostra e quantidades trabalhadas. De um modo geral, os procedimentos envolvem separação química do elemento de interesse e eliminação dos voláteis, impurezas orgânicas presentes na amostra.

A separação química geralmente é realizada em colunas de troca iônica e uma vez preparada para medida no TIMS, o próprio procedimento de análise por aquecimento gradual até atingir a temperatura de ionização do elemento de interesse promove um espectro de massas de chumbo com menos interferentes.

Medidas isotópicas de chumbo apresentam dificuldade em relação a outros elementos em se obter uma boa eficiência de ionização por medida direta de chumbo depositado no filamento de ionização. Em geral a técnica utilizada para melhorar a eficiência de ionização é a que faz a associação do chumbo com sílica gel e ácido fosfórico.

A espectrometria de massa com fonte de ionização por plasma indutivo com detector monocolletor apresenta uma menor precisão nas medidas isotópicas do que as realizadas por TIMS. A própria natureza da forma de ionização por plasma produz muita instabilidade na ionização dos isótopos. Toda amostra introduzida em alta temperatura de ionização do plasma, cerca de 8000 K, sofre a evaporação e ionização e recombinações com os gases do plasma que competem com a ionização do elemento de interesse.

Têm-se observado que um grande número de trabalhos vem empregando a técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo (ICPMS), uma vez que com os novos avanços tecnológicos nesta área, as medidas de composição isotópica têm atingidos níveis de precisão comparáveis ao TIMS. Precisão melhores que 0,01 % foram obtidas em espectrômetros de massa com fonte de plasma indutivo com detectores multicoletores (MC-ICPMS) (KAMENOV, 2005). Independente do tipo de ICPMS, medidas isotópicas com precisões razoáveis da ordem de 0,1 % são obtidas facilmente nos ICPMS convencionais, com a vantagem de não necessitar realizar separações químicas demoradas e permitir trabalhar com amostras da ordem de microgramas.

O trabalho desenvolvido utilizou-se do teste cruzado, nas análises isotópicas de chumbo, para a obtenção de resultados com grau de certeza elevada. Analisou-se por métodos e aparelhos distintos, espectrômetro de massa (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (ICPMS) e espectrômetro de massa termoiônico (TIMS).

5.3.3 Voltametria

A voltametria é uma técnica (SISTI, 2001) onde estudam-se as relações corrente-potencial quando se aplica um potencial a um eletrodo de trabalho. Na voltametria com varredura linear de potencial faz-se o registro de curvas corrente-potencial quando o potencial varia linearmente com o tempo. O voltamograma fornece informações analíticas de identificação e concentração do metal por meio do potencial e altura da onda voltamétrica. As etapas de transferência de massa do reagente à superfície do eletrodo durante a eletrólise são:

- difusão , associado ao gradiente de concentração que se estabelece devido ao fenômeno de eletrólise;
- convecção , causado pela agitação mecânica da solução;
- migração, movimento ou migração dos íons.

Admitindo-se que a solução não tem agitação e as correntes de migração devido ao eletrólito suporte sejam desprezíveis, estabelece-se o mecanismo de difusão como a etapa controladora, ou lenta, do processo de transferência de massa, mas não se pode esquecer de utilizar-se de critérios de caracterização do processo de eletrodo, pois o etapa de transferência de elétron pode ser a lenta.

Neste trabalho usou-se a voltametria de redissolução anódica onde os metais são depositados no eletrodo e a sua concentração é aumentada pela acumulação na interface eletrodo-solução. Os tempos de deposição para a pré-concentração são relativamente pequenos geralmente de 20 – 60 segundos. Após o tempo de pré-concentração no potencial de deposição, o potencial do eletrodo é registrado na direção anódica e nos respectivos potenciais redox os metais depositados são novamente reoxidados ao seu estado iônico e redissolvidos., Os voltamogramas são registrados utilizando-se a polarografia de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada ou outra técnica voltamétrica. O valor da corrente

de pico é proporcional à concentração do metal que está sendo extraído. Como cada metal tem potencial de pico diferente, vários metais podem ser determinados simultaneamente em um único registro. Assim na varredura linear de potencial na direção anódica, que ao alcançar o potencial de oxidação do metal, no caso do chumbo em $-0,38\text{ V}$, gera-se uma corrente proporcional à concentração do metal na amostra. Esta é analisada por um detector, que encaminha os sinais para um sistema de análise de dados (computador), gerando as informações da análise.

A Eq. 8 representa o processo voltamétrico (CARVALHO, 1988) :

$$I_p = 881.n^{3/2}.AD^{1/2}.v^{1/2}.C.\gamma \quad (\text{a } 25\text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (\text{Eq. 8})$$

em que:

I_p = corrente de pico (A); A = área do eletrodo (cm^2)

C = concentração (Mol.L^{-1}); D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

v = velocidade de varredura de potencial (V.s^{-1})

n = número de elétrons que participam da reação

$\gamma = r_o^{-1} (D.(n.v)^{-1})^{1/2}$ sendo r_o o raio do eletrodo (cm)

O valor de I_p é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas, fundamental para a análise dos elementos a serem determinados.

As amostras de chumbo, entre 150 a 250 μL , para as análises, foram obtidas diretamente da solução estoque, efluentes de percolação, lavagem e eluído. Avaliou-se cada amostra em triplicata. Estas são pipetadas para a célula do analisador voltamétrico com os parâmetros de medições em:

solução eletrólito = 21 mL de HNO_3 $0,005 \text{ Mol.L}^{-1}$

tempo de purga com nitrogênio = 300 s

agitação = 4000 rpm; tempo de pré-concentração = 20 s

tempo de equilíbrio = 10 s; varredura = 5 mv.s^{-1}

Utilizou-se o método de adição padrão para a quantificação do chumbo, com padrões monoelementares diluídos de soluções concentradas de chumbo da Metrohm.

5.4 Metodologia

O processo de separação e recuperação dos metais no resíduo RETOTER iniciou-se com: obtenção do concentrado, um hidróxido, tendo como constituintes principais os metais provenientes do RETOTER, a partir da precipitação dos refugados de unidades de produção de nitrato de tório com hidróxido de sódio concentrado até pH 9,0. O precipitado foi separado por filtração e a pasta resultante estocada em tambores apropriados de PVC.

5.4.1 Amostragem

As amostras do material foram obtidas nos 180 tambores contendo pasta de RETOTER, peso variando de 120 a 200 kg/tambor, da seguinte forma:

Dividiu-se o lote total em 18 conjuntos de 10 tambores, sendo retirado aleatoriamente, em um tambor de cada um dos conjuntos, uma amostra com uma régua de amostragem para pasta, confeccionado no IPEN. As amostras foram obtidas em cinco pontos do tambor, sendo quatro pontos em forma de um losângulo equilátero e uma central, mostrado na Figura 14. Retiraram-se aproximadamente 50 g de pasta em cada ponto, numa amostragem perpendicular de cima até 5 cm do fundo. A pasta foi misturada e retirou-se desta

amostra, uma parcela que foi pesada e levada para uma estufa a 110 °C por 24 horas, até peso constante, obtendo-se o teor de umidade. Misturou-se o pó am almofariz para homogeneização, fez-se o quartiamento, e da amostra retirou-se $\frac{1}{4}$, levando-se 5 g para análise dos elementos constituintes no composto por WDXRF (Fluorescência de Raios-X).

Figura 14- Amostragem no tambor de RETOTER

5.4.2 Chumbo

Estudos preliminares indicaram duas rotas possíveis para o processo de separação e recuperação de chumbo a partir do RETOTER:

1) Dissolução do RETOTER com ácido clorídrico seguido de separação e recuperação do chumbo, utilizando-se a técnica de troca iônica, sendo o produto obtido por concentração e precipitação ;

2) Extração seletiva do chumbo utilizando-se hidróxido de sódio para a precipitação de tório, terras raras e outros elementos que formam hidróxidos insolúveis, enquanto o chumbo é dissolvido por complexação com o próprio hidróxido de sódio.

No diagrama de blocos da Figura 15 apresentam-se os procedimentos necessários para a obtenção óxido de chumbo.

5.4.2.1 Dissolução ácida

Na dissolução do RETOTER foram estudadas as variáveis: Razão HCl:RETOTER, intervalo 1:1 – 5:1 (v/m); Agitação da solução, intervalo 100- 500 rpm; Temperatura de digestão, intervalo 25 – 85 °C; Tempo de dissolução, intervalo 15 – 60 min.

Figura 15- Diagrama de blocos do processo para obtenção do óxido de chumbo por troca iônica e por complexação com NaOH.

Escolheu-se nesta tese o ácido clorídrico, pois trabalhos em meio nítrico para a dissolução do RETOTER já foram realizados (BRANDÃO,1992 ; IKUTA,1977). O meio clorídrico proporciona a melhor retenção em resina aniônica. Para a dissolução pesam-se 50 g de RETOTER, Figura 16, transferindo-o para um reator de dissolução com camisa de aquecimento, Figura 17, em Pyrex, contendo 50 mL de ácido clorídrico concentrado, Inicia-se a agitação do meio e o aquecimento até 85 °C por uma hora. Após resfriamento, filtra-se a solução para eliminar os insolúveis, principalmente composta de sílica.

Figura 16 - Pasta de RETOTER

A dissolução ácida do RETOTER produz uma solução de cloretos metálicos, proveniente da reação do meio com os hidróxidos metálicos, Eq. 9.

Corrige-se a concentração para $\sim 10 \text{ g.L}^{-1}$ do metal contido no RETOTER, solução estoque, e estuda-se a acidez livre no intervalo de 0,5 a 3,0 Mol.L^{-1} , para o iniciar o ciclo cromatográfico. Na Tabela 6 apresenta-se a composição química da solução estoque, na Figura 18 é mostrado o espectro de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva – EDXRF, e Figura 19 a solução estoque.

Figura 17- Reator de Dissolução do RETOTER

Figura 18- Espectro EDXRF da solução estoque

Tabela 6- Composição Química da solução estoque

Constituinte	% . 10 ⁻³ (*)	µg.mL ⁻¹ (**)
Th	460,0 +/- 23,0	
Fe	6,0 +/- 0,3	
Cr	4,0 +/- 0,2	
Ni	3,0 +/- 0,2	
Zn	3,0 +/- 0,2	
Mn	4,0 +/- 0,2	
Pb	55,0 +/- 1,0	170 +/- 8
Ti	11,0 +/- 0,6	
Cl	9.523 +/- 476	
H ₂ O	89.657 +/- 4.480	

(*) análise por EDXRF

(**) análise por voltametria

5.4.2.2 Ciclo cromatográfico

Os estudos em coluna cromatográfica, Figura 20, foram realizados à temperatura ambiente. O ciclo é aniônico, em resinas tipo gel - IRA 458 e macroreticular - IRA 900Cl. Inicialmente foram realizadas em coluna de poliestireno, sendo otimizada na coluna de cloreto de polivinila -PVC transparente.

Foram estudadas as variáveis: tipo de resina: gel ou macroreticular; acidez livre da solução de carga no intervalo: 0,5 – 3,0 Mol.L⁻¹; fluxo da solução nas etapas de percolação, lavagem e eluição no intervalo 0,3 – 2,0 mL.min⁻¹.cm⁻²; solução de lavagem e eluição.

A solução de carga, volume de 1000 mL, é percolada em resina aniônica – ciclo cloreto com fluxo entre 1,0 a 2,0 mL.min⁻¹.cm⁻², recolhendo-se o efluente em recipientes apropriados, pois contém elevado teor de materiais radioativos, principalmente tório. A seguir lava-se a coluna com 2,5 vezes o volume do leito com ácido clorídrico 2,0 Mol.L⁻¹ para eliminar a solução residual além dos íons ocluídos nos interstícios da resina, recolhendo-se o efluente em recipientes apropriados.

Figura 19- Solução estoque

Figura 20- Coluna cromatográfica

A eluição do chumbo foi feita com água desmineralizada, volume de 250 mL, recolhendo o eluído em frascos de polipropileno. A seguir, são retiradas amostras da solução e levadas para análise isotópica em espectrometria de massa ICPMS e TIMS, e a pureza química em fluorêscencia de Raios- X (EDFRX) e voltametria. Transfere-se o restante da solução para um béquer de 5,0 L concentrando-a em chapa aquecedora sob agitação até redução do volume em 10 vezes. Após resfriamento precipita-se o chumbo com hidróxido de amônio. Filtra-se a vácuo, seca-se a 110 °C em estufa e calcina-se a 500 °C em mufla.

5.4.2.3 Extração seletiva

Escolheu-se o estudo da extração seletiva do chumbo no resíduo, utilizando-se hidróxido de sódio, pela possibilidade de solubilização do chumbo devido a formação de seu complexo solúvel, Eq. 10.

Foram mantidos parâmetros constantes :

- massa do RETOTER (pasta) 250 g / experimento;
- solução de extração: hidróxido de sódio;
- ordem de adição: retoter sobre o hidróxido de sódio e
- razão: RETOTER: hidróxido de sódio (1:2) (m/v).

