

UTILIZAÇÃO DE LANTÂNIO COMO ANÁLOGO DO ACTÍNIO
NA SUA DETERMINAÇÃO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS:
AVALIAÇÃO CRÍTICA.

M.J. Campos*, Instituto de Radioproteção e
Dosimetria (CNEN); H.A. Trindade, E. Penna-
Franca, Instituto de Biofísica, UFRJ.

ABSTRACT

The lanthanide elements due to the very similar chemical properties to those of the actinides, are often employed as a chemical analogue of these latter elements, in environmental studies. Kamath (1) uses La as a carrier of Ac either to avoid coprecipitation with BaSO_4 (hold back carrier) or to be precipitated as $\text{La}(\text{Ac})\text{F}_3$ followed by beta count activity. This technique was employed to assess ^{228}Ra in environmental samples from Morro do Ferro, Poços de Caldas, M.G., and the data showed a great variability. In order to find out the source for such diversity in the results obtained, a detailed study of the behaviour of La and Ac was performed in each step of this technique using ^{135}La and ^{228}Ac as tracers and gamma-ray spectroscopy as a measurement device. The following results were achieved.

- In the separation step of $^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}(\text{La})$ by BaSO_4 precipitation, 42 - 55% of ^{228}Ac and 13 - 22% of ^{135}La were lost in the BaSO_4 precipitate.
- In the final step 90 - 96% of ^{228}Ac and ^{135}La were precipitated as $\text{La}(\text{Ac})\text{F}_3$.

According to these findings one can conclude that although La does not behave efficiently as hold back carrier for Ac in $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ precipitation it works very well in the final separation as $\text{La}(\text{Ac})\text{F}_3$.

* Aluna de Mestrado do Instituto de Biofísica.

Objetivo: Estudar o comportamento químico do lantânio quando usado como "hold back carrier" para actínio na presença de BaSO_4 .

Introdução

O Morro do Ferro em Poços de Caldas (M.G.) possui um depósito de tório contendo cerca de 20.000 t de Th e 100 t de U e apresenta níveis de radiação externa natural dos mais altos do mundo (até 3,2 mR/h).

Constitui um laboratório natural para estudos de mobilização e transporte de Th, U e filhos pois o minério está exposto a variações climáticas, erosão e lixiviação.

Com a finalidade de investigar os mecanismos de lixiviação, transporte e retenção do Ra-228 nessa região utilizou-se a técnica descrita por Kamath *et al.* (1) para analisar amostras de águas e partículas em suspensão. Nesta técnica o ^{228}Ra é determinado através de sua coprecipitação com BaSO_4 e do isolamento e medida do seu filho, ^{228}Ac , usando-se La como carreador.

No decorrer das primeiras experiências, verificou-se que os rendimentos gravimétricos de BaSO_4 eram consistentemente altos (>130%) e que a recuperação final do La adicionado como carreador do ^{228}Ac era abaixo dos níveis esperados (<60%).

O presente trabalho objetivou esclarecer tais observações e os resultados obtidos nas diversas etapas são discutidos. Em bora o La seja utilizado como análogo do Ac em diversas citações da literatura (2) verificamos que nas condições por nós estudadas os dois nuclídeos apresentam comportamentos diversos podendo levar a erros na análise dos resultados.

2. Metodologia

2.1 - Tipo de Amostra

Águas de superfície, águas de poço e partículas em suspensão coletadas na região do Morro do Ferro.

2.2 - Abertura das Amostras

Água - A água é coletada e filtrada por membrana millipore de 0,45 μm ; as partículas em suspensão são guardadas para análise posterior. O filtrado (~ 20 l) sofre uma redução prévia do volume (até 250 a 300 ml) no local de coleta e depois é evaporado à secura. O resíduo é fundido com metaborato e tetraborato de lítio (4:1) para garantir abertura total da amostra(3).

