

12
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

QUIMICA DEL TORIO

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A :
RENE RIVERA TRIGOS**

MEXICO, D. F.

1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
HISTORIA	3
CAPITULO II	
OCURRENCIA Y MINERALOGIA	5
CAPITULO III	
RECURSOS MINERALES	13
3.1 Yacimientos del torio	13
3.1.1 Principales depósitos del torio en el mundo	15
3.2 Reservas mundiales del torio	16
CAPITULO IV	
IDENTIFICACION	18
4.1 Análisis cualitativo	19
CAPITULO V	
CONSIDERACIONES PARA LA SEPARACION DEL TORIO	21
5.1 Posición del torio en el sistema periódico	21
5.2 Estados de oxidación	23
5.3 Estado metálico	27
5.4 Estructura cristalina y radio iónico	27
5.5 Espectro de absorción y fluorescencia	28
5.6 Compuestos del torio	29
5.7 Reacciones cualitativas de los iones torio	29
CAPITULO VI	
SEPARACION DEL TORIO DE LAS TIERRAS RARAS	31
6.1 Métodos clásicos	32
6.1.1 Cristalización fraccionada	32
6.1.2 Precipitación fraccionada	33
6.1.3 Reacciones térmicas	34
6.2 Métodos modernos	34
6.2.1 Extracción por solventes	34

6.2.2 Intercambio iónico	36
6.3 Proceso de obtención del torio a partir de arena monacítica por medio de ataque ácido	43
6.3.1 Discusión del proceso	51
6.3.2 Precipitación selectiva del torio	61
6.4 Proceso de obtención del torio a partir de arena monacítica por medio de ataque básico	67
6.5 Costo estimado	71
6.6 Purificación del torio de U^{233} , Pa^{233} y productos de fisión	72
CAPITULO VII	
ANALISIS CUANTITATIVO	76
7.1 Separaciones	76
7.2 Métodos gravimétricos	78
7.2.1 Determinación del torio a partir de sus minerales	78
7.2.1.1 Método de la hexamina	78
7.2.1.2 Método del pirofosfato	81
7.2.1.3 Método de columna	83
7.2.1.4 Método del tiosulfato de sodio	86
7.3 Método volumétrico	87
7.3.1 Método del molibdato	87
7.4 Método colorimétrico	89
7.4.1 Determinación del torio en materiales de bajo grado	89
7.5 Determinación espectrofotométrica con una separación por intercambio iónico	92
7.6 Determinación del torio en las aleaciones de base magnesio	97
7.6.1 Método del benzoato-oxalato	97
7.7 Análisis por activación	100
7.8 Determinación de uranio y torio por espectrometría de rayos-X	103
7.9 Determinación del torio por espectrometría de masa (por dilución isotópica)	104
7.10 Determinación del torio por fluorescencia de rayos-X	104
CAPITULO VIII	
METALURGIA DEL TORIO	106
8.1 Condiciones generales	106
8.1.1 Reducción del óxido	107
8.1.2 Reducción del tetrafluoruro	109
8.1.3 Reducción del tetracloruro	111