Na extração seletiva de chumbo no RETOTER foram estudadas as variáveis definidas pelos levantamentos preliminares de literatura e testes experimentais, sendo estas a concentração da solução de extração, intervalo 0,5-3,0 Mol.L⁻¹ ; temperatura da solução de extração, intervalo de 25 – 70 °C , agitação da mistura, intervalo 100- 400 rpm e tempo de extração, intervalo 30 – 60 min.

Iniciaram-se os estudos em batelada, pela transferência de 250 g de RETOTER a um reator de extração contendo 500 mL de hidróxido de sódio $3,0 \text{ Mol.L}^{-1}$, agitando-se a mistura a 400 rpm aumentando-se o aquecimento lentamente até 70°C por 1 hora. Finalizando-se a extração, separa-se a fração solúvel por filtração, a seguir analisa-se o teor de chumbo.

O acompanhamento analítico foi realizado na fração solúvel, analisando-se a concentração de chumbo, pela análise por titulação complexiométrica com EDTA –via direta (indicador eriocromo black T) para concentrações acima de mg.L^{-1} ou por voltametria para concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

5.5 Tório e Terras raras

Neste processo utilizou a técnica de troca iônica, meio clorídrico, facilitando o trabalho pois se torna seqüencial à recuperação de chumbo, utilizando as soluções efluentes de percolação e lavagem. Isto levaria a um tempo de manipulação mínimo para correções da solução, pois esta é uma solução radioativa, necessitando apenas de ajustes de pH, e acrescentaria informações sobre a tecnologia de resíduos do tório. Na Figura 21 apresentam-se os procedimentos necessários para a recuperação do tório e das terras raras.

A separação e recuperação do tório e terras raras foram feitas com 500 mL de uma solução estoque homogeneizada, do efluente com soluções de lavagem, proveniente da coluna aniônica da recuperação do chumbo. Antes de ser transferida para a coluna catiônica, Figura 22, é necessário a correção do pH entre 1,0 a 2,0. A correção foi feita com hidróxido de amônio/ tamponado. O coeficiente de distribuição do tório é superior a 1000, nesta faixa de pH, além de evitar a precipitação do tório ou das terras raras.

Estudos preliminares das seguintes variáveis foram elaborados: fluxo da solução de carga, lavagem e eluição, intervalo $0,5 - 2,0 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ e a solução de eluição.

Inicia-se o ciclo cromatográfico, percolação, lavagem e eluição, variando-se o fluxo, em um conjunto de 2 colunas, volume resina 100 mL cada, separadas por um desnível de 10 cm, para manter o fluxo contínuo, contendo resina catiônica forte, S100 Bayer, forma amônio, Figura 23.

O acompanhamento do processo é feito pela concentração do íon Th (IV) no efluente, utilizando-se de detecção com ácido oxálico e/ou detector Gama a cada 1000 mL de efluente.

Figura 21- Diagrama de blocos do processo de obtenção de tório e terras raras

A separação e recuperação das terras raras são a simples cromatografia entre o tório e as terras raras, de maneira que os parâmetros para a separação do tório serão idênticos para as terras raras.

O efluente resultante foi encaminhado para análises de elementos no laboratório de radioproteção ambiental, possibilitando o possível descarte ao meio ambiente, após constatar-se que estão dentro das Normas Ambientais e de Radioproteção.

Figura22-Colunas cromatográficas

Figura 23- Colunas Catiônicas

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Dissolução do RETOTER

Foram realizados os experimentos de dissolução objetivando estudos para o estabelecimento da faixa operacional das variáveis: ordem de adição dos reagentes, agitação da mistura, tempo de adição e digestão, temperatura de digestão e razão RETOTER:HCl, procurando verificar como estas interferiam na filtração.

6.1.1 Adição e agitação dos reagentes

A adição dos reagentes na dissolução foi adotada em RETOTER sobre o ácido clorídrico, manualmente, e tomando-se o cuidado para evitar perdas do material.

A agitação dos reagentes foi realizada em 400 rpm, pois rotações inferiores, devido a falta de torque do agitador, não permitiram que a mistura RETOTER-ácido fosse agitada suficientemente, para uma boa distribuição da mistura, diminuindo assim o contato entre os componentes. Agitações superiores ocasionavam perdas do material.

6.1.2 Efeito do tempo de adição e digestão

Estabeleceu-se no estudo do tempo de adição e digestão da suspensão, que eram executadas seqüencialmente numa mesma operação, mantendo-se constantes as outras variáveis do sistema, que tempos de digestão superiores a 15 minutos teve rendimento de dissolução superior a 90 %. Na Tabela 7 são apresentados os resultados. Recomenda-se a faixa de 15 a 60 minutos de digestão para o processo.

6.1.3 Efeito da temperatura

Fez-se a leitura conjunta das temperaturas de adição e digestão e observou-se nos experimentos, Tabela 8, que a adição do RETOTER ao ácido à temperatura ambiente resultava em aquecimento por ser uma reação exotérmica ácido – base.

Em temperaturas inferiores a 70 °C o material não era dissolvido completamente, formando ainda uma mistura heterogênea, apesar de os resultados apresentarem rendimento acima de 90 % de dissolução.

O estudo do material não dissolvido não foi feito, pois ao ser resfriado o material, este começava a apresentar nova composição em razão da agregação a outros compostos formados no meio, dificultando uma análise precisa do composto resultante.

Em temperaturas superiores a 70 °C os hidróxidos contidos do RETOTER eram totalmente dissolvidos, formando uma mistura homogênea. Recomenda-se a faixa de temperatura entre 70 - 85 °C para ser a utilizada para a dissolução.

Em temperaturas acima de 85 °C, a perda de ácido clorídrico por evaporação se torna um fator relevante, apesar de o reator possuir um sistema para refluxo dos gases.

A temperatura acaba exercendo um efeito predominante na fase de dissolução do RETOTER.

6.1.4 Estudo da razão RETOTER:HCl

Em uma série de experimentos foi determinada a quantidade mínima de ácido necessário para dissolver 50 g de RETOTER pasta (base úmida). Fez-se esta determinação por meio da adição do concentrado a quantidades diferentes do ácido clorídrico, digerindo a mistura por 1 hora, a 85 °C.

Na Tabela 9 apresentam-se os resultados, verificando-se que a razão RETOTER: HCl concentrado (1:1) (m / v) produz uma dissolução com rendimento acima de 97 %. Evitou-se a diluição da solução para as etapas seguintes de separação, recuperação do chumbo por troca iônica.

As razões superiores também forneceram resultados no rendimento acima de 97 %, mas foram evitadas, pois aumentavam a acidez livre para a etapa de troca iônica, necessitando de maiores correções na solução de percolação. Este fato definiu a escolha pela razão RETOTER:HCl (1:1), evitando-se as outras razões.

Tabela 7- Efeito do tempo de digestão na dissolução do RETOTER

Exp.	min (*)	Insolúveis (g)	% Dissolução
1	15	2,74	94,5
2	30	2,22	95,7
3	40	3,08	93,9
4	50	2,54	94,9
5	60	2,85	94,3

(*) tempo de adição=15 min; Massa inicial = 50,00 g RETOTER pasta;
temp. dissolução = 85 °C.; Agitação = 400 rpm, razão (RETOTER / HCl) 1:1 (m/v).

Tabela 8- Efeito da temperatura na dissolução do RETOTER

Exp.	°C	Insolúveis (g)	% Dissolução
1	85	1,86	96,3
2	70	2,57	94,9
3	55	2,24	95,5
4	40	3,93	92,1
5	25	3,75	92,5

Massa inicial= 50,00 g RETOTER pasta, tempo dissolução =60 min.

Agitação= 400 rpm, razão (RETOTER:HCl) 1:1 (m/v)

Tabela 9- Efeito da razão RETOTER:HCl conc. na dissolução do RETOTER

Exp.	RETOTER :HCl	Insolúveis (g)	% Dissolução
1	1:1	1,01	98,0
2	1:2	0,79	98,4
3	1:3	0,99	98,0
4	1:4	1,18	97,6
5	1:5	0,88	98,2

Massa inicial= 50,00 g RETOTER pasta; temp.dissolução= 85 °C;

tempo dissolução= 60 min; agitação=400 rpm,

6.1.5 Rendimento de dissolução

O rendimento de dissolução foi estabelecido em 98,0 +/- 0,3 %, e tempo de filtração da solução de 20 minutos.

A solubilização do chumbo determinou-se pela diferença entre a massa inicial para dissolução e a massa solúvel no filtrado da dissolução do RETOTER. Uma quantidade correspondente a 21,5 % do chumbo inicial, ficou associada ao resíduo, concluindo-se que o rendimento da dissolução para o chumbo atingiu 78,5 %. Este rendimento, deve ser analisado como o mais adequado, pois a quantidade presente de chumbo é relativamente pequena, e evitou-se uma redissolução do resíduo, devido a condições adversas como radioatividade do material.

6.2 Estudo do Sistema Resina-Cloreto-Metal

6.2.1 Chumbo

O íon chumbo ao ser dissolvido pelo ácido clorídrico forma um complexo, o íon $PbCl_3^-$, em concentrações de HCl acima de $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ (KRAUS, et al. , 1956; YATSIMIRSKII, et al., 1960). Ao percolar este numa coluna contendo resina aniônica – forma cloreto, a troca dos íons realizar-se-á até o equilíbrio ser atingido. Este processo conhecido como sorção e desorção é realizado em cinco etapas (ABRÃO, 1972):

- 1- Transporte dos íons através da solução para a superfície da resina (difusão de partícula ou filme ou difusão externa);
- 2- Difusão dos íons através da resina para os pontos de troca, sítios ativos ou grupos funcionais (transferência de massa);
- 3- A reação química entre os íons na posição dos pontos de troca dentro da resina;

4- A difusão dos íons trocados dentro da resina até a superfície , reverso da etapa 2;

5- O transporte do íon da superfície da resina até o interior da solução reverso da etapa 1.

6.2.1.1 Separação e retenção

A capacidade para retenção de chumbo na resina aniônica indica que a principal espécie de chumbo é a forma aniônica, PbCl_3^- . Para o carregamento do chumbo, a retenção na forma aniônica tem enorme importância. O complexo pode ser usado para a retenção de baixos níveis do íon Pb^{2+} .

6.2.1.1.1 Efeito da acidez livre

A acidez livre ou íons H^+ livres por estarem diretamente associados ao íon cloreto dissociado, favorecem a formação do complexo PbCl_3^- .

Os experimentos das curvas de quebra são apresentados nas Tabela 10 e Figura 24, e fornecem a influência da variável acidez livre na retenção de chumbo.

Os resultados apresentados recomendam um carregamento na faixa de $0,5 - 3,0 \text{ Mol.L}^{-1}$. A faixa de trabalho recomendada é $1,75 - 2,0 \text{ Mol. L}^{-1}$. Em molaridades menores do que $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, o chumbo não é retido pela não formação do complexo aniônico, PbCl_3^- , continuando como composto catiônico, não retido à resina aniônica. Em altas concentrações de HCl , acima de $3,0 \text{ Mol.L}^{-1}$, o composto aniônico de chumbo acaba diminuindo sua retenção na resina pela competição com o íon cloreto, facilmente verificado pelo aumento da inclinação da curva de breakthrough, o que ocasiona a total perda do íon em estudo.

6.2.1.1.2 Efeito do fluxo de solução

O fluxo de uma solução por uma coluna está diretamente relacionado à cinética da reação química, delimitando a faixa experimental para valores menores que $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

A influência do fluxo na retenção do chumbo foi obtida após vários experimentos na faixa de $0,3 - 2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, vazão de $0,5 - 3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, mantendo-se a acidez livre em $1,75 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nas Tabela 11 e Figura 25 são apresentadas as curvas de quebra.

Em fluxos inferiores a $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ o chumbo tende a reversibilidade diminuindo sua retenção na resina, Eq. 11. Para fluxos acima de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ o chumbo não é adsorvido pela baixa atração eletrostática exercida pela resina, ou seja, cinética de retenção não é alcançada.

Recomenda-se um fluxo de solução de percolação entre $0,3 - 2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Resultados obtidos da curva de breakthrough. A operação pode ser efetuada em $0,3$ ou $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, pois o volume de breakthrough (V_b) é semelhante para ambos, e a escolha recai sobre o fluxo maior, permitindo diminuir o tempo do processo em cerca de $1/3$, permitindo uma evidente melhora na relação custo/benefício do processo.