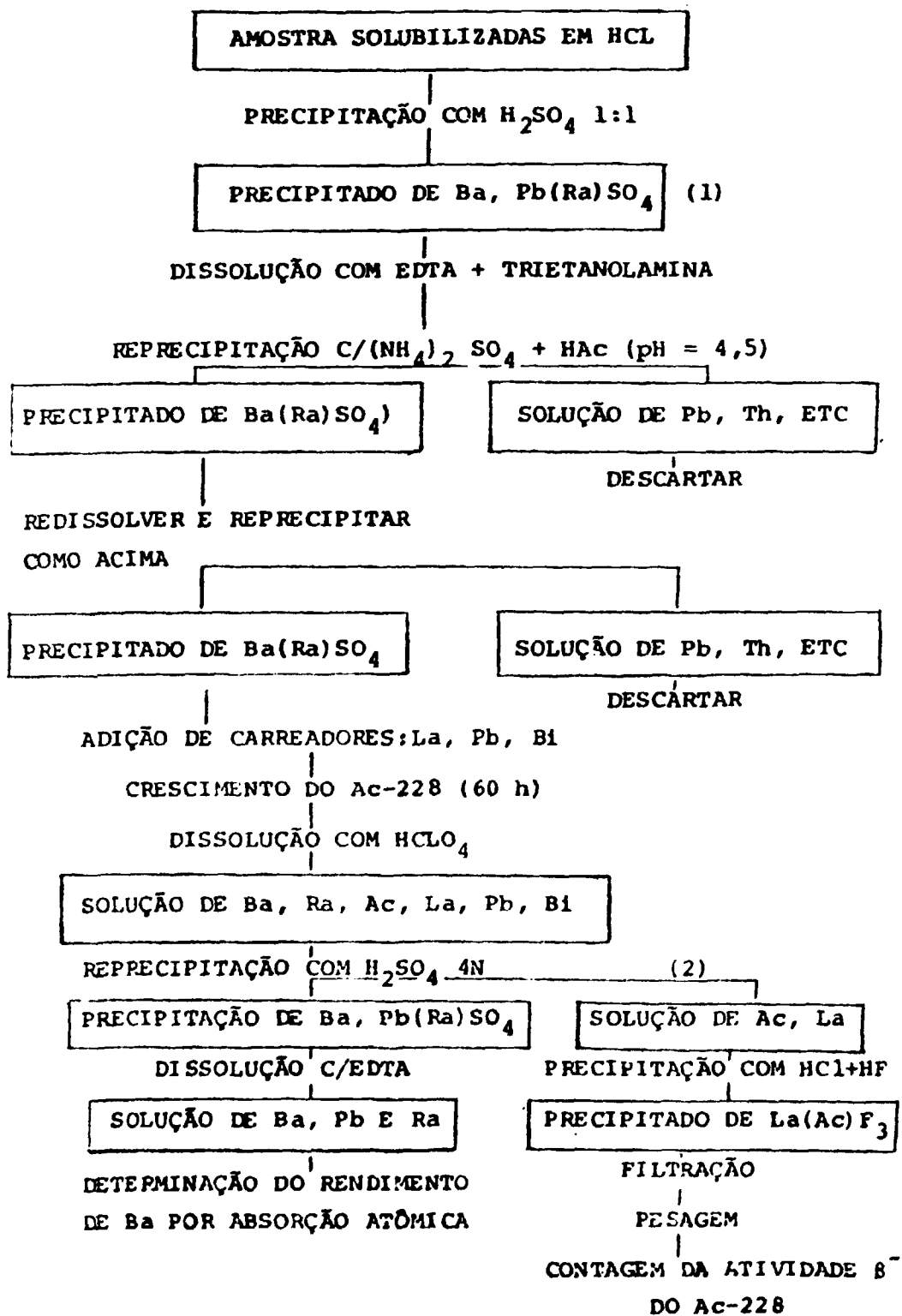
Partículas em suspensão - A membrana millipore é digerida com HNO_3 conc. e o resíduo é levado à fusão.