8.1.4	<i>Electrólisis de sales fundidas</i>	111
8.1.5	<i>Descomposición del tetrayoduro</i>	113
8.2	<i>Metalografía</i>	115
CAPITULO IX		
PROPIEDADES DEL TORIO METALICO		116
9.1	<i>Propiedades físicas</i>	116
9.2	<i>Propiedades térmicas</i>	117
9.3	<i>Propiedades eléctricas</i>	117
9.4	<i>Propiedades ópticas</i>	118
9.5	<i>Propiedades nucleares</i>	118
9.6	<i>Propiedades de fabricación</i>	120
9.7	<i>Propiedades mecánicas</i>	121
9.8	<i>Propiedades químicas</i>	124
CAPITULO X		
FABRICACION Y TRATAMIENTOS TERMICOS DEL TORIO		127
10.1	<i>Mecanizado y fabricación</i>	127
10.2	<i>Tratamientos térmicos y recristalización</i>	127
10.3	<i>Metalurgia de polvos</i>	130
CAPITULO XI		
ALEACIONES DE TORIO		131
11.1	<i>Aleaciones torio-carbono</i>	131
11.2	<i>Aleaciones torio-circonio</i>	134
11.3	<i>Aleaciones torio-magnesio</i>	135
11.4	<i>Efectos de la irradiación sobre el torio y sus aleaciones</i>	137
CAPITULO XII		
COMPUESTOS DEL TORIO		139
CAPITULO XIII		
PRINCIPALES APLICACIONES DEL TORIO Y SUS COMPUESTOS		147
13.1	<i>Aplicaciones del metal</i>	147
13.2	<i>Aplicaciones de los compuestos del torio</i>	149
13.3	<i>Grados y especificaciones</i>	154
13.4	<i>Toxicidad del torio y prevenciones</i>	156
CAPITULO XIV		
PRODUCCION MUNDIAL		159

CAPITULO XV	161
DEMANDA	
CAPITULO XVI	163
FACTORES ECONOMICOS	164
CONCLUSIONES	166
APENDICE	173
BIBLIOGRAFIA GENERAL	

INTRODUCCION

Un mundo gobernado por el átomo es absurdo.

El avance tecnológico está ligado con la capacidad del hombre para disponer de las fuentes de energía disponibles. La posibilidad de aplicar — fuerzas naturales, primero, y más tarde la conversión de recursos fósiles — en energía calorífica, aprovechable de muy diversas formas, ha sido lucha — milenaria.

Aún cuando la naturaleza de la unión entre partículas nucleares es todavía apenas comprendida, afortunadamente es posible predecir con gran exactitud, cuánta energía se desarrolla cuando son transformados los núcleos — inestables. La exactitud de ésta predicción es posible por medio de la famosa ecuación masa-energía de Einstein. La pequeña cantidad de masa que ha desaparecido es transformada en gran cantidad de energía representada por — la radiación, que es el hecho fundamental del campo de la energía atómica. En números, por ejemplo, que si la m tomada es medio kilo — incidentalmente, no hay diferencia por el material que se considere — entonces, la energía — resultante de su conversión sería doce mil millones de kilovatios-horas. — Es difícilísimo visualizar ésta cantidad de energía, pero como ayuda para — entenderlo, sería aproximadamente la cantidad de energía usada por una ciudad de diez mil habitantes durante todo un año. Esta cantidad de material al desaparecer, daría la misma cantidad de energía que se obtiene al quemar 800 millones de litros de gasolina ó 1'500,000 toneladas de carbón de piedra.

De elementos encontrados en la naturaleza, solo los más pesados, con — algunas excepciones, muestran inestabilidad y transformaciones espontáneas, implicando siempre un decrecimiento en la masa y una emisión de radiación. No obstante, el físico inglés Rutherford demostró que era posible transformar átomos de una forma a otra por medios artificiales, y desde entonces, — con su llamada Transmutación artificial, las posibilidades de cambios nucleares han aumentado en grado extraordinario.

Aunado a las investigaciones nucleares se encuentra el *torio* como fuente potencial de combustible nuclear, debido a que es un material fértil, - que aunque no es fisiónable por sí mismo, por la captura de neutrones da lugar a uranio-233 que sí lo es. Esto es, si un reactor se carga con torio - que contenga algo de uranio-233 o uranio-235 habrá una reacción autosostenida, convirtiendo al torio-232 en uranio-233, prosiguiendo así la reacción, pues este uranio-233 regenerará automáticamente la materia fisiónable, desde luego bajo ciertas condiciones, que ya son posibles en la actualidad.

Hoy en día, el torio tiene otros usos que lo hacen de interés considerable, esto se debe a los grandes avances logrados, consecuencia de las arduas investigaciones de los últimos años.