Tabela 10 - Efeito da acidez livre na retenção do chumbo

Volume efluente (mL)	3,00 Mol.L ⁻¹		1,75 Mol.L ⁻¹		0,50 Mol.L ⁻¹	
	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co
0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
10	15	0,1	8	0,1	5	0,0
20	75	0,5	60	0,4	46	0,3
30	80	0,6	84	0,6	89	0,6
40	90	0,6	110	0,8	139	1,0
50	104	0,7	112	0,8	118	0,8
60	110	0,8	122	0,8	130	0,9
70	145	1,0	130	0,9	134	0,9
80	130	0,9	133	0,9	140	1,0
90	135	1,0	142	1,0	138	1,0
100	115	0,8	138	1,0	142	1,0

Vol. Resin= 7,0 mL; Diam. Col. = 14 mm , fluxo = 2,0 mL.min⁻¹.cm⁻²
 C/C₀ = razão das concentrações efluente e influente

Figura 24- Influência da acidez livre na retenção de chumbo

Tabela 11 - Efeito do fluxo de solução na retenção do chumbo

Volume efluente (mL)	2,0 mL.min ⁻¹ .cm ⁻²		1,0 mL.min ⁻¹ .cm ⁻²		0,3 mL.min ⁻¹ .cm ⁻²	
	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co	mg.L ⁻¹ Pb	C/Co
0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
10	15	0,1	6	0,0	2	0,0
20	75	0,5	65	0,5	50	0,4
30	80	0,6	102	0,7	125	0,9
40	90	0,6	110	0,8	140	1,0
50	104	0,7	123	0,9	153	1,1
60	110	0,8	130	0,9	155	1,1
70	145	1,0	135	1,0	152	1,1
80	130	0,9	140	1,0	150	1,1
90	135	1,0	145	1,0	148	1,0
100	115	0,8	138	1,0	152	1,1

Vol. Resin= 7,0 mL; Diam. Col. = 14 mm , Acidez livre = 1,75 Mol.L⁻¹
 C/C₀ = razão das concentrações efluente e influente

Figura 25- Influência do fluxo na retenção do chumbo

6.2.1.1.3 Lavagem e eluição

A etapa de lavagem para o ciclo cromatográfico cumpre importante função na eliminação dos íons ocluídos e deixa a resina em condição apropriada para receber o eluente, buscando-se efetivamente evitar a eliminação dos íons retidos. Esta, porém, no sistema estabelecido apresentou influências de eliminação do íon ora estudado, PbCl_3^- .

Verificou-se que ácidos diluídos ou mesmo água quebram a estabilidade do complexo PbCl_3^- . Optou-se pela solução de ácido clorídrico $2,0 \text{ Mol.L}^{-1}$, na mesma vazão e acidez livre determinados pelos estudos de separação e retenção, como a mais indicada, possibilitando a retirada dos íons ocluídos e solução residual com um mínimo de arraste e perda do material, além de evitar a contaminação do eluído.

Na presença de ácido clorídrico $1,75 \text{ Mol.L}^{-1}$ ainda foram eliminados 18 % do chumbo nesta etapa. Esta porcentagem pode ser considerada alta, porém, como se trata de teores da ordem de mg.L^{-1} , isto representa uma parcela do íon chumbo Pb^{2+} da reação de equilíbrio.

Evitou-se o uso de reagentes orgânicos pois seriam introduzidas etapas de eliminação destes, ocasionando maior tempo de manipulação, o que está se evitando neste processo. Também, as bases não foram utilizadas pois a reação ácido-base são exortérmicas e influenciariam na estabilidade da resina, iniciando o rompendo das ligações vinil-benzeno da estrutura da resina, que tem limitações de temperatura em torno de 50°C .

Após a operação de carga e separação do chumbo pela formação do complexo retido à resina, passou-se a procurar o eluente adequado para o chumbo.

Eluiu-se facilmente o chumbo retido na resina, cerca de 33,4 % do inicial, com água desmineralizada, aproveitando a ruptura do complexo PbCl_3^- pela diluição do eletrólito, de HCl, formando o íon Pb^{2+} hidratado.

A água desmineralizada, o eluente escolhido, proporciona a diminuição de íons interferentes que poderiam ser incluídos na solução eluente, além de proporcionar custos operacionais menores.

6.2.1.1.4 Tipo de resina

A escolha da resina a ser utilizada num processo não pode ser aleatória, é algo determinado pela condição de formação do íon a ser retido e eliminação dos interferentes. A escolha pela resina aniônica deveu-se a formação do ânion PbCl_3^- , tipo forte, por causa da faixa de acidez utilizada nas soluções estoque e eluente. Faltava determinar se na forma Gel ou macrorreticular definida nesta etapa.

Os experimentos para a determinação da escolha pela resina, aniônica tipo Gel (IRA 458) ou macrorreticular (IRA 900 Cl), foram realizados, a partir dos parâmetros já otimizados das variáveis anteriormente estudadas.

Nas Tabela 12 e 13 são apresentados os resultados das soluções eluídas das colunas aniônicas.

Tabela 12 - Eluído da coluna aniônica – tipo macrorreticular (IRA 900 Cl)

Constituinte	% .10 ⁻³	µg.mL ⁻¹ (*)
Pb	17,0 +/- 0,9	218 +/- 8
Zn	5,0 +/- 0,2	
Cr	4,0 +/- 0,2	
Th	3,0 +/- 0,2	
Mn	3,0 +/- 0,2	
Cl	4.023 +/- 201	
H ₂ O	95.945 +/- 4.797	

Análises efetuadas por EDXRF ; (*) análise por voltametria

Tabela 13 - Eluído da coluna aniônica - tipo Gel (IRA 458)

Constituinte	% .10 ⁻³	µg.mL ⁻¹ (*)
Pb	10,0 +/- 0,5	95 +/- 2
Zn	4,0 +/- 0,2	
Cr	4,0 +/- 0,2	
Th	8,0 +/- 0,4	
Mn	3,0 +/- 0,1	
Cl	4.174,0 +/- 208,7	
H ₂ O	95.798,0 +/- 4.789,9	

Análises efetuadas por EDXRF ; (*) análise por voltametria

Verifica-se que a eluição do chumbo, nestas condições, permite a sua separação de vários elementos, inclusive o ferro, um interferente de difícil separação. Nas Figuras 26 e 27 são mostradas esta eliminação comparando-se com a solução carga - estoque. Há também um alto fator de descontaminação do tório.

Figura 26 – Espectro EDXRF do eluído em Resina Macrorreticular - IRA 900 Cl

Figura 27- Espectro de EDXRF do eluído em Resina Gel - IRA 458

A resina macrorreticular apresentou uma eficiência de 100 % em relação à resina Gel para a retenção do chumbo, pois seus macroporos facilitam a permeação dos íons não retidos, principalmente os catiônicos advindos da matriz, possibilitando a melhor retenção do complexo de chumbo.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados das análises dos efluentes de percolação e lavagem e no eluído para um ciclo completo de separação, retenção e eluição de uma solução de RETOTER nas resinas macroreticular e Gel.

Tabela 14 - Comparação das resinas Macrorreticular e Gel para o chumbo.

Ciclo cromatográfico	Macrorreticular	Gel
-	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
Efluente Percolação	66,5 +/- 1,3	105,0 +/- 1,8
Lavagem	135,2 +/- 3,2	143,2 +/- 4,0
Eluição	200,8 +/- 8,2	85,6 +/- 1,9

Solução de carga = 1000 mL (162,7 mg.L⁻¹ em Pb) ; Lavagem = 250 mL ; Eluição = 250 mL
Vol resina = 100 mL ; técnica: voltametria por HMDE

Na Figura 28 são mostrados os espectros dos eluídos nas colunas macrorreticular e gel. Verifica-se facilmente que na energia 11,5 keV o chumbo eluído em resina macrorreticular é o dobro da resina gel, detalhe A.

Figura 28 - Espectro dos eluídos em resina macrorreticular e gel

6.2.2 Tório e terras raras

O efluente obtido na percolação mais a lavagem da solução de separação do chumbo foram misturados para obtenção de uma solução homogênea para ser utilizada na separação do tório e terras raras. Após correção do seu pH para 2,0, foi percolada em colunas catiônicas para a retenção dos íons Th^{4+} e TR^{3+} (terras raras), fluxo de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, a seguir, as colunas foram lavadas com água desmineralizada até pH 5,0. A eluição de tório e terras raras foi com solução de EDTA $0,005 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ajustado o pH para 3,5, mantendo-se o mesmo fluxo inicial.

Verificou-se que entre 0,5 até 8,0 litros o tório saiu totalmente. Na Figura 29 é mostrado a curva de eluição do Th. A presença de terras raras não foi detectada. Este fato é evidente pois a presença de TR^{3+} já não foi detectada a partir da solução estoque. Isto ocorreu devido à cristalização com íons cloreto na etapa de dissolução. A pequena quantidade presente, na solução estoque, não foi detectada pelas análises efetuadas.

Figura 29- Curva de Eluição do tório

6.3 Cálculo da Secção de Choque de Captura para Nêutrons Térmicos do Chumbo

Uma amostra da solução eluída, proveniente da separação do chumbo pela resina macropore, é encaminhada para análise isotópica nos aparelhos HR – ICPMS e TIMS para quantificar o teor de chumbo-208. O restante do material eluído é evaporado em até 100 vezes o seu volume inicial. Precipita-se depois o chumbo com hidróxido de amônio, filtra-se e seca-se a 110 °C em estufa. O hidróxido formado é guardado em frascos de polipropileno.

A partir da abundância isotópica dos isótopos do Pb natural e do Pb pesado obtidos neste trabalho por espectrometria de massa TIMS e ICPMS, calculou-se a secção de choque de captura para nêutrons térmicos, Eq. 12.

208

$$2.S_{\gamma}^0 = S \left[(s_{\gamma}^0 \cdot \% \text{ isotópica } i)_{\text{TIMS}} + (s_{\gamma}^0 \cdot \% \text{ isotópica } i)_{\text{ICPMS}} \right] \quad (\text{Eq. 12})$$

$i = 204$

A secção de choque para captura de nêutrons térmicos (s_{γ}^0) do chumbo pesado foi obtida utilizando-se o valor da secção de choque dos isótopos ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb em literatura (Mughabhab, 1984).

Nas Tabelas 15 e 16 e Figura 30 são apresentados os resultados de análise isotópica do chumbo natural e do chumbo obtido por este processo e seu espectro por ICPMS, respectivamente. Em anexos são apresentados os resultados completos das análises em espectrometria por TIMS e ICPMS.

Tabela 15 - Razão isotópica do chumbo Natural

	Razão	Isótopo de Pb	% atômica
204/208	0,026718	204	1,40
206/208	0,459924	206	24,10
207/208	0,421756	207	22,10
208/208	1	208	52,40

Tabela 16- Razão Isotópica do chumbo proveniente do RETOTER

	Razão	Isótopo de Pb	% atômica
204/208	0,005	204	0,44
206/208	0,1128	206	9,97
207/208	0,0134	207	1,18
208/208	1	208	88,40

Figura 30 – Espectro dos isótopos de chumbo - Pb pesado (HR-ICPMS)

Na Tabela 17 são apresentados os dados, média das análises com TIMS e HR-ICPMS, referentes à secção de choque de captura para nêutrons térmicos do chumbo, obtido por meio do processo descrito nesta tese, o chumbo pesado (*), comparando-o ao chumbo natural.

Os resultados apresentam um valor correspondente para o Pb pesado, contendo o chumbo radiogênico (^{208}Pb), de 8,5 % quando comparado ao Pb natural. Isto pode ser explicado porque o ^{208}Pb tem uma menor secção de choque de captura entre os isótopos de Pb, e no Pb pesado, sua porcentagem atômica, abundância isotópica, é alta.

Tabela 17- Secção de choque para Pb

Pb Natural			Pb pesado	
Isótopo	% Atômica	S_{γ}^0 (*) mb	% Atômica	S_{γ}^0 (*) mb
204	1,40	661, +/- 70,	0,25	661, +/- 70,
206	24,10	30,6 +/- 0,8	10,09	30,6 +/- 0,8
207	22,10	712, +/- 10,	1,32	712, +/- 10,
208	52,40	0,49 +/- 0,03	88,34	0,49 +/- 0,03
S_{γ}^0 Pb Nat.		174,2 +/- 7,0 mb	S_{γ}^0 Pb pesado	14,6 +/- 0,7 mb

* (Mughabghab, 1984)

(*) O autor desta tese recomenda o termo chumbo pesado ao elemento chumbo que contém, em seu conjunto de isótopos, uma porcentagem maior de 80 % em seu isótopo estável chumbo-208, considerando que este não foi obtido por processos físicos como enriquecimentos isotópicos.

6.4 Extração Seletiva do Chumbo

O processo de extração seletiva consiste na remoção, sob a forma de solução, de uma fração solúvel associada a uma fase sólida permeável e insolúvel. O mecanismo envolve uma dissolução física por meio de reação química, neste caso a do chumbo no RETOTER com hidróxido de sódio.

Ao serem estudadas as variáveis: concentração de solução alcalina, agitação, temperatura e tempo de extração constatou-se que foi extraído uma quantidade mínima de chumbo do composto, Tabelas 18 a 20.

Uma possível explicação é que a difusão do íon hidroxila pela pasta úmida, para possibilitar a formação do complexo solúvel de tetrahidroxiplumbito, não atingia camadas inferiores da pasta, somente as superficiais, impossibilitando a formação do complexo, mesmo para valores de concentração de NaOH 3,0 Mol.L⁻¹.

Estabeleceu-se que a extração seletiva seria evitada passando a priorizar o processo por dissolução clorídrica, pois este permitiria estudos tanto do chumbo quanto dos outros elementos, como o tório e a terras raras.