2.3 - Determinação radioquímica do ^{228}Ra

As análises radioquímicas do ^{228}Ra foram efetuadas segundo o procedimento descrito abaixo, baseado no método de Kamath et al. (1) com algumas modificações.

2.3.1 - Fluxograma

Determinação Radioquímica do ^{228}Ra



2.3.2 - Descrição do Método

- Aquecer a amostra dissolvida em HCl 1N contendo os carreadores de Ba^{++} e Pb^{++} até quase fervura. A massa de 10 mg Ba^{++} foi escolhida através de um conjunto de experiências que serão discutidas em outro item deste trabalho.
- Adicionar 10 ml H_2SO_4 1:1 previamente aquecido com agitação constante. Deixar o precipitado digerir aproximadamente 13 h a $90^\circ C$ para garantir uma precipitação completa dos sulfatos (Gordon (4)).
- Deixar decantar e transferir o precipitado para um tubo centrífuga, lavá-lo com 5 ml H_2SO_4 1N e depois duas vezes com 5 ml H_2O .
- Dissolver o precipitado com 15 ml EDTA alcalino (pH=14) a 10% previamente aquecido. Deixar em banho-maria e após a dissolução diluir a aproximadamente 30 ml.
- Adicionar 200 mg $(NH_4)_2SO_4$ e gotas de vermelho de metila.
- Precipitar o $BaSO_4$ pela adição de ácido acético concentrado até virada do indicador (pH ~4,5). Digerir o precipitado, centrifugar e retirar sobrenadante. Lavar o precipitado com 10 ml H_2O .
- Redissolver o precipitado com EDTA, e reprecipitar o $BaSO_4$ como anteriormente.
- Ao $BaSO_4$ no tubo de ensaio adicionar os carreadores: 5 mg Pb^{++} , 5 mg Bi^{+++} , 10 mg La^{+++} (a massa ideal de La foi determinada após estudo descrito posteriormente).
- Evaporar à secura sob lâmpada infra-vermelho e deixar crescer ^{228}Ac por 60 hs.
- Após o crescimento adicionar 5 ml $HClO_4$ e aquecer sob lâmpada infravermelho até completa dissolução do $BaSO_4$.

- Adicionar 4 ml H_2SO_4 4N. Anotar o tempo (t_0) para calcular o decaimento. Esfriar em banho de gelo para forçar a precipitação total do $BaSO_4$ evitando que isto ocorra durante as lavagens do precipitado.
- Centrifugar. Transferir o sobrenadante para tubo plástico por filtração em membrana millipore para evitar uma possível "contaminação" com o precipitado de $BaSO_4$ fino que permanece na superfície do sobrenadante.
- Lavar o precipitado $BaSO_4$ no tubo com 5 ml H_2SO_4 4N e depois com 5 ml de água. As águas de lavagens também são filtradas e adicionadas ao sobrenadante.
- Aos sobrenadantes no tubo plástico adicionar 10 ml HCl conc. e 5 ml de HF conc. agitar e deixar por 5 minutos. Centrifugar, lavar o precipitado de $La(Ac)F_3$ duas vezes com uma solução HF-HCl e uma vez com uma solução de HF- HNO_3 .

As soluções de HF-HCl e HF- HNO_3 são assim preparadas:

HF-HCl: 30 ml HF, 68 ml HCl - completar a 800 ml;

HF- HNO_3 : 30 ml HF, 50 ml HNO_3 - completar a 800 ml

A lavagem com água não é feita pois verificou-se que ela altera o aspecto do precipitado provocando a sua passagem pelo millipore na etapa seguinte.

- Filtrar o precipitado de $La(Ac)F_3$ através de papel Whatman 44 previamente tarado, utilizando-se o dispositivo Celman. Usar a própria solução HF- HNO_3 para transferir o precipitado com a ajuda de um bastão de teflon. Lave o precipitado no filtro, duas vezes com 2 ml de água.