En 1983, la mayor parte del consumo de torio en los Estados Unidos, se destinó a la producción de refractarios, más del 53 por ciento, lo que nos da una idea del alcance que tiene para este fin. Un 17 por ciento se destinó en la producción de capuchones de incandescencia para lámparas a gas. - Es significativo mencionar la importancia que está adquiriendo en aleaciones de base magnesio dentro de la industria aeroespacial, así como en electrodos.

Aún cuando las aplicaciones han sido un tanto restringidas, hoy en día se le ha ido utilizando cada vez más y se prevén usos importantes para un futuro próximo.

Por lo anterior, el presente trabajo se ha elaborado a fin de divulgar la utilización del torio para fines pacíficos, cuyo recto aprovechamiento - en campos ya conocidos y en otros apenas previsibles puede y debe traer - consigo un caudal de inagotables beneficios.

I HISTORIA

El torio fué descubierto en 1828 por el químico sueco Berzelius cuando aisló al elemento de una muestra de mineral negro encontrado en la isla de Lövön cerca de Bruig, Noruega. El nombre del elemento torio se debe en honor al dios escandinavo de la guerra Thor. Aquel mineral se conoce ahora como torita, el cual es fundamentalmente un ortosilicato de torio ($ThSiO_4$). No hubo ninguna atención en particular hacia el elemento hasta 1885, cuando Auer von Welsbach introdujo un capuchón de rayón dentro de una solución de nitratos de torio y cerio, después éste se inflamó, transformando así los nitratos en óxidos, que incandescentes emitían una luz blanca brillante y persistente. La composición del capuchón ya incinerado contenía cerca de 1 por ciento de óxido de cerio, entre 0.6 y 1.0 por ciento de SO_3 y el resto de óxido de torio.

En 1893, Welsbach patentó el uso de una mezcla que contenía 98 a 99 por ciento de torio para capuchones Auer y, desde entonces esta industria creció rápidamente.

El torio como derivado de la monacita, un fosfato de tierras raras, comenzó a ser producido cerca de 1894 en Carolina del Norte; sin embargo, esta producción fué opacada por la producción del Brasil, la cual principió en 1895 y tuvo un gran auge hasta 1914, en que dominó el mercado mundial. En la India la producción del torio comenzó más o menos en 1911, en este año las manufacturas alemanas organizaron un monopolio de la industria del nitrato de torio. Y fué hasta el periodo de 1900 a 1920 cuando el torio asumió una posición considerable en su importancia comercial.

Durante la primera Guerra Mundial, de 1914 a 1918, se consumieron anualmente más de 30 millones de capuchones Auer*. Después de esta guerra, la iluminación con gas declinó gradualmente hasta que fué desplazada por energía eléctrica, lo que originó una aguda baja en la demanda de tales capuchones y en consecuencia del torio.

* S.K. Datta and G.B. Banerjee, Incandescent Gas Mantle Industry.- Anal. Chim. acta, 12, 323, 1955.

Por los años 1930's se produjeron trescientos mil kilogramos de nitrato de torio.

En la segunda Guerra Mundial, de 1939 a 1945, se cortó el suministro a Alemania, lo que permitió que la producción del torio se expandiera a otros países. Durante este periodo se incrementó la demanda del torio, el cual - fué usado para la producción de capuchones para lámparas a gas y en aleaciones que soportan altas temperaturas.

El desarrollo de la energía nuclear y el descubrimiento en 1946 del torio-232, el cual puede ser transmutado a uranio-233, incrementó el interés en el torio como fuente potencial de energía nuclear.

Hacia 1950 en México, en el estado de Oaxaca, se estuvo extrayendo el mineral alanita, que es un silicato de calcio, fierro, aluminio, lantánidos, itrio y torio, y se embarcaba por ferrocarril rumbo al extranjero en forma clandestina, pagándose a los gambusinos en esa época \$ 800.00 M.N. por tonelada.