Tabela 18- Efeito de NaOH na extração do Pb

NaOH Mol.L ⁻¹	mg Pb	% Pb Extraído
0,5	0,7+/-0,1	0,2
1,0	1,5+/-0,1	0,4
1,5	1,9+/-0,1	0,5
2,0	2,6+/-0,1	0,7
2,5	3,3+/-0,2	0,9
3,0	3,7+/-0,2	1,0

Massa Retoter = 250,00 g; volume de NaOH = 500 mL; tempo extração = 30 min; agitação = 400 rpm; temperatura de extração = 70 °C

Tabela 19- Efeito Temperatura na extração do Pb

°C	mg Pb	% Pb Extraído
25	0,9+/-0,1	0,3
35	2,2+/-0,1	0,6
45	2,8+/-0,1	0,8
55	3,3+/-0,2	0,9
70	4,4+/-0,2	1,2

Massa Retoter = 250,00 g; volume de NaOH = 500 mL; tempo extração = 30 min; agitação = 400 rpm; NaOH = 3,0 Mol.L⁻¹

Tabela 20 - Efeito tempo de extração

minutos	mg Pb	% Pb Extraído
30	0,7+/-0,1	0,2
40	2,2+/-0,1	0,6
50	3,3+/-0,2	0,9
60	4,4+/-0,2	1,2

Massa Retoter = 250,00 g; volume de NaOH = 500 mL; NaOH = 3,0 Mol.L⁻¹;
agitação = 400 rpm; temperatura de extração = 70 °C

7 UNIDADE DE PROCESSAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE ^{208}Pb

Os estudos obtidos neste trabalho permitiram elaborar o fluxograma conceitual para uma unidade de processamento para recuperação do ^{208}Pb . Mostra-se na Figura 31 as principais operações unitárias, dissolução e filtração do RETOTER, sorção, lavagem e eluição do chumbo em colunas de troca aniônica.

Recomenda-se que os parâmetros a serem utilizados para a unidade industrial devem ser obtidos em uma unidade piloto.

Este processo químico não deve apresentar grande variação ao ser transposto para unidade maiores, pois os estudos iniciados nesta tese mostram que não haverá condições críticas, desde que se mantenham os devidos cuidados relativos a qualquer processo químico e de proteção radiológica.

Figura 31- Fluxograma de obtenção de ^{208}Pb

Partindo-se do fluxograma conceitual, foi construída uma unidade de bancada para recuperação de ^{208}Pb . O reator de dissolução do RETOTER e as colunas cromatográficas são mostrados nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Reator de dissolução

Figura 33 – Colunas Cromatográficas

Esta unidade de bancada em acrílico, volume de resina IRA 900 Cl de 1000 mL e diâmetro interno de 4,2 cm, permite separar e recuperar 1,0 Mol de chumbo-208 por batelada.

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida a tecnologia para separação e recuperação do chumbo-208, de um resíduo proveniente de unidade piloto de purificação de tório, o RETOTER.

Nos estudos realizados foram estabelecidas as condições para a separação e recuperação dos valores no RETOTER, o chumbo contendo ^{208}Pb . Inicia-se pela dissolução do RETOTER com ácido clorídrico obtendo-se a melhor dissolução nos seguintes parâmetros: adição de RETOTER sobre ácido, razão RETOTER:HCl (1:1) (m/v), temperatura de digestão 85 °C, tempo de dissolução 60 minutos e agitação em 400 rpm.

A seguir, foram estabelecidos os principais parâmetros para o ciclo cromatográfico sendo escolhida a resina: aniônica para a retenção do chumbo, em seguida a catiônica para a retenção de tório e terras raras.

O processo estabelecido nesta seqüência de resinas, aniônica e posteriormente catiônica foi importante, pois evitou operações de ajustes da concentração de acidez necessárias para a retenção do tório na coluna catiônica, o que é evitado na retenção do chumbo na coluna aniônica.

A escolha pela resina macrorreticular aniônica IRA 900 Cl, para a retenção do chumbo, estabeleceu um incremento considerável no rendimento, nas condições pré-estabelecidas de acidez livre de solução de carga em 1,75 mol.L⁻¹ e fluxo de solução de carga, lavagem e eluição em 1,0 mL.min⁻¹.cm⁻².

O rendimento global de recuperação para o chumbo foi de 33,4 %, em razão de se estabelecer uma estratégia para trabalhar com um determinado meio, no caso o ácido clorídrico, sem retirar a matriz, o tório, para estudar as dificuldades existentes do processo, e por se tratar de um material com baixa concentração do chumbo no resíduo.

A formação do íon complexo cloro-chumbo aniônico, o íon PbCl_3^- , foi definitivo para a sua retenção e separação dos íons interferentes, utilizando-se da coluna aniônica.

O processo para extração seletiva, com solução alcalina, do chumbo deve ser melhor avaliado, devido aos resultados existentes necessitarem de estudos mais aprofundados, pois os resultados indicaram baixa reprodutibilidade.

As informações obtidas pelas análises isotópicas do chumbo, ora denominado como chumbo pesado, determinou uma razão isotópica diferente daquela do chumbo natural, sendo o seu enriquecimento em ^{208}Pb por meio de decaimento do ^{232}Th , estabelecendo uma abundância isotópica, porcentagem atômica, em 88,34 % de ^{208}Pb .

A partir dos resultados obtidos de abundância isotópica foi calculada a secção de choque para captura de nêutrons térmicos do chumbo pesado, obtendo-se $\sigma_{\gamma}^0 = 14,6 \pm 0,7$ mb. Este resultado bem inferior ao do chumbo natural possibilita seu uso no campo de estudos nucleares, especialmente naqueles que necessitem de um elemento que possua a propriedade nuclear de minimizar a captura de nêutrons térmicos e simultaneamente blinde a radiação gama.

Estabeleceu-se um fluxograma conceitual e construída uma unidade de bancada para estudos preliminares da separação e recuperação do chumbo-208.

Este processo pode contribuir para solucionar o passivo proveniente da unidade piloto de purificação de nitrato de tório do IPEN-CNEN/SP, além de indicar possíveis valores comerciais “escondidos” em resíduos nucleares considerados erroneamente de baixo potencial comercial.

TRABALHOS FUTUROS

O processo estudado estabeleceu parâmetros em condições favoráveis, podendo ser estabelecidas novas rotas, como a retirada da matriz, o tório e terras raras, inicialmente por meio da extração por solventes, aproveitando estudos já realizados, de maneira a proporcionar uma concentração mais baixa dos interferentes.

Buscar melhorias no rendimento do processo para recuperação do chumbo pesado, estudando a retirada da matriz, utilizando-se a técnica de extração por solventes, ou mesmo troca iônica.

Estabelecer parâmetros operacionais de separação e recuperação do tório e terras raras.

Estabelecer parcerias nas áreas de física nuclear para iniciar estudos de aplicações para o chumbo pesado.

Estudar a purificação do chumbo-208 obtido por este processo, utilizando-se de processos eletroquímicos.

ANEXO A - RESULTADOS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA - ICPMS

Os resultados para a razão isotópica (r), do chumbo natural e chumbo proveniente do RETOTER, foram obtidos no espectrômetro de massa (ICPMS) do IPEN-CNEN/SP.

Os resultados de % atômica para cada isótopo de chumbo (Pb_i) são obtidos pela equação:

$$\% \text{ Atômica } Pb_i = \frac{r(Pb_i / Pb_{208})}{\sum_{i=204}^{208} r(Pb_i / Pb_{208})} * 100$$

Pb natural			
	Razao	isotopo	%atomica
204/208	0,026718	204	1,40
206/208	0,459924	206	24,10
207/208	0,421756	207	22,10
208/208	1	208	52,40

Pb medido			
	Razao	isotopo	%atomica
204/208	0,005	204	0,44
206/208	0,1128	206	9,97
207/208	0,0134	207	1,18
208/208	1	208	88,40

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\In_10ppb.dat				printed : 09/05/03 17:38:29		
Acquisition Parameters						
Data File :	C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\In_10ppb.dat					
Analysis Date :	Fri, 05-Sep-2003 16:18:26					
Sample Name :						
Tune Parameters :	C:\element\user\mauricio\idscl2003.tpf					
Method File :	C:\element\user\mauricio\idscln_controle.met					
Runs/Passes (Meas.) :	10 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0					
Res. Switch Delay [s] :	2					
Wash time [min] :	0.0					
Take-up Time [min] :	0.0					
Deadtime [ns] :	25					
Evaluation Parameters						
Standard File :						
Int. Standard File :						
Blank File :						
Runs/Passes (Eval.) :	10 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0					
Quantification Type :	Intensities					
Calibration File :						
Response File :						
Dilution Factor :						
Sample Amount :						
Spike Amount :						
Final Volume :						
Int. Std. active :	No					
IS before BS :	Yes					
Isotope	Error	Intensity AVG [cps]	Ratio AVG	Ratio RSD [%]	Intensity RSD [%]	Intensity B cor AVG [cps]
In115(LR)	-	870723.0			1.44	870723.0

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_ExpS5_1.dat printed : 09/05/03 17:36:02

Acquisition Parameters

Data File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_ExpS5_1.dat
Analysis Date : Fri, 05-Sep-2003 16:43:39
Sample Name :
Tune Parameters : C:\element\user\mauricio\data\2\03.lpf
Method File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903.met
Runs/Passes (Meas.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
Res. Switch Delay [s] : .2
Wash time [min] : 0.0
Take-up Time [s] : 10.0
Deadtime [ns] : 25

Evaluation Parameters

Standard File :
Int. Standard File :
Blank File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\BrancoGeral_Exp5_1.dat
Runs/Passes (Eval.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
Quantification Type : Intensities
Calibration File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_050903.cal
Response File :
Dilution Factor :
Sample Amount :
Spike Amount :
Final Volume :
Int. Std. active : No
IS before BS : Yes

Isotope	Intensity	B corr	RSD	Concentration	AVG	Concentration	STD
			(%)				
Pb202(LR)			24.65				
Pb204(LR)			21.09				
Pb206(LR)			2.09				
Pb207(LR)			3.75				
Pb208(LR)			1.63				
Hg200(LR)			23.01				
Pb202/Pb208(LR)							
Pb204/Pb208(LR)							
Pb206/Pb208(LR)							
Pb207/Pb208(LR)							
Pb208/Pb208(LR)							

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_ExpS5_1.dat printed : 09/05/03 17:36:02

Acquisition Parameters

Data File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_ExpS5_1.dat
 Analysis Date : Fri, 05-Sep-2003 16:43:39
 Sample Name :
 Tune Parameters : C:\element\user\mauricio\desc\2003.tpf
 Method File : C:\element\user\mauricio\desc\PbRetoter_050903.met
 Runs/Passes (Meas.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Res. Switch Delay [s] : 2
 Washtime [min] : 0.0
 Take-up Time [s] : 10.0
 Deadtime [ns] : 25

Evaluation Parameters

Standard File :
 Int. Standard File :
 Blank File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\BrancoGeral_Exp5_1.dat
 Runs/Passes (Eval.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Quantification Type : Intensities
 Calibration File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_050903.cal
 Response File :
 Dilution Factor :
 Sample Amount :
 Spike Amount :
 Final Volume :
 Int. Std. active : No
 JS before BS : Yes

Isotope	Error	Intensity AVG [cps]	Ratio AVG	Ratio RSD [%]	Intensity RSD [%]	Intensity B cor AVG [cps]
²¹⁰ Pb202(LR)	-	2066.1			8.57	718.6
²¹⁰ Pb204(LR)	-	1360.5			9.11	595.6
²¹⁰ Pb206(LR)	-	154709.3			2.02	149220.1
²¹⁰ Pb207(LR)	-	22426.8			2.97	17744.2
²¹⁰ Pb208(LR)	-	1334933.2			1.62	1322605.7
²¹⁰ Pg200(LR)	-	1609.9			8.48	593.6
²¹⁰ Pb202/Pb208(LR)	-		0.0005	24.17		
²¹⁰ Pb204/Pb208(LR)	-		0.0005	21.21		
²¹⁰ Pb206/Pb208(LR)	-		0.1128	1.17		
²¹⁰ Pb207/Pb208(LR)	-		0.0134	3.21		
²¹⁰ Pb208/Pb208(LR)	-		1.0000	0.00		

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\BrancoGera_Exp5_1.dat printed : 09/05/03 17:36:16

Acquisition Parameters

Data File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\BrancoGera_Exp5_1.dat
 Analysis Date : Fri, 05-Sep-2003 16:43:39
 Sample Name :
 Tune Parameters : C:\element\user\mauricio\desc\2003.tpf
 Method File : C:\element\user\mauricio\desc\PbRetoter_050903.met
 Runs/Passes (Meas.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Res. Switch Delay [s] : 2
 Wastime [min] : 0.0
 Take-up Time [s] : 10.0
 Deadtime [ns] : 25

Evaluation Parameters

Standard File :
 Int. Standard File :
 Blank File :
 Runs/Passes (Eval.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Quantification Type : Intensities
 Calibration File :
 Response File :
 Dilution Factor :
 Sample Amount :
 Spike Amount :
 Final Volume :
 Int. Std. active : No
 IS before BS : Yes