Obs.: Inicialmente a filtração deve ser feita com vácuo mínimo que deve ser aumentado à medida que ela se torna difícil. O vácuo deve ser máximo na etapa final quando

os poros do filtro estão obstruídos e não há risco de perder precipitado. Sem este procedimento, perde-se aproximadamente 50% do $\text{La}(\text{Ac})\text{F}_3$ nos primeiros minutos da filtração.

- Secar o precipitado a 110°C durante 50 minutos. Pesar e montar para contagem das radiações beta do ^{228}Ac utilizando-se um contador Geiger Müller de fluxo contínuo, e de baixo "background".

A atividade (pCi/l) do ^{228}Ra presente na amostra é dada pela expressão abaixo:

$$^{228}\text{Ra}(t_0) = \frac{c}{E \times R \times S \times F \times V \times e^{-\lambda t} \times 2,22}$$

- c - nº de contagens por minuto
- E - eficiência de contagem
- R - rendimento químico para La
- S - rendimento químico para Ba
- F - equilíbrio com o ^{228}Ra (cerca de 90% para 30 h)
- V - volume da amostra (l)
- t - intervalo de tempo transcorrido entre a precipitação e a metade do tempo de contagem.

2.4 - Obtenção dos traçadores radioativos utilizados na verificação das diferentes etapas da técnica (^{133}Ba , ^{135}La , ^{228}Ac e ^{234}Th):

- ^{133}Ba - adquirida do Centro Radioquímico Amersham - Inglaterra
- ^{135}La - produzido pelo ciclotron do IEN (CNEN) através da reação: $^{133}\text{Cs} (\alpha, 2 p) ^{135}\text{La}$
- ^{234}Th - obtido a partir de U_3O_8 utilizando-se resina de troca iônica de acordo com a técnica do EML (5)

^{228}Ac - obtido através de uma solução de ^{228}Ra utilizando-se a técnica de extração por solvente segundo Petrow et al. (6).

Os traçadores radioativos foram determinados por meio de um espectrômetro gama monocanal com detetor de poço de $2'' \times 2''$ de NaI(Tl) , fabricação Tracerlab modelo Spectro/Matic.

3. Resultados e Discussão

3.1 - Rendimentos globais de bário, lantânio e actínio

3.1.1 - Radiometria de ^{133}Ba

A técnica descrita foi executada integralmente utilizando-se ^{133}Ba como traçador sendo o precipitado de $^{133}\text{BaSO}_4$ medido por espectroscopia gama.

A recuperação global de ^{133}Ba foi de $93,8 \pm 0,2\%$. Tal resultado é compatível com dados encontrados na literatura (Gordon (4)).

Admite-se que o ^{228}Ra é quantitativamente coprecipitado pelo BaSO_4 conforme estudos de Goldin (7), aceitos universalmente.

3.1.2 - Coprecipitação do La por BaSO_4

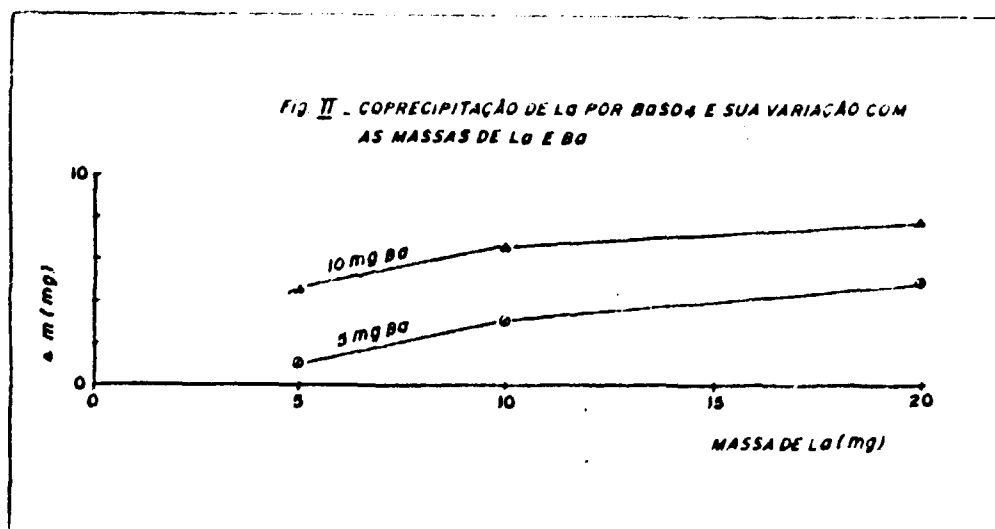
Segundo a técnica descrita, uma série de experiências foi feita variando-se as massas de Ba e La usadas como carreadores e determinando-se a recuperação de BaSO_4 após sua precipitação em meio de HClO_4 concentrado.