Durante los años 1950's, la explotación del torio se intensificó en los Estados Unidos y en otras partes del mundo. En Canadá y en la República de Africa del Sur se comenzó a producir; la India y Brasil impusieron el control de las exportaciones de torio.

En 1959, la producción comenzó en el área de Lago Elliot en Ontario, - Canadá, donde el torio se recuperaba de los desperdicios de uranio. Aunque más de 50,000 toneladas de óxido de torio están contenidas en los desperdicios de uranio, tal procesamiento fué descontinuado durante 1968 debido a la falta de demanda.

En la década de 1960's Australia llegó a ser el primer abastecedor de los Estados Unidos.

De 1967 a 1969, casi la mitad de la producción mundial de monacita fué importada a los Estados Unidos. En 1969, las importaciones de monacita a los Estados Unidos fueron de 4,483 toneladas. En los Estados Unidos, la Titanium Enterprises desde 1979 obtiene monacita como un subproducto de la recuperación de los minerales de titanio y circón en Florida.

II OCURRENCIA Y MINERALOGIA DEL TORIO

El torio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza a bajas concentraciones, por lo que los yacimientos de importancia no son muchos. - Se estima que el contenido de torio en la corteza terrestre, es de unas - cuatro veces la del uranio; es decir está comprendido entre 0.0003 y 0.001 por ciento. En rocas alcalinas, la concentración del torio es mucho más - baja que en las rocas ácidas. Por ejemplo, su contenido promedio en dunitas es de 0.0005 por ciento en peso comparado con 0.0012 por ciento en peso en granitos. En la hidrósfera, el contenido de torio fluctúa entre 10^{-5} y 10^{-9} g/l.*

Los minerales de torio se encuentran usualmente en rocas ígneas, pegmatitas y en placeres. Los depósitos de placer y pegmatíticos son los más - importantes comercialmente como fuentes de torio.

Valores promedio para el contenido de torio en rocas silíceas se dan a continuación:

<u>TABLA No. 2.1</u>	<u>Tipo de roca</u>	<u>Tb. ppa.-</u>
	Rocas ultrabásicas	0.003
	Basalto y diabasa	2
	Sienita	10
	Granodiorita	10
	Granito	12
	Shale (pizarra blanda)	12
	Caliza	1

El número de minerales que contienen torio sobrepasa el centenar, pero desde el punto de vista comercial, casi todo el torio producido en el mundo se obtiene a partir de la monacita, un fosfato de tierras raras, que se en-

* F.L. Cuthbert, Thorium Production Technology. Addison-Wesley Publishing Co., Mass. 1958.

cuentra en acumulaciones de arenas detríticas, y que además contienen otros minerales pesados (rutilo, ilmenita y circón, etc.). Los dos minerales más ricos en torio son la torita (un silicato de torio con cerca de 60 por ciento en torio) y la torianita (un óxido de torio-uranio, conteniendo casi 90 por ciento en torio), sin embargo estos dos minerales raramente se encuentran, por lo que casi no son de valor práctico.

El torio se encuentra usualmente con las tierras raras y muy frecuentemente con titanio, niobio, tantalio y uranio. Los minerales más importantes se describen como sigue:

a). Auerlita

Es de suponerse que es un silicofosfato de torio. Dureza de 2.5-3 y una gravedad específica de 4.1-4.8. Color amarillo.

Se encuentra principalmente en el condado Henderson, en Carolina del Norte.

b). Cariocerita

Cristalografía. Hexagonal, romboédrico.

Propiedades físicas. Cristales de hábito tabular, tiene una dureza de 5-6 y una gravedad específica de 4.29, es de color moreno. Además es isotrópico.