Isotope	Error	Intensity AVG [cps]	Ratio AVG	Ratio RSD [%]	Intensity RSD [%]	Intensity B cor AVG [cps]
Pb202(LR)	-	1347.5			9.43	1347.5
Pb204(LR)	-	589.1			12.84	288.0
Pb206(LR)	-	5489.1			4.76	5489.1
Pb207(LR)	-	4682.6			4.69	4682.6
Pb208(LR)	-	12327.6			3.07	12327.6
Hg200(LR)	-	1016.3			10.74	1016.3

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\Pb_10ppb.dat

printed : 09/05/03 17:38:56

Acquisition Parameters

Data File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\Pb_10ppb.dat
 Analysis Date : Fri, 05-Sep-2003 16:28:53
 Sample Name :
 Tune Parameters : C:\element\user\mauricio\desc\2003.tpf
 Method File : C:\element\user\mauricio\desc\PbRetoter_050903.met
 Runs/Passes (Meas.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Res. Switch Delay [s] : 2
 Washtime [min] : 0.0
 Take-up Time [min] : 0.0
 Deadtime [ns] : 25

Evaluation Parameters

Standard File : C:\element\user\mauricio\desc\Pb10ppb.std
 Int. Standard File :
 Blank File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\HNO3_2%.dat
 Runs/Passes (Eval.) : 50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
 Quantification Type : Calib. (EXT CALIB)
 Calibration File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_050903.cal
 Response File :
 Dilution Factor :
 Sample Amount :
 Spike Amount :
 Final Volume :
 Int. Std. active : No
 IS before BS : Yes

Isotope	Intensity B cor RSD [%]	Concentration AVG	Concentration STD
Pb202(LR)	4.24		
Pb204(LR)	1.89		
Pb206(LR)	0.80		
Pb207(LR)	0.99		
Pb208(LR)	0.91		
Hg200(LR)	4.83		
Pb202/Pb208(LR)			
Pb204/Pb208(LR)			
Pb206/Pb208(LR)			
Pb207/Pb208(LR)			
Pb208/Pb208(LR)			

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\Pb_10ppb.dat printed : 09/05/03 17:38:55

Acquisition Parameters						
Data File :	C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\Pb_10ppb.dat					
Analysis Date :	Fri, 05-Sep-2003 16:28:53					
Sample Name :						
Tune Parameters :	C:\element\user\mauricio\desc\2003.tpf					
Method File :	C:\element\user\mauricio\desc\PbRetoter_050903.met					
Runs/Passes (Meas.) :	50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0					
Res. Switch Delay [s] :	2					
Wash time [min] :	0.0					
Take-up Time [min] :	0.0					
Deadtime [ns] :	25					
Evaluation Parameters						
Standard File :	C:\element\user\mauricio\desc\Pb10ppb.std					
Int. Standard File :						
Blank File :	C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\HNO3_2%.dat					
Runs/Passes (Eval.) :	50 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0					
Quantification Type :	Calib. (EXT CALIB)					
Calibration File :	C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\PbRetoter_050903.cal					
Response File :						
Dilution Factor :						
Sample Amount :						
Spike Amount :						
Final Volume :						
Int. Std. active :	No					
IS before BS :	Yes					
Isotope	Error	Intensity AVG [cps]	Ratio AVG	Ratio RSD [%]	Intensity RSD [%]	Intensity B cor AVG [cps]
Pb202(LR)	-	11998.5			3.67	10378.1
Pb204(LR)	-	59706.3			1.76	56961.3
Pb206(LR)	-	1068723.2			0.80	1068598.6
Pb207(LR)	-	896917.4			0.99	896801.2
Pb208(LR)	-	2219985.9			0.91	2219731.0
Hg200(LR)	-	9247.2			4.19	8026.9
Pb202/Pb208(LR)	-		0.0000	not def.		
Pb204/Pb208(LR)	-		0.0000	not def.		
Pb206/Pb208(LR)	-		0.0000	not def.		
Pb207/Pb208(LR)	-		0.0000	not def.		
Pb208/Pb208(LR)	-		0.0000	not def.		


```

C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\In_10ppb.dat      printed : 09/05/03 17:38:29

Acquisition Parameters

Data File : C:\element\user\mauricio\data\PbRetoter_050903\In_10ppb.dat
Analysis Date : Fri, 05-Sep-2003 16:18:26
Sample Name :
Tune Parameters : C:\element\user\mauricio\desc\2003.tpf
Method File : C:\element\user\mauricio\desc\In_controle.met
Runs/Passes (Meas.) : 10 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
Res. Switch Delay [s] : 2
Wash time [min] : 0.0
Take-up Time [min] : 0.0
Deadtime [ns] : 25

Evaluation Parameters

Standard File :
Int. Standard File :
Blank File :
Runs/Passes (Eval.) : 10 * 2 + 0 * 0 + 0 * 0
Quantification Type : Intensities
Calibration File :
Response File :
Dilution Factor :
Sample Amount :
Spike Amount :
Final Volume :
Int. Std. active : No
IS before BS : Yes

Isotope      Intensity B cor RSD      Concentration AVG      Concentration STD
            [%]
In115(LR)      1.44

```

ANEXO B – RESULTADOS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA - TIMS

Os resultados para a razão isotópica (r), do chumbo natural e chumbo proveniente do RETOTER, foram obtidos no espectrômetro de massa (TIMS) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Os resultados de % atômica para cada isótopo de chumbo (Pb_i) são obtidos pela equação:

$$\% \text{ Atômica Pb } i = \frac{r(Pb_i / Pb_{206})}{\sum_{i=204}^{208} r(Pb_i / Pb_{206})} * 100$$

Pb RETOTER

	Razão	Isótopo	% Atômica
204/206	0,005827	204	0,05947
206/206	1,000000	206	10,206
207/206	0,14319	207	1,4614
208/206	8,6489	208	88,273

```

Mass : 206      EVAP-Fil. [mA]: 1289      IONI-Fil. [mA]: 0

Yield Value [Cps/V]: 4.34921E+07  FAR 5 [V]: .0036  ICn [Cps]: 158468
% : 69.59
Rel. STD.DEV [%]: .51

*** SIMULTANEOUS ION COUNTING / FARADAY COL 1 ***

DATE: 12 Aug 2003      TIME: 13:06:46
IDENT: SENEDY-AMOST.1
ANALYSIS: STATIC      COMMENT: 0
EXPERIMENT: 17      TITLE: IC(204)-FAR(205,206,207)
NO. OF BLOCKS: 10      SCANS: 20
IONIZATION MODE: POS. IONS      USER PROG: BRAZIL

*****
** Block 1 **      Elapsed Time:00/01/03
*****

Source Vacuum [mbar]: 1.7E-07

Peakcenter : Mass 206      HV-DAC: 532

ICn-Yield [Cps/V] : 4.349E+07

Peak#  Cur#  Mass  Intensity  TEMP [°C]  EVAP [mA]  IONI [mA]
1      3      206.0  .01636 [V]  1149      1345      0
2      ICn  204.0  4566 [Cps]
3      4      205.0  .01431 [V]
4      2      207.0  .00248 [V]
5      6      203.0  -.00001 [V]

Elapsed Time:00/04/19

RED 1.5 = Block 1

Ratio  Mean(c)  Std.Dev  Rel.Dev[%]  Gain Ratio  Factor  Outlier
-----
206/c204 S 156.0942670 0.703303934 0.451 0.000000 1.000000000 1
205/ 205 S 1.144820846 0.000801864 0.070 1.025144 1.000000000 0

```

*to make 204L de amastio 1
adicionados 10 uL de
spike 205*

Release 4.8.2 of 15 May 1998 DATE: 12 Aug 2003 PAGE 28690

206/ 207 S 6.56655913 0.016484899 0.251 1.007160 1.000000000 1
203/ 205 S -.000217895 0.000632208 ERR -290.143490315

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
206/s204	156.0942670	0.703303934	0.451	0.3226979764	0.207	19
206/205	1.144820945	0.000801864	0.070	0.0003586046	0.031	20
206/207	6.56655913	0.016484899	0.251	0.0075637906	0.115	19
203/205	-.000217895	0.000632208	ERR	-99.9999		

** Block 2 ** Elapsed Time:00/05/18

Source Vacuum [mbar]: 1.7E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 532

ICM-Yield [Cps/V] : 4.349E+07

Peak#	Cup#	Mass	Intensity	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	3	206.0	.02000 [V]	1214	1480	0
2	ICM	204.0	7825 [Cps]			
3	4	205.0	.02452 [V]			
4	2	207.0	.00427 [V]			
5	6	203.0	-.00003 [V]			

Elapsed Time:00/08/33

RED 1.5 * Block 2

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/c204 S	155.9513699	0.510701760	0.327	0.000000	1.000000000	1
206/ 205 S	1.144909671	0.000831032	0.073	1.025144	1.000000000	0
206/ 207 S	6.558842260	0.019759215	0.301	1.007160	1.000000000	0
203/ 205 S	-.000196756	0.000639519	ERR	-325.031615947		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
206/s204	156.0228180	0.510541137	0.391	0.1960857017	0.127	38
206/205	1.144865259	0.000807295	0.071	0.0002552892	0.022	40
206/207	6.563749066	0.016672130	0.284	0.0059796673	0.091	39
203/205	-.000207325	0.000627760	ERR	-99.9999		

Release 4.6.2 of 15 May 1998 DATE: 12 Aug 2003

PAGE 26591

** Block 3 **

Elapsed Time:00/09/32

Source Vacuum [mbar]: 1.7E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 532

IDe-Yield [Cps/V] : 4.349E+07

Peak#	Cup#	Mass	Intensity	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	3	206.0	.02792 [V]	1214	1480	0
2	ICM	204.0	7795 [Cps]			
3	4	205.0	.02439 [V]			
4	2	207.0	.00426 [V]			
5	6	203.0	-.00001 [V]			

Elapsed Time:00/12/48

RED 1.5 * Block 3

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/204 S	155.6709029	0.294487730	0.189	0.000000	1.000000000	3
206/ 205 S	1.144218102	0.000641240	0.056	1.025144	1.000000000	1
206/ 207 S	6.565341852	0.021620043	0.329	1.007160	1.000000000	0
203/ 205 S	0.000451202	0.000372956	82.66	0.999221	1.000000000	2

SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
206/204	155.9054796	0.555096665	0.356	0.1496984381	0.096	55
206/205	1.144649540	0.000811732	0.071	0.0002113570	0.018	59
206/207	6.564280008	0.019550330	0.298	0.0050904723	0.078	59
203/205	0.000012184	0.000637023	ERR 999.9999			

204/206 e 207/206 são
~~206/205~~ - ~~206/205~~ e ~~207/206~~
 ou de m de (m de 206)

OK

206/205 = 1.1446

** Block 4 **

Elapsed Time:00/13/47

Source Vacuum [mbar]: 1.7E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 546

ERROR loading defined user program

1 mL = 15
 1 mL = 10⁻³

10 mL₂₀₅ = (147 pg)

20 µL de pna₁₀ = 0.0209
 10 µL de spike

pna₁₀ → ENRIQUECIDA em 208

20 µL ⇒ 168,3 pg
 168,3 × 10⁻¹² g.

conc = $\frac{168,3 \times 10^{-12}}{20 \times 10^{-3}} = 8,4 \times 10^{-9}$

conc_{psfale} = $[8,4 \times 10^{-9} / 0.10246] = 82,3 \text{ PPF}$

Release 4.8.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28692

*** SIMULTANEOUS DATA ACQUISITION FARADAY COL 5 ***

DATE: 12 Aug 2003 TIME: 14:57:04
 IDENT: SENEDA-BRANCO
 ANALYSIS: STATIC COMMENT: 0
 EXPERIMENT: 8 TITLE: PB STATIC FAR 205
 NO. OF BLOCKS: 5 SCANS: 20
 IONIZATION MODE: POS. IONS USER PROG: BRAZIL

** Block 1 ** Elapsed Time:00/01/05

Source Vacuum [mbar]: 1.9E-07

Peakcenter : Mass 205 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	4	206.0	.00084	1278	1508	0
2	3	207.0	.00070			
3	2	208.0	.00169			
4	5	205.0	.01210			
5	6	204.0	.00007			
6	7	203.0	-.00001			

Elapsed Time:00/04/19

RED 1.5 * Block 1

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/ 204 S	16.70698350	3.009318400	16.09	1.000780	1.000000000	1
206/ 207 S	1.186585113	0.031497479	2.654	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.485490926	0.010217344	2.105	0.982457	1.000000000	0
206/ 205 S	0.068551200	0.001097612	1.601	0.993067	1.000000000	1
203/ 205 S	0.000505507	0.001020203	201.8	0.999322	1.000000000	0

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
206/204	16.70698350	3.009318400	16.09	1.3807699785	7.381	19
206/207	1.186585113	0.031497479	2.654	0.0140861010	1.187	20
206/208	0.485490926	0.010217344	2.105	0.0045693351	0.941	20
206/205	0.068551200	0.001097612	1.601	0.0005036188	0.735	19
203/205	0.000505507	0.001020203	201.8	0.0004562486	90.26	20