Os resultados obtidos são apresentados na Fig.II e na Tabela 1 onde Δm exprime o acréscimo de massa no precipitado de BaSO_4 que é devido à coprecipitação do La.

A adição de Bi também resultou em um acréscimo de massa.

TABELA 1 - COPRECIPITAÇÃO DO La POR $BaSO_4$ E SUA VARIAÇÃO EM FUNÇÃO DAS MASSAS DE La E Ba.

Massa de Coprecipitados	Massa de $BaSO_4$ Teórica (mg)	Massa de $BaSO_4$ Precipitada (mg)	Δ (mg)
5 mg Ba + 5 mg La	8,5	9,0	0,5
5 mg Ba + 10 mg La	8,5	21,0	12,5
5 mg Ba + 20 mg La	8,5	13,4	4,9
10 mg Ba + 5 mg La	17,0	21,0	4,0
10 mg Ba + 10 mg La	17,0	24,7	7,7
10 mg Ba + 20 mg La	17,0	24,7	7,7
10 mg Ba + 5 mg Bi	17,0	25,5	8,5



Concluimos que a coprecipitação do La pelo $BaSO_4$ aumenta com o aumento da massa de Ba. Mas para uma dada massa de Ba o aumento da massa de La não implica

num proporcional aumento da coprecipitação.

3.1.3 - Medida da eficiência global de contagem.

O sistema utilizado para medir a radiação beta do ^{228}Ac consiste em um detetor Geiger-Müller com janela de 1,5 polegadas de diâmetro, e a amostra de mesmo diâmetro é praticamente colada ao detetor.

Como a média das energias das radiações beta do ^{228}Ac é de 1,2 MeV a eficiência esperada deveria situar-se entre 0,35 a 0,40 de acordo com os valores obtidos por Penna Franca (8) com o mesmo equipamento.

Isto é reforçado quando se compara tais resultados com as medidas de eficiência para ^{137}Cs cuja média das energias das radiações beta é de 557 KeV obtidas para fontes do mesmo diâmetro e muito mais espessas. Tais medidas acusaram eficiências de 0,28 o que reforça os valores estimados para ^{228}Ac .

Uma série de 10 amostras padrões de ^{228}Ac foi analisada e uma eficiência média de $0,20 \pm 0,03$ foi obtida, valor este muito abaixo do esperado.

Diante destes resultados e dos rendimentos radiométricos e gravimétricos apresentados anteriormente, concluímos que:

- há uma grande coprecipitação pelo BaSO_4 do La usado como "hold-back-carrier" para ^{228}Ac ;
- admitindo-se uma analogia de comportamento entre estes dois elementos, os resultados de ^{228}Ac foram corrigidos para as perdas de La determinadas por gravimetria no final do processo;
- apesar desta correção os baixos valores obtidos para a eficiência global de ^{228}Ac indicam uma perda adicional do mesmo;

- para identificar esta perda, passamos a analisar ca da etapa do procedimento.

3.2 - Precipitação de Ba(Ra)SO₄ e posterior descontaminação com EDTA alcalino (item 1 do fluxograma).

- O BaSO₄ foi precipitado na presença de ²³⁴Th, efetuando-se as duas dissoluções com EDTA + trietanolamina e posterior reprecipitação do Ba(Ra)SO₄.