Composición. Se parece a la melanocerita, un fluorsilicato de Ce , Y y Ca , el contenido de torio es variable. Se encuentra en el distrito de Langesunfiord, al sur de Noruega.

c). Híblita

Los materiales de alteración de torita que ocurren en Hybla, Ontario, en pequeñas cantidades han sido llamados alfa y beta híblita. Por pruebas cualitativas parecen ser sulfosilicatos básicos hidratados de torio

con mínimas cantidades de uranio, fierro y plomo. La alfa-hiblita es perlina o blanca. Isotrópica. La beta-hiblita es de color amarillo obscuro. - Lustre resinoso, isotrópico.

d). Hidrotorita

Es un silicato hidratado de torio. Color de ante rosado pálido. Isotrópico, es fuertemente radiactiva, dureza 1-2, es un producto de la alteración de la mackintoshita, que se encuentra en las pegmatitas, en Wodgina, - en Australia Occidental.

e). Itriocrasita

Cristalografía. Ortorrómbico.

Propiedades físicas. Dureza 5.5-6, gravedad específica 4.8, es infusible, color negro con lustre píceo a resinoso. Isotrópica.

Composición. Es un titanato de tierras raras de itrio y torio. Se encuentra en el condado Burnet, en Llano Texas, en los Estados Unidos.

f). Mackintoshita

Cristalografía. Tetragonal.

Propiedades físicas. Macizo, dureza 5.5 y gravedad específica de 5.4, es de color negro e isotrópico.

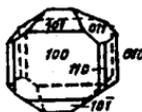
Composición. Es un silicato de uranio, torio, cerio, etc.. Se entra en el condado Llano Texas, en los Estados Unidos.

g). Monacita (Ce, La, Y, Th) (PO₄)

Cristalografía. Monoclínico; Prismático. Cristales comunmente pequeños, con frecuencia aplanados en (100) o alargados paralelamente al eje b.

Por lo general se presenta en forma de masas granulares y como arenas.

Propiedades físicas. Clivaje pobre (100). Fractura concoidea a irregular. Quebradiza, dureza 5.5. Gravedad específica de 4.9 a 5.3, lustre - resinoso. Color amarillo a café-rojizo, translúcido.



Cristal de monacita

Composición. Los depósitos de monacita proveen la mayor parte de material bruto para la producción de torio, a pesar de su bajo contenido de torio (1.4 a 28 por ciento de Th).

TABLA No. 2.2 Análisis químico de una mena monacítica

	%
P_2O_5	24-29
Oxidos de tierras raras	55-60
ThO_2	5-10
U_3O_8	0.2-0.4
SiO_2	1-3
CaO	0.2-0.8
Fe_2O_3	1-2
Al_2O_3	0.1-0.8

Debido a la presencia de torio y pequeñas cantidades de uranio y también a los productos de desintegración, la monacita es radiactiva. Y debido a que se encuentra sílice en la monacita, se ha considerado que el torio existe generalmente en forma de silicato de torio.

Origen y yacimientos. La monacita ocurre como un mineral secundario - en granitos, gneises, aplitas y pegmatitas; generalmente en poca cantidad,-

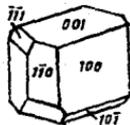
aunque en ciertas regiones las rocas contienen bastante monacita y al igual que sus arenas, pueden contenerla en cantidades comerciales. Se encuentra en arenas a causa de su resistencia al ataque químico y a su alta gravedad específica, cualidad que le permite acumularse en lugares cercanos a las playas en donde también se encuentra junto con otros minerales pesados, tales como la ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2), circón (ZrSiO_4), casiterita (SnO_2) y magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Existen grandes depósitos en las costas de Bahía y Espirito Santo (6 por ciento de ThO_2), en Brasil; en las costas de Malabar y Tranvacore (8-10 por ciento de ThO_2), en la India; en Carolina del Norte, Virginia y Colorado, en los Estados Unidos; y en la región de Van Rhynsdorp, en Africa del Sur. Esta última es una de las acumulaciones más importantes que se conocen.

h). Ortita o Alanita $\text{X}_2\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$

Cristalografía. Monoclínico; prismático. Aspecto de los cristales: tabular grueso, a veces vacilar. Es frecuente la de granos impregnados, menos frecuente la de masas continuas.