** Block 2 ** Elapsed Time:00/05/24

Source Vacuum [mbar]: 2.1E-07

Release 4.0.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 20693

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 532

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	4	206.0	.00076	1279	1508	0
2	3	207.0	.00064			
3	2	208.0	.00155			
4	5	205.0	.01105			
5	6	204.0	.00004			
6	7	203.0	.00001			

Elapsed Time:00/08/39

RED 1.5 * Block 2

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/ 204 S	23.93363407	8.869956570	37.06	1.000780	1.000000000	2
206/ 207 S	1.202298378	0.020506150	1.706	0.975473	1.000000000	1
206/ 208 S	0.486713603	0.008328103	1.711	0.982457	1.000000000	1
206/ 205 S	0.068443272	0.001329067	1.942	0.993067	1.000000000	0
203/ 205 S	0.001083145	0.001132511	104.6	0.999322	1.000000000	0

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
206/204	21.32030879	6.978523617	32.73	2.2945244309	10.76	37
206/207	1.194441744	0.027542366	2.306	0.0088206163	0.738	39
206/208	0.486102265	0.009243056	1.901	0.0029601470	0.609	39
206/205	0.068497236	0.001207009	1.762	0.0003855822	0.564	39
203/205	0.000794326	0.001103388	138.9	0.0003489220	43.93	40

** Block 3 **

Elapsed Time:00/09/44

Source Vacuum [mbar]: 2.1E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	4	206.0	.00070	1281	1508	0
2	3	207.0	.00056			
3	2	208.0	.00141			
4	5	205.0	.00997			
5	6	204.0	.00005			
6	7	203.0	.00002			

Release 4.8.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28694

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/ 204 S	18.00578329	4.657733555	25.87	1.000780	1.000000000	2
206/ 207 S	1.198277616	0.029322966	2.447	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.486123179	0.007907763	1.627	0.982457	1.000000000	0
206/ 205 S	0.067905693	0.001088408	1.603	0.993067	1.000000000	0
203/ 205 S	0.000344040	0.000688206	258.2	0.999322	1.000000000	0

C1 → confond de
205

PA → FARADY

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
206/204	20.21546695	6.453936071	31.93	1.7404971246	8.610	55
206/207	1.198720368	0.027970935	2.339	0.0072830111	0.609	59
206/208	0.486109236	0.006744093	1.799	0.0022767678	0.468	59
206/205	0.068300055	0.001192466	1.746	0.0003104917	0.455	59
203/205	0.000644231	0.001051019	163.1	0.0002713721	42.12	60

$0.05225 \pm 20\%$ (C)
 $206/204 = 0.04947 \pm 9.6\%$
 $207/205 = 0.836 \pm 1\%$
 $208/206 = 2.057 \pm 1\%$

ERROR loading defined user program

in l de Bruno

$$206/205 = 0.068388$$

confid

$$\text{SPRKE 205: } 73.01 \times 10^{-12} \text{ g}$$

$$\Rightarrow 206 = 5.020 \times 10^{-12} \text{ g}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Pb}_{\text{total}} = 20.8 \times 10^{-12} \text{ g/g} \\ \text{"} = 20.8 \text{ pg/g} \end{array}}$$

Release 4.8.2 of 15 May 1996

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28695

*** SIMULTANEOUS DATA ACQUISITION FARADAY COL 5 ***

DATE: 12 Aug 2003 TIME: 15:16:23
 IDENT: SEVEDA-AMOST.1
 ANALYSIS: STATIC COMMENT: 0
 EXPERIMENT: 7 TITLE: PS STATIC FAR 208
 NO. OF BLOCKS: 10 SCANS: 20
 IONIZATION MODE: POS. IONS USER PROG: BRAZIL

** Block 1 ** Elapsed Time:00/01/05

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 208 HV-DAC: 525

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	1.31715	1226	1411	0
2	3	207.0	.02186			
3	4	206.0	.15264			
4	5	205.0	.00002			
5	6	204.0	.00090			

Elapsed Time:00/04/19

RED 1.5 * Block 1

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005863869	0.000063096	1.076	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.143073615	0.000104559	0.073	1.025144	1.000000000	0
208/ 206 S	8.624310553	0.000969508	0.011	1.017856	1.000000000	1
206/ 204 S	170.5547135	1.843127673	1.081	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.989412466	0.005109483	0.073	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.115951299	0.000013034	0.011	0.982457	1.000000000	1
205/ 206 S	0.000045071	0.000074041	164.3	1.006982	1.000000000	1

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005863869	0.000063096	1.076	0.0000282173	0.481	20
207/206	0.143073615	0.000104559	0.073	0.0000467604	0.033	20
208/206	8.624310553	0.000969508	0.011	0.0004448410	0.005	19
206/204	170.5547135	1.843127673	1.081	0.8242717537	0.483	20
206/207	6.989412466	0.005109483	0.073	0.0022850301	0.033	20
206/208	0.115951299	0.000013034	0.011	0.0000059804	0.005	19
205/206	0.000045071	0.000074041	164.3	0.0000339723	75.38	19

Release 4.8.2 of 15 Mar 1998 DATE: 12 Aug 2003 PAGE 28596

** Block 2 ** Elapsed Time:00/05/25

Source Vacuum [mbar]: 1.9E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	1.59760	1249	1442	0
2	3	207.0	.02649			
3	4	206.0	.18522			
4	5	205.0	.00002			
5	6	204.0	.00106			

Elapsed Time:00/08/39

RED 1.5 * Block 2

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206	0.005787453	0.000064272	1.111	0.999221	1.000000000	0
207/ 206	0.143007244	0.000110717	0.077	1.025144	1.000000000	0
208/ 206	8.625067383	0.000515332	0.006	1.017856	1.000000000	4
206/ 204	172.6077467	1.912909324	1.107	1.000780	1.000000000	0
206/ 207	6.992656763	0.005417600	0.077	0.975473	1.000000000	0
206/ 208	0.115940855	0.00006927	0.006	0.982457	1.000000000	4
205/ 206	0.000003534	0.000084400	ERR 2388.34601566			

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005825661	0.000073819	1.267	0.0000233436	0.401	40
207/206	0.143040429	0.000111479	0.078	0.0000352529	0.025	40
208/206	8.624698968	0.000877544	0.010	0.0002966642	0.003	35
206/204	171.6812301	2.176989700	1.268	0.6884245895	0.401	40
206/207	6.991034614	0.005451279	0.078	0.0017238459	0.025	40
206/208	0.115946077	0.000011798	0.010	0.0000039883	0.003	35
205/206	0.000024302	0.000081247	334.3	0.0000260200	107.1	39

** Block 3 ** Elapsed Time:00/09/46

Source Vacuum [mbar]: 1.9E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 510

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	2.04615	1258	1454	0
2	3	207.0	.03392			
3	4	206.0	.23725			
4	5	205.0	-.00002			
5	6	204.0	.00138			

Release 4.8.2 of 15 May 1996 DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28697

Elapsed Time:00/13/00

RED 1.5 * Block 3

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005840911	0.000060050	1.028	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.142963207	0.000055033	0.038	1.025144	1.000000000	1
208/ 206 S	8.624719878	0.000877413	0.010	1.017856	1.000000000	1
206/ 204 S	171.2232937	1.754743886	1.025	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.994807699	0.002692723	0.038	0.975473	1.000000000	1
206/ 208 S	0.115945796	0.000011795	0.010	0.982457	1.000000000	1
205/ 206 S	-0.00002800	0.000092857	ERR	-331.717430014		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005830745	0.000069397	1.190	0.0000179181	0.307	60
207/206	0.143014689	0.000103061	0.072	0.0000268349	0.019	59
208/206	8.624705938	0.000869416	0.010	0.0002366250	0.003	54
206/204	171.5285846	2.042479196	1.191	0.5273658608	0.307	60
206/207	6.992292309	0.005039402	0.072	0.0013121486	0.019	59
206/208	0.115945983	0.000011688	0.010	0.0000031810	0.003	54
205/206	0.000006870	0.000088097	ERR	999.9999		

** Block 4 ** Elapsed Time:00/14/06

Source Vacuum [mbar]: 1.9E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [nA]
1	2	208.0	2.32332	1259	1454	0
2	3	207.0	.03854			
3	4	206.0	.26936			
4	5	205.0	.00001			
5	6	204.0	.00158			

Elapsed Time:00/17/20

RED 1.5 * Block 4

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005827454	0.000025272	0.434	0.999221	1.000000000	2
207/ 206 S	0.143024182	0.000058516	0.041	1.025144	1.000000000	0
208/ 206 S	8.625462984	0.000855979	0.010	1.017856	1.000000000	0

Release 4.8.2 of 15 May 1998 DATE: 12 Aug 2003 PAGE 28698

```

206/ 204 S 171.6045563 0.742898395 0.433 1.000780 1.000000000 2
206/ 207 S 6.991825733 0.002860459 0.041 0.975473 1.000000000 0
206/ 208 S 0.115935807 0.000011505 0.010 0.982457 1.000000000 0
205/ 206 S -0.00003357 0.000074243 ERR -221.150985679

```

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005829922	0.000061912	1.062	0.0000140202	0.240	78
207/206	0.143017062	0.000093522	0.065	0.0000210441	0.015	79
208/206	8.624895200	0.000927496	0.011	0.0002156385	0.003	74
206/204	171.5475775	1.821922431	1.062	0.4125841852	0.241	78
206/207	6.992175665	0.004572872	0.065	0.0010289767	0.015	79
206/208	0.115943439	0.000012468	0.011	0.0000028988	0.003	74
205/206	-0.00000324	0.000066123	ERR	-99.9999		

== Block 5 == Elapsed Time:00/18/26

Source Vacuum [mbar]: 1.9E-07

Peakcenter : Mass 208 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	206.0	2.46522	1259	1454	0
2	3	207.0	.04089			
3	4	206.0	.28579			
4	5	205.0	.00003			
5	6	204.0	.00169			

Elapsed Time:00/21/41

RED 1.5 * Block 5

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005856395	0.000058002	0.990	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.143048296	0.000045658	0.032	1.025144	1.000000000	1
208/ 206 S	8.626440619	0.000823242	0.010	1.017856	1.000000000	1
206/ 204 S	170.7694578	1.694326862	0.992	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.990646734	0.002231106	0.032	0.975473	1.000000000	1
206/ 208 S	0.115922668	0.000011062	0.010	0.982457	1.000000000	1
205/ 206 S	0.000008363	0.000091876	ERR	1098.6340793		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005835217	0.000061775	1.059	0.0000124805	0.214	98
207/206	0.143023309	0.000086989	0.061	0.0000175745	0.012	98
208/206	8.625204283	0.001098982	0.013	0.0002279183	0.003	93
206/204	171.3919536	1.815573092	1.059	0.3668011556	0.214	98

Release 4.8.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28699

206/207	6.991869879	0.004253409	0.061	0.0008593184	0.012	93
206/208	0.115939285	0.000014772	0.013	0.0000030636	0.003	93
205/206	-0.00000092	0.000086972	ERR	-99.9999		

** Block 6 ** Elapsed Time:00/22/47

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	2.54474	1259	1454	0
2	3	207.0	.04216			
3	4	206.0	.29501			
4	5	205.0	.00001			
5	6	204.0	.00172			

Elapsed Time:00/26/01

RED 1.5 * Block 6

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005831324	0.000041652	0.714	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.143003753	0.000057152	0.040	1.025144	1.000000000	0
208/ 206 S	8.627183404	0.000785185	0.009	1.017856	1.000000000	0
206/ 204 S	171.4959661	1.224898390	0.714	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.992824552	0.002795288	0.040	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.115912687	0.000010550	0.009	0.982457	1.000000000	0
205/ 206 S	0.000024900	0.000057402	230.5	1.006982	1.000000000	0

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005834568	0.000058719	1.006	0.0000108110	0.185	118
207/206	0.143020049	0.000062827	0.058	0.0000152496	0.011	118
208/206	8.625534137	0.001291961	0.015	0.0002430749	0.003	113
206/204	171.4092890	1.725730972	1.007	0.3177328261	0.185	118
206/207	6.992028991	0.004049922	0.058	0.0007456511	0.011	118
206/208	0.115934852	0.000017364	0.015	0.0000032670	0.003	113
205/206	0.000003383	0.000083127	ERR	999.9999		

** Block 7 ** Elapsed Time:00/27/07

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 511

Release 4.8.2 of 15 May 1990

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28700

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	2.44684	1260	1454	0
2	3	207.0	.04055			
3	4	206.0	.28358			
4	5	205.0	-0.00000			
5	6	204.0	.00164			