O mesmo procedimento foi feito para ¹³⁵La. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2 - PRECIPITAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DO Ba(Ra)SO₄ COM EDTA

	Contaminação com Th	Contaminação com La
1º Precipitado de BaSO ₄	76%	87%
BaSO ₄ após 2 purificações com EDTA	0 - 1%	3 - 16%

- Observa-se que a descontaminação com o EDTA é mais efetiva para Th do que para La. Isto pode ser explicado pela maior estabilidade do complexo Th-EDTA (9).

$$K_{Th^{4+}} = 1,6 \cdot 10^{23}; K_{La^{3+}} = 5,2 \cdot 10^{14} \text{ sendo } K = \text{constante de estabilidade do complexo.}$$

3.3 - Precipitação de Ba(Ra)SO₄ em meio de HClO₄
(item 2 do fluxograma)

3.3.1 - Coprecipitação de Th pelo BaSO₄

- O Th e o Ac pertencendo ao grupo das actínídeos devem apresentar comportamentos semelhantes. Visando esclarecer a perda de ²²⁸Ac utilizou-se ²³⁴Th na etapa de reprecipitação do BaSO₄ em meio de HClO₄.

- Precipitou-se BaSO₄, adicionaram-se os carreadores Bi, Pb, La e de ²³⁴Th, secou-se, dissolveu-se o precipitado em HClO₄ sendo o BaSO₄ reprecipitado pela adição de H₂SO₄ 4N e medido por espectroscopia gama.

Verificou-se que a perda de ²³⁴Th no BaSO₄ era de 50% sendo o restante no sobrenadante precipitado quantitativamente pelo LaF₃.

Este resultado é completamente inesperado uma vez que na literatura utiliza-se La como "hold-back-carrier" (10) para Th e Ac. Se 50% de Th são coprecipitados pelo BaSO₄ o mesmo não ocorrerá para o Ac?

- A baixa eficiência obtida para ²²⁸Ac indica uma possível perda de 50%.

- Mas, a gravimetria de La + Ba, mostra que, admitindo uma coprecipitação do La sob a forma de La₂(SO₄)₃, somente 20% do La são arrastados.

- Como será o comportamento real de ²²⁸Ac?

- Ele acompanhará o La durante todo o processo ou seus comportamentos diferem não havendo portanto uma total homologia?

Estas dúvidas serão esclarecidas com o auxílio de ²²⁸Ac e ¹³⁵La.

3.3.2 - Coprecipitação de La e Ac pelo BaSO₄

- A reprecipitação do BaSO₄ em meio perclórico foi feita na presença dos carreadores Pb, Bi, La e de ¹³⁵La, como descrito anteriormente para ²³⁴Th.

- Repetiu-se o mesmo procedimento para o ²²⁸Ac.

A tabela abaixo fornece os resultados para os dois nuclídeos.

TABELA 3 - COPRECIPITAÇÃO DE La E Ac

Nuclídeo	Nº Experimentos	Perda no BaSO ₄ $\bar{x} \pm \sigma$ %
¹³⁵ La	17	17,8 ± 2,9
¹²⁸ Ac	14	48,4 ± 4,6

- Em virtude da grande perda do ²²⁸Ac no BaSO₄ e sabendo-se que a coprecipitação quantitativa do ²²⁸Ra pelo BaSO₄ necessita horas de digestão (6) conjecturou-se se essa poderia ser a causa de tal perda. O BaSO₄ é reprecipitado, imediatamente resfriado e o sobrenadante com o ²²⁸Ac é separado não havendo tempo para que o equilíbrio solução-precipitado seja alcançado, em virtude de meia vida curta de ²²⁸Ac.

A Tabela 4 mostra o resultado do experimento onde o precipitado de BaSO₄ é deixado em contato com o sobrenadante durante tempos crescentes para verificar se há liberação do ²²⁸Ac para o sobrenadante.