Propiedades físicas. Lustre submetálico a resinoso. Dureza 5.5 a 6. Color café a negro. A menudo se presenta cubierto con un producto de alteración amarillo-café. Es translúcido, y transmite la luz a través de fillos delgados. Es radiactiva.



Cristal de alanita

Composición. Presenta grandes variaciones en el contenido de los distintos óxidos, Ce_2O_3 hasta el 6 por ciento, $(\text{La} \dots)_2\text{O}_3$, hasta 7 por ciento.

Además de los componentes citados en la fórmula química se observan Na_2O , a veces MgO , MnO , Y_2O_3 hasta el 5 por ciento y para el ThO_2 hasta el 3 por ciento. En general es un silicato de composición variable donde $\text{X}=\text{Ca}$, Ce , La , Th y Na ; y $\text{Y}=\text{Al}$, Fe , Mn , Be y Mg . Ocorre como un mineral secunda-

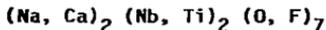
rio de muchas rocas ígneas tales como el granito, sienita, diorita y pegmatita. Importantes yacimientos de este elemento se localizan en Miask, y Montes Urales, en la URSS; en Madagascar. En Norteamérica se encuentra en Moriah, Monroe y Edenville, en Nueva York; Franklin, en Nueva Jersey; y Barringer Hill, en Texas. En México se ha encontrado en las pegmatitas oaxaqueñas; en tamaños de 1 a 25 cm de largo, con 0.8-2.7 por ciento de torio.

i). Pirocloro $(Na, Ca, Ce)_2 Nb_2O_6F$

Cristalografía. Isométrico, comunmente en forma de octaedros y también en forma de granos.

Propiedades físicas. El mineral natural tiene una estructura heterogénea, pero recupera su estructura normal al calentarse, la que coincide con la estructura del pirocloro artificial. Crucero; octaédrico, algunas veces claro. Fractura concoidea. Quebradizo, con una dureza de 5.5 y una gravedad específica de 4.2. Infusible, lustre resinoso, este último en superficies de fractura. Color moreno. Raya morena clara. Subtranslúcido a opaco. Isotrópico.

Composición. Está constituido por un niobiato de los metales del cerio, calcio y otras bases, también con titanio, torio y flúor. Es probable que sea un metaniobiato con un titanato. La fórmula sugerida por el estudio de rayos-X es :



Ocurre en la sienita en Fredriksvärn y Larvik, en Noruega; cerca de Miask en los Montes Ilmen, en la URSS. Su nombre se debe a que al soplete se vuelve verde amarillento.

j). Torianita $(Th, U) O_2$

Cristalografía. Isométrico, hábito cúbico.

Propiedades físicas. Dureza 6.5, gravedad específica 9.3, de color negro. es radiactivo e isotrópico, es además, casi opaco.

Composición. Es un óxido de Th y U, el cual generalmente se obtiene - de gravas de gemas de Balangoda, en Sri Lanka (Ceilán). También se encuentra cerca de Betroka, en Madagascar.

El mineral negro se encuentra primariamente en pegmatitas y secundariamente en arenas de aluvión. El contenido de torio llega a 70-80 por ciento de ThO_2 ; además el mineral contiene cerca de 15 por ciento de UO_2 , 7-8 por ciento de óxidos de cerio, plomo, SiO_2 , CaO y Fe_2O_3 .

k). Torita ThSiO_4

Varietades. Orangita, variedad transparente de color naranja; uranotrita con UO_2 (hasta 10-16 por ciento); mackintoshita y torogumita, también con UO_2 , pero más ricas en H_2O ; auerlita, variedad fosfórica rica en agua.

Cristalografía. Cristaliza en el sistema tetragonal. Los cristales - son muy raros; poseen el mismo aspecto que los cristales de circón. Suele encontrarse bajo la forma de granos, es menos frecuente en masas.