Elapsed Time:00/30/21

RED 1.5 * Block 7

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005824463	0.000040202	0.690	0.999221	1.000000000	1
207/ 206 S	0.142996692	0.000065713	0.046	1.025144	1.000000000	0
208/ 206 S	8.627305069	0.000713006	0.008	1.017856	1.000000000	0
206/ 204 S	171.6973730	1.183667067	0.689	1.000780	1.000000000	1
206/ 207 S	6.993170185	0.003213189	0.046	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.115911052	0.000009579	0.008	0.982457	1.000000000	0
205/ 206 S	-0.000000002	0.000082381	ERR	-999.9999		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005833124	0.000056504	0.969	0.0000096549	0.166	137
207/206	0.143016712	0.000080791	0.056	0.0000137547	0.010	138
208/206	8.625787127	0.001371916	0.016	0.0002379203	0.003	133
206/204	171.4504439	1.660645191	0.969	0.2837569871	0.166	137
206/207	6.992192019	0.003950343	0.056	0.0006725510	0.010	138
206/208	0.115931452	0.000018438	0.016	0.0000031976	0.003	133
205/206	0.000002698	0.000082729	ERR	999.9999		

** Block 8 ** Elapsed Time:00/31/28

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 208 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	2.34562	1259	1454	0
2	3	207.0	.03891			
3	4	206.0	.27190			
4	5	205.0	.00004			
5	6	204.0	.00157			

Elapsed Time:00/34/42

RED 1.5 * Block 8

Release 4.8.2 of 15 May 1993

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28701

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005868345	0.000044570	0.759	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.142988124	0.000061053	0.043	1.025144	1.000000000	0
208/ 206 S	8.627691151	0.000795133	0.009	1.017856	1.000000000	0
206/ 204 S	170.4151785	1.298785803	0.762	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.993589010	0.002986108	0.043	0.975473	1.000000000	0
206/ 208 S	0.115905865	0.000010682	0.009	0.982457	1.000000000	0
205/ 206 S	-0.00003271	0.000084140	ERR	-257.262476825		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
204/206	0.005837527	0.000056240	0.963	0.0000089769	0.154	157
207/206	0.143013139	0.000078985	0.055	0.0000125675	0.009	158
208/206	8.626025130	0.001453831	0.017	0.0002350705	0.003	153
206/204	171.3210357	1.651854335	0.964	0.2636646559	0.154	157
206/207	6.992366643	0.003862113	0.055	0.0006145064	0.009	158
206/208	0.115928253	0.000019539	0.017	0.0000031592	0.003	153
205/206	-0.00000155	0.000083469	ERR	-99.9999		

== Block 9 ==

Elapsed Time:00/35/48

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 208 HV-DAC: 517

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [nA]	IONI [nA]
1	2	208.0	2.25788	1260	1454	0
2	3	207.0	.03741			
3	4	206.0	.26164			
4	5	205.0	-.00002			
5	6	204.0	.00156			

Elapsed Time:00/39/02

RED 1.5 * Block 9

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005875020	0.000052794	0.899	0.999221	1.000000000	0
207/ 206 S	0.142977607	0.000063593	0.044	1.025144	1.000000000	1
208/ 206 S	8.628117527	0.000932477	0.011	1.017856	1.000000000	0
206/ 204 S	170.2252961	1.534656130	0.902	1.000780	1.000000000	0
206/ 207 S	6.994103541	0.003110906	0.044	0.975473	1.000000000	1
206/ 208 S	0.115900138	0.000012526	0.011	0.982457	1.000000000	0
205/ 206 S	-0.00004489	0.000072741	ERR	-162.049629769		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Release 4.8.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 29702

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
204/206	0.005841693	0.000056961	0.975	0.0000085629	0.147	177
207/206	0.143009191	0.000078110	0.055	0.0000117422	0.008	177
208/206	8.626257619	0.001548239	0.018	0.0002354208	0.003	173
206/204	171.1992889	1.671084287	0.976	0.2512127733	0.147	177
206/207	6.992559531	0.003819396	0.055	0.0005741668	0.008	177
206/208	0.115925130	0.000020806	0.018	0.0000031637	0.003	173
205/206	-0.00000637	0.000083275	ERR	-99.9999		

== Block 10 ==

Elapsed Time:00/40/08

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 208 HV-DAC: 511

Peak#	Cup#	Mass	Intensity [V]	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	2	208.0	2.18148	1260	1454	0
2	3	207.0	.03613			
3	4	206.0	.25281			
4	5	205.0	-.00003			
5	6	204.0	.00147			

Elapsed Time:00/43/23

RED 1.5 * Block 10

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
204/ 206 S	0.005847363	0.000037573	0.643	0.999221	1.000000000	1
207/ 206 S	0.142961142	0.000045494	0.032	1.025144	1.000000000	1
208/ 206 S	8.628038389	0.000717838	0.008	1.017856	1.000000000	0
206/ 204 S	171.0239309	1.093801938	0.640	1.000780	1.000000000	1
206/ 207 S	6.993929964	0.002225380	0.032	0.975473	1.000000000	1
206/ 208 S	0.115901200	0.000009643	0.008	0.987457	1.000000000	0
205/ 206 S	-0.00007179	0.000097532	ERR	-135.864711069		

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values
204/206	0.005842260	0.000055329	0.947	0.0000079041	0.135	196
207/206	0.143006386	0.000075948	0.053	0.0000108497	0.008	196
208/206	8.626435696	0.001574698	0.018	0.0002266985	0.003	193
206/204	171.1817513	1.622756458	0.948	0.2318223512	0.135	196
206/207	6.992896665	0.003713683	0.053	0.0005305261	0.008	196
206/208	0.115922737	0.000021162	0.018	0.0000030465	0.003	193
205/206	-0.00001291	0.000086821	ERR	-99.9999		

ERROR loading defined user program

to initial copy - 7/60070
 re: : steps a known

(207/206) = 0.057379 ± 0.1%
 using
 1.44e-7-0.529 = 2 Ma

considero o
 incremento
 ↓
 28

0.00582 ± 0.2%
 0.14319 ± 0.02%
 8.628 ± 0.01%
 171.18 ± 0.2%
 6.993 ± 0.02%
 0.11593 ± 0.01%

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M) [%]	Values	↓	2σ
204/206	0.005042260	0.000055329	0.947	0.0000079041	0.135	196 → 0.00582	7 ± 0.2%	
207/206	0.143006336	0.000075946	0.053	0.0000109497	0.008	196 → 0.14319	± 0.02%	
208/206	8.626435696	0.001574696	0.018	0.0002256985	0.003	193 → 8.6483	± 0.01%	
205/204	171.1817513	1.622756458	0.946	0.2318223512	0.135	196 → 171.626	± 0.2%	
206/207	6.992696665	0.003713683	0.053	0.0005305261	0.006	196 → 6.9836	± 0.02%	
206/208	0.115922737	0.000021162	0.018	0.0000030465	0.003	193 → 0.11493	± 0.01%	
205/206	-0.00001291	0.000086821	ERR -99.9999					
ERROR loading defined user program							(207/206) loading = 0.057979 ± 0.1%	
To require using 7/600 Mo ref. : Stefan & Komen							made 7-85 529 ± 2 Ma	

204 in contadores de ions

Release 4.8.2 of 15 May 1998

DATE: 12 Aug 2003

PAGE 28705

*** SIMULTANEOUS ION COUNTING / FARADAY COL 1 ***

DATE: 12 Aug 2003 TIME: 16:57:38
 IDENT: SENEDA-BRANCO
 ANALYSIS: STATIC COMMENT: 0
 EXPERIMENT: 17 TITLE: IC(204)-FAR(205,206,207)
 NO. OF BLOCKS: 10 SCANS: 20
 IONIZATION MODE: POS. IONS USER PROG: BRAZIL

** Block 1 **

Elapsed Time:00/01/01

Source Vacuum [mbar]: 1.7E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 539

ICm-Yield [Cps/V] : 4.349E+07

Peak#	Cup#	Mass	Intensity	TEMP [°C]	EVAP [mA]	IONI [mA]
1	3	206.0	.00067 [V]	1267	1553	0
2	ICm	204.0	1545 [Cps]			
3	4	205.0	.00989 [V]			
4	2	207.0	.00056 [V]			
5	6	203.0	.00002 [V]			

Elapsed Time:00/04/17

RED 1.5 * Block 1

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/c204 S	18.97784004	0.360151551	1.898	0.000000	1.000000000	0
206/ 205 S	0.067615827	0.001175789	1.739	1.025144	1.000000000	0
206/ 207 S	1.180739103	0.040647390	3.443	1.007160	1.000000000	0
203/ 205 S	0.001267603	0.001623285	128.1	0.999221	1.000000000	0

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
206/s204	18.97784004	0.360151551	1.898	0.1610646699	0.849	20
206/205	0.067615827	0.001175789	1.739	0.0005258290	0.778	20
206/207	1.180739103	0.040647390	3.443	0.0181780656	1.540	20
203/205	0.001267603	0.001623285	128.1	0.0007259550	57.27	20

Release 4.8.2 of 15 May 1998 DATE: 12 Aug 2003 PAGE 23706

** Block 2 ** Elapsed Time:00/05/16

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

Peakcenter : Mass 206 HV-DAC: 546

ICM-Yield [Cps/V] : 4.349E+07

Peak#	Cup#	Mass	Intensity	TEMP [°C]	EWAP [mV]	IONI [mA]
1	3	206.0	.00053 [V]	1268	1553	0
2	ICM	204.0	1313 [Cps]			
3	4	205.0	.00945 [V]			
4	2	207.0	.00050 [V]			
5	6	203.0	.00002 [V]			

Elapsed Time:00/08/32

RED 1.5 * Block 2

Ratio	Mean(c)	Std.Dev	Rel.Dev[%]	Gain Ratio	Factor	Outlier
206/c204	18.93555714	0.417157321	2.203	0.000000	1.000000000	1
206/ 205	0.067314006	0.001902307	2.677	1.025144	1.000000000	0
206/ 207	1.166536512	0.044985108	3.856	1.007160	1.000000000	0
203/ 205	0.002438816	0.001978232	81.11	0.999221	1.000000000	1

RUN SUMMARY OF INDIVIDUAL RATIOS (Red15)

Ratio	Mean(RS)	1 SD	1 SD[%]	2 SE(M)	2 SE(M)[%]	Values
206/c204	18.95669859	0.394374724	2.028	0.1230964297	0.649	39
206/205	0.067464916	0.001509263	2.238	0.0004774291	0.708	40
206/207	1.173670009	0.042924702	3.657	0.013539886	1.157	40
203/205	0.001853210	0.001877020	101.3	0.006601122	32.44	39

** Block 3 ** Elapsed Time:00/09/31

Source Vacuum [mbar]: 1.8E-07

--->ERROR 1126 Peak Center: No peak to center DATE:12 Aug 2003 17:07:21
ERROR loading defined user program

206/204 = 18.9567 ± 2%
206/205 = 0.0527 ± 2%

OK → catador de ic

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 -ABRÃO, A.; FREITAS, A.A. e CARVALHO, F. M. S. Preparation of highly pure thorium nitrate via thorium sulfate and thorium peroxide. ***Journal of Alloys and Compounds***. v.323-324, p. 53-56, 2001.
- 2- ABRÃO, A. ***Química e Tecnologia das Terras -Raras***. Rio de Janeiro:1994. (Série Tecnologia Mineral , V. 66 , CETEM/CNPq).
- 3- ABRÃO, A. ***Operações de troca iônica***.São Paulo:1972 , Instituto de Energia Atômica
- 4-ALLINSON, M. , MOORE, W. R. , RICHARDSON, A. E., PETERSON, D. T. e VOIGT, A. F. Determining Mesothorium. ***Nucleonics*** p. 32-34, 1954.
- 5- AMPHLETT, C.B. ***Inorganic ion exchangers***. Amsterdam: Elsevier Publishing, 1964
- 6- BAILAR, J.C. e EMELÉUS, H. J. ; NYHOLM, R. ***Comprehensive Inorganic Chemistry*** Pergamon Press, 1973.
- 7- BRANDÃO F^o, D. , HESPAÑOL, E.C.B., BABA, S. , MIRANDA, L.E.T. e ARAUJO, J.A. ***Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação de tório***. São Paulo. 1992 (IPEN -Pub- 375).
- 8- BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE L. A. Bray; J. R. Des Chane. ***Method for separating Bi-213 from a solution of radionuclides***.US Pat. 19970789973 / W09832513, 30 Jul. 1998.
- 9- BRIL, K. J. e KRUMHOLZ, P. Developments in thorium production technology, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, aug 31- sep 9, 1964. Geneva. ***Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy***. Geneva:United Nations, 1965a. v.12, p.167-174.
- 10- BRIL, K. J. e KRUMHOLZ, P. ***Produção de óxido de tório nuclearmente puro***. São Paulo, Instituto de Energia Atômica , Dez. 1965b (IEA-115).
- 11- BRITISH NUCLEAR FUELS. PLC; ALAN RUSHTON, ***Removal of thorium from raffinate***; US Pat. 4.943.318, 24 Jul 1990.
- 12- BROWN, C. G. e SHERRINGTON, L. G. Solvent Extraction used in industrial separation of rare earths. ***J. Chem. Tech. Biotechnology***, v. 29, p. 193-209, 1979.