TABELA 4 - VARIAÇÃO DA COPRECIPITAÇÃO DE ^{228}Ac PELO BaSO_4 EM FUNÇÃO DO TEMPO DIGESTÃO.

Amostra	Tempo Digestão BaSO_4 - Solução (min)	Perda de ^{228}Ac no BaSO_4 (%)
1	0	48,5
2	30	46,38
3	60	45,83
4	120	39,6

- Verifica-se que as perdas de ^{228}Ac diminuem lentamente até 120 min o que não justificaria tal digestão uma vez que o ^{228}Ac tem $T_{1/2} = 6$ h e tal espera implicaria numa menor eficiência de contagem.
- Pelos resultados acima observa-se que a perda de La é muito menor que a de Ac.
- Logo, o Ac não acompanha La nesta etapa do processo o que nos leva a afirmar que o La não funciona como um eficiente "hold-back-carrier" de Ac nessa fase estudada.

3.4 - Precipitação de ^{234}Th , ^{135}La , ^{228}Ac como fluoretos

- Esta etapa visa esclarecer o comportamento do La na sua função de precipitante ou seja verificar qual a sua eficiência na coprecipitação de Ac e Th com o fluoreto de La.

Após a reprecipitação e separação do BaSO_4 o sobrenadante era reservado para posterior precipitação dos fluoretos (item 3 do fluxograma).

- O rendimento de ^{234}Th foi de 92%.

- O rendimento médio da coprecipitação foi de $91,9 \pm 0,8\%$, para ^{228}Ac e $96,2 \pm 2,4$ para ^{135}La , indicando que, nestas condições, o La é um eficiente coprecipitante de Ac e Th.

4. Conclusão Geral

O comportamento químico do La e do Ac no estudo efetuado mostra que deve haver um certo cuidado quando se utiliza La como análogo de Ac, porque há condições em que a analogia é verdadeira (coprecipitação do Ac pelo LaF_3) mas outras nas quais o comportamento difere (arraste de Ac e La por BaSO_4) podendo levar a erros se tal homologia for admitida.

Órgãos Financiadores: CNEN, FINEP, CNPq, UPRJ e NYU Medical Center.

BIBLIOGRAFIA

1. KAMATH, P.E.; BHAT, I.S.; RUDRAN, K.; IYENGAR, M.A.R.; KOSHY, E.; WAINGANKAR, U.S. & KHANOLKAR, V.S., (1964), Recent Radiochemical Procedures for Bio-assay Studies at Trombay. In Assessment of Radioactivity in Man, 195-215, IAEA.
2. SEABORG, G.T. & KATZ, J.J., (1954), The Actinide Elements. National Nuclear Energy Series, Division IV, Vol. 14 A , McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, p. 33.
3. JOHNSON, W.M. & MAXWELL, J.A., (1980), Rock and Mineral Analysis. Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York, 93-119.
4. GORDON, L., (1957), Coprecipitation of Radium with Barium Sulfate. Analytical Chemistry, 29: 34-37.
5. EML Procedures Manual, HASL-300, (1977), edited by John H. Harley, New York, E-Th-03-04.
6. PETROW, H.G.; COVER, A.; SCHIESSLE, W. & PARSONS, E., (1964), Radiochemical Determination of Radium-228 and Thorium-228 in Biological and Mineral Samples. Analytical Chemistry, 36: 1600-1603.
7. GOLDIN, A.S., (1961), Determination of dissolved Radium. Analytical Chemistry, 33: 406-409.
8. PENNA FRANCA, E., (1968), Radioatividade na Dieta dos Habitantes das Regiões Brasileiras de Elevada Radiação Natural. Tese de Doutorado, Instituto de Biofísica, UFRJ.
9. RYABCHIKOV, D.I. & RYABUKHIM, V.A., (1970), Analytical Chemistry of the Elements (Yttrium and the Lanthanide Elements). Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, London, 151.
10. KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J., (1966), Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 6. The MacMillan Company, New York, 454.