Propiedades físicas. Color negro, pardo, amarillo, naranja. Raya obscura, naranja clara (en la orangita). Brillo vítreo, graso. Dureza 4.5-5 (es menor en las variedades modificadas). Frágil. Clivaje no tiene. Fractura concoidea. Gravedad específica 5.4. Todas las variedades son muy radiactivas.



Cristal de torita

Composición. La torita es un silicato de torio, 50-71 por ciento de ThO_2 , el cual casi siempre se encuentra hidratado, conteniendo también tierras raras, CaO , Fe_2O_3 , etc..

Origen y yacimientos. Suele formarse en fases tardías de cristalización de ciertas rocas magmáticas ácidas y alcalinas. Es más común en formaciones pegmatíticas. La orangita y la torita se encuentran en varios lugares de Langesundflord, Noruega, en granitos y sienitas. Se encuentra en - pequeñas cantidades en Suecia; en la isla de Madagascar, etc..

l). Torotungstita

Cristalografía. Cristales microscópicos tabulares prismáticos y probablemente ortorrómbico. Los cristales muestran extinción paralela.

Propiedades físicas. Es macizo y tiene una gravedad específica de 5.5

Composición. Esencialmente contiene óxidos de tungsteno y torio con pequeñas cantidades de agua, tierras raras, circón, alúmina, etc.. Es de fórmula dudosa, ocurre en trozos en depósitos aluviales sobre granito en Pulai en el distrito Knita de Perak, en los Estados Malayos.

m). Zirquelita (Ca, Fe) (Zr, Ti, Th)₂O₅

Cristalografía. Isométrico, de hábito octaédrico.

Propiedades físicas. Dureza 5.5, gravedad específica 4.7, color negro, lustre resinoso, se encuentra en Jacupiranga, Sao Paulo, en Brasil. También se ha encontrado en Sri Lanka (Ceilán).

III RECURSOS MINERALES

3.1 YACIMIENTOS DE TORIO

Aunque el torio en la naturaleza está muy dispersado, casi todo el torio producido en el mundo se obtiene a partir de la monacita, que se encuentra en las arenas de las playas, como un subproducto de los minerales de titanio (rutilo e ilmenita).

Los principales países productores de monacita son: Australia, Brasil, la India, Indonesia, Malasia, Noruega, Nigeria y los Estados Unidos.

Además, se recupera también torio como un subproducto de las instalaciones de producción del uranio en Canadá y en la República Malgache a partir de la torianita.

Los contenidos de torio en la monacita varían de acuerdo a la localidad e incluso dentro de los mismos depósitos. La monacita de la India tiene el más alto contenido de torio, que es de 8.5 por ciento de ThO_2 . Las arenas monacíticas de Malasia contienen 8 por ciento de ThO_2 , y las arenas de Madagascar y Australia contienen 7.5 por ciento de ThO_2 y 7.0 por ciento, respectivamente. La monacita del Brasil contiene 6.5 por ciento de ThO_2 . - Indonesia, la República de Corea, Nigeria, la República de SudAfrica, y - Sri Lanka tienen monacita que contiene cerca de 6 por ciento de ThO_2 . Las arenas del sureste de los Estados Unidos son bajas en torio y contienen - ThO_2 de 4 a 4.5 por ciento.

En México, más específicamente en el Valle de Oaxaca, una gran parte de esta provincia, en las inmediaciones de Telixtlahuaca, contiene numerosas pegmatitas, de las cuales se han extraído minerales de uranio y torio, principalmente: betafita y alanita, y en menor cantidad, pechblenda, uranotorita y monacita.

Además, al noroeste, norte y noreste de la Ciudad de Oaxaca existen se

dimentos jurásicos, de carácter continental, que presentan una gran semejanza con los de la Meseta del Colorado, en los Estados Unidos.