- 13- CALVET, E. **Química General aplicada a la industria con prácticas de laboratorio**. Salvat Editores, 1962.
- 14- CARVALHO, F. M. S., **Uso da voltametria na determinação de urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear**, 1988 .Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA),São Paulo.
- 15- CHUNG, N. K. Chemical Precipitation. IN: FREEMAN, H. M. **Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal**. N.York, McGraw-Hill Book Company. 1989, p.7.21-7.31.
- 16- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Licenciamento de Instalações Radiativas**. Jul. 1998. (CNEN-NE-6.02-1998).
- 17- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas**. Jul. 1985(CNEN-NE-6.05-1985).
- 18- CORREA , F . **Utilização de tório em reatores tipo PWR**, 1976 .Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA),São Paulo.
- 19- CUTHBERT, F. L. **Thorium production technology**. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.
- 20- DANA , J. D . **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro , Livro Técnicos e científicos, 1981.
- 21- ECCLES, H. e RUSHTON, A. Separative Technologies for the removal of thorium from an acidic waste liquor. **Separation Science and Technology** v.28(1-3), pp. 59-79, 1993.
- 22- FAYA, A . J. G. **Avaliação neutronica de blankets de tório metálico em reatores rápidos refrigerados por gás**,1975. Dissertação (mestrado) USP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA), São Paulo.
- 23- FEIGL, F. **Spot Tests in inorganic analysis**. London: Elsevier, 1958.
- 24- FIGUEIREDO FQ, P. M. e GENTILE, E. F. Projeto diagnóstico materiais radioativos Tório e Urânio . Associação Brasileira de Metais Abril 1976.
- 25- FREEMAN, L. B.; BEAUDOIN, B.R.; FREDERICKSON, R.A. ; HARTFIELD,G.L.;HECKER,H.C.; MILANI,S.; SABER,W.K.; SCHICK,W.C. Physics experiments and lifetime performance of the light water breeder reactor.**Nuclear science and engeneering**. v. 102 (4) , p. 341-364, 1989.

26 – FURUKAWA,K.; MITACHI,K.; KATO, Y.; Small molten-salt reactors with a rational thorium fuel-cycle . **Nuclear engineering and design** . v. 136 (1-2), p. 157-165, 1992.

27- GIBSON, W.M. **The radiochemistry of lead** New Jersey: National Academy of Sciences-National Research Council, 1961.

28 – GORSUCH, T. T. The separation of lead-212 from thorium. **Analyst**, v. 84, p. 170-173, 1959.

29- HYDE, E. K. **The radiochemistry of thorium** New Jersey: National Academy of Sciences-National Research Council, 1960.

30- IKUTA, A . **Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear . Estudo do sistema $Th(NO_3)_4$ - $HN0_3$ - $NaNO_3$ - TBP- Varsol**. 1977 . Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

31– JUANG, R.S. ; WANG, S.W.;LIN, L.C. Simultaneous recovery of EDTA and lead (II) from their chelated solutions using a cation exchange membrane. **Journal of membrane Science**. V. 160, p.25-233, 1999.

32- KAKODKAR, A.;SINHA, R. K. Energy from thorium. **Indian Journal of power & river valley development**, p. 165- 172, 2002.

33- KAMENOV, G.D.; PERFIT, M. R.; JONASSON, I. R.; MULLER, P. High-precision Pb isotope measurements reveal magma recharge as a mechanism for ore deposit formation. Examples from Lihir Island and Conical seamount, Papua New Guinea. **Chemical Geology**, v. 219 , n (1-4), p. 131-148, 2005.

34- KORKISCH, J. e SORIO, A. Determination of cadmium, copper and lead in natural waters after anion-exchange separation. **Analytica chimica acta** v. 76, n. 2, p. 393-399, 1975.

35- KORKISCH, J. Separation of lead by anion exchange. **Analytica chemistry** v.36 n. 9, p. 1793-1796, 1964.

36-KOSAKA, N . **Estudo da viabilidade neutrônica de um conjunto subcrítico de tório** São Paulo: 1976 Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA) .

37- KRAUS, K.A. e NELSON, F. Anion Exchange studies of the fission products. In:INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, aug 8-20, 1955. Geneva. **Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy**. Geneva:United Nations, 1956. v.7, p.113-125.

- 38- KRAUS, K. A. e HOLMBERG, R.W. Hydrolytic behavior of metal ions. III. Hydrolysis of thorium (IV) ***The journal of physical chemistry***. V.58, p. 325-330, 1954.
- 39- KRUMHOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita ***Associação brasileira de metais*** p. 545-551, 1949.
- 40- KRUMHOLZ, P.; BRIL, K.; BRIL, S.; BEHMOIRAS, J.; GOTTDENKER, F. e LIMA, F.W. Brazilian practice in the separation of rare earths. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, sept 1-13, 1958. Geneva. ***Proceedings of the second United Nations international conference on the peaceful uses of atomic energy***. Geneva: United Nations, 1958. v.28, p.184-195.
- 41- KURITANI, T. E NAKAMURA, E. Precise isotope analysis of nanogram-level Pb for natural rock samples without use of double spikes. ***Chemical Geology***. V.186, p. 31-43, 2002.
- 42- LAKE, J. A. Foundation for the fourth generation of nuclear power. ***Nuclear news***, nov. p. 32-35, 2000.
- 43- LIMA, G. R. Indústria de terras raras no Brasil. In. ANAIS DA XXI REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 1º julho, 1969, Porto Alegre, RS.
- 44- LIMA, F.W. e ABRÃO, A. Separation of Bismuth from Lead with EDTA ***Analytical Chemistry***, v. 32, n.1, p. 492-494, 1960.
- 45- MARTINS, E. A. J. ***Reaproveitamento de valores nos efluentes líquidos das unidades piloto de urânio e tório*** 1990, Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 46- MITACHI, K.; FURUKAWA, K.; MINAMI, K.; KATO, Y. Nuclear and burn-up characteristics of small molten-salt power reactor. ***J. atomic energy soc. of Japan*** v.32(4), p. 377-384, 1990.
- 47- MORAES, N. M. P. ***Avaliação da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa na determinação de elementos de terras-raras em material geológico***. 1988, Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 48- MOREIRA, S. R. D. ***Determinação de Pb-210 em águas minerais da cidade de Águas da Prata***. 1993. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- 49- MOREIRA, J.M. L. ; ABE, A. Y. ; FIGUEIREDO FQ, P. M. ; LAINETTI, P. E. O . ***Uma proposta de estudo visando a utilização de tório em reatores*** . Relatório Interno, 1996.
- 50- MUGHABGHAB, S. F. ***Neutron cross sections. Neutron resonance parameters and thermal cross sections***, v.1 New Jersey: National Academy of Sciences-National Research Council, 1984.
- 51- NASCIMENTO, J. A. ***Avaliação neutrônica de reator carregado com combustível metálico e refrigerado por chumbo***. 2000. Tese (Doutorada) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 52- OOSTERKAMP, W. J e CORRER, F. ***Thorium utilization in the Angra dos Reis PWR*** São Paulo: 1976 (IEA - Pub- 419) .
- 53- PAGANO, M.; PETRUZELLI, D.; TIRAVANTI G.; PASSINO R. Pb/Fe separation and recovery from automobile battery wastewaters by selective ion exchange. ***Solvent extraction and ion exchange*** v. 18, n. 2, p. 387-399, 2000.
- 54- PEDREIRA F^o., W. R. ***Determinação de impurezas metálicas em óxidos de terras raras de alta pureza pela espectrometria de massa (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)***,2000, Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 55- PEREIRA, S. A. ***Um conceito alternativo de um reator híbrido(conjunto sub-crítico acoplado com acelerador)***. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 56- PETRONI, S. L.G. ***Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa***. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 57- PICHTEL,J., VINE, B., KUULA-VAISANEN, P. e NISKANEN,P., Lead extraction from soils as affected by lead chemical and mineral forms. ***Environmental Engineering Science*** , v. 18, n.2, p. 91-98 , 2001.
- 58- POWELL, J. E., SPEDDING, F. H. e JAMES, D.B. The separation of rare earths. ***J. Chem. Education***. V.37, n.12, p. 629 – 633, 1960.
- 59- PUCHE, R. S. ; CARO P. ***Rare Earths***. Madrid: Editorial Complutense, 1998.
- 60- QUEIROZ, C. A. S. ; PEDREIRA, W. R.; SARKIS, J.E.S.; ABRÃO, A. A ten kilogram ion exchanger installation for preparation of spectrochemical grade lanthanum oxide. In: ***4th Internacional Conference on f-elements***, September 17-21, 2000, Madrid. p. AP12.

- 61- QUEIROZ, C. A. S. **Terras raras fracionamento, purificação e controle analítico** São Paulo: 1988. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – USP.
- 62- RUBBIA, C . et alli , The energy amplifier a year later - a summary for non specialists. **CERN Web Office**, 1995a .
- 63- RUBBIA, C . et alli , Conceptual design of a fast neutron operated high-power-energy amplifier . **CERN /AT/95-44** (ET) 1995b .
- 64- RYABCHIKOV, D. I. ; GOLBRAIKH, E. K. **Analytical chemistry of thorium Russia**, Arbor-Humphrey Science Publishers1960.
- 65- SALVADOR, V. L. R., **Estudo dos parâmetros instrumentais para a determinação de Ca, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni em UO₂ nuclearmente puro pela técnica de fluorescência de raios-X**. 1982. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 66- SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 67- SISTI, C. **Aplicação de diferentes metodologias na preparação de matrizes orgânicas para a determinação voltamétrica de elementos traço**. 2001. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 68- SEELMANN-EGGEBERT, W.; PFENNIG, G.;MÜNZEL,H.;KLEWE-NEBENIUS,H. **Chart of nuclides**. Institut für Radiochemie. Kernforschungszentrum Karlsruhe, November, 1981.
- 69- SHAVINSKII, B.M., MIT'KIN V. N. e KAMELIN, A. I., A laboratory-scale ion-exchange method for extraction of trace amounts of rare-earth elements for quality control of uranium products. **Industrial Laboratory** , v. 66, n.9, p. 588-589 , 2000.
- 70- SILVERNAIL , W. L . ; MCCOY, J . B. Thorium and thorium compounds In:**Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology**. v.20 p. 248-259 , Interscience Publishers, 1969 .
- 71– SNELL, T **Encyclopedia of Ind. Chemical Analysis** . v.19 ,1974.
- 72- STELMANN, J. M. e DAUM, S. M. **Trabalho e saúde na indústria. Risco físicos e químicos e prevenção de acidentes**. São Paulo: Editora Universidde de São Paulo, v.2, p. 87-88, 1975.

- 73- STEVENSON, P.C. e NERVIK, W.E. ***The radiochemistry of the rare earths, scandium, yttrium, and actinium.*** California: National Academy of Sciences-National Research Council, 1961.
- 74- SYLLUS, C. e LEPECKI, W. **Gênese do Programa Brasileiro de Centrais Nucleares** In: Congresso Geral de Energia Nuclear, Aug 31 – Sept 9, 1995, Rio de Janeiro, 1995.
- 75- THEYMANN, W. Status and prospects of the THTR 500 based on the THTR 300 operation experience and recent R&D work. ***Nucl. Eng. Design.***, v.136, p. 127, 1990.
- 76- TUCKER, W.D. e WILHELM, H. A. ***Production of thorium metal. 1. Purification of thorium nitrate and subsequent production of thorium oxalate.*** In: Nuclear science and technology: extracts from Journal of metallurgy and ceramics, issue 1-6, July 1948- January 1961. Ames, Iowa, Ames Lab, s.d. (TID-2501), p 163-172.
- 77- TURAN, M. D. ; ALTUNDOĞEN, H.S.; TÜMEN, F. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. ***Hydrometallurgy***, v. 75, p. 169-176, 2004.
- 78- ÜNAK, T. What is the potential use of thorium in the future energy production technology. ***Progress in Nuclear Energy***, v.37,(1-4), p. 137-144, 2000.
- 79- VASCONCELLOS, M. E. ***Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica.*** São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 80- VERGARA, M. D. ***Caracterizações isotópicas e percentuais de material particulado respirável e de materiais fontes afins da Cidade de Santiago do Chile usando Pb, Sr e Nd como traçadores naturais.*** 2001. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências, São Paulo.
- 81- VYJAYAN, S. , MELNYK, A. J., SINGH, R.D. e NUTTALL, K. Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage. ***Mining Engineering***, v. Jan., p. 13 – 18, 1989.
- 82- WILLARD, H.; MERRITT Jr, L. e DEAN, J. ***Análise Instrumental.*** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1974.
- 83- WEI-FAN, Y., SHUANGGUI, Y., YANBING, X., YONGHOU, X., KE-MING, F. e BING, X. Extraction of thorium traces from hydrochloric acid media by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 256, n.1, p. 149-152, 2003.

84- YATSIMIRSKII, K.B. e VASIL'EV, V. P. ***Instability Constant of Complex Compounds***. London, Pergamon Press LTD., 1960.

85- ZINNER, L. B. Produção e aplicação das terras raras, um campo pouco explorado no Brasil. In: QUÍMICA DAS TERRAS RARAS: VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP 9-11 Nov., 1981, São Paulo ***Anais do simpósio anual da ACIESP***, São Paulo: USP, 1982, p.110 – 146 (Publicação ACIESP 36).