El torio fué encontrado en México por primera vez en el mineral conocido como alanita junto con un gran contenido de tierras raras del grupo del cerio, en las pegmatitas oaxaqueñas. Actualmente, en los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial se lleva a cabo una experimentación para la separación de las tierras raras. Por tal motivo, y por razones técnicas es necesario separar al torio.*

Al igual que el uranio, el torio es una reserva mineral nacional, por lo que únicamente el Gobierno Federal puede disponer de él a través de empresas gubernamentales.

*Zabre, Hugo: El Torio en México, Tecnología LANFI, 1979

3.3.1 Principales depósitos de torio en el mundo

Localización

Estados Unidos :	
Costa Atlántica	arenas de playas
Norte y Sur de Carolina	placeres fluviales
Idaho y Montana	placeres fluviales
Distrito de Lemhi Pass	vetas
Montañas Wet, Colorado	vetas
Distrito Powderthorn, Col.	vetas
Distrito Mountain Pass, Calif	vetas y carbonatitas
Area Palmer, Michigan	conglomerados
Montaña Bald, Wyoming	conglomerados
Australia	
	arenas de playas
Brasil :	
Costa Atlántica	arenas de playas
Morro de Ferro, Minas Gerais	rocas alcalinas
Araxa, Minas Gerais	carbonatitas
Canadá : Lago Elliot, Ontario	
	conglomerados
Egipto : Costa del Mediterráneo	arenas de playas
India : Varias áreas, incluyendo	
Kerala y Bengala Occidental	placeres
Kenia : Mima Hill, Mombasa	carbonatitas
Corea	arenas fluviales y playas
Malasia	placeres
Noruega: Distrito Fen	
	carbonatitas
SudAfrica: Transvaal	
	carbonatitas
Turquía: Area de Eskisehira	
	vetas
Uganda : Sukulu y Eartem	
	carbonatitas
Africa Oeste: Nigeria, Sierra Leone	
	placeres

3.2 RESERVAS MUNDIALES DE TORIO

Las reservas mundiales de torio aún no han sido evaluadas de una manera exacta, dada la poca utilización actual del metal y el poco conocimiento que se tiene para ser usado en grandes cantidades. Sin embargo, se puede considerar como razonable la existencia de más de 1'250,000 toneladas de ThO_2 * - Casi la mitad de estas reservas se encuentran en los grandes depósitos aluviales de la India. Las demás reservas de torio se encuentran en depósitos de placer repartidas en varias partes del mundo. El resto en filones en los Estados Unidos y en los minerales de uranio en el distrito de Lago Elliot en Canadá, aunque en este último país el torio se encuentra íntimamente unido - al uranio y enviándolo a las escombreras. Se estima que en estas escombreras se encuentran ya almacenadas más de 50,000 toneladas de ThO_2 .

Las reservas de torio estimadas en 1985, se distribuyen en la TABLA No. 3.1.

Una cantidad muy razonable de torio (100,000 toneladas de ThO_2) se encuentra en los Estados Unidos, en el distrito de Paso Lemhi de Idaho y Montana.

En Brasil, los depósitos de monacita se extienden a lo largo de las costas de los Estados de Espirito Santo, Bahía y Río de Janeiro. La reserva total de monacita en Brasil se ha estimado en 2,000 toneladas de óxido de torio.

TABLA No. 3.1 Distribución de las reservas de torio
(miles de toneladas de ThO_2)

País	Reservas base *	Reservas
Norte América: Estados Unidos	220	218
Canadá	253	230
SudAmérica : Brasil	9	2
Europa : URSS	50	46
Noruega	183	166
Africa : Egipto	13	11
Kenia	1	1
Madagascar	9	7
Malawi	33	30
Nigeria	19	17
República de SudAfrica	35	39
Asia : India	386	343
Malasia	5	4
República de Corea	5	5
Sri Lanka (Ceilán)	2	1
Oceanía : Australia	25	23
	<hr/>	<hr/>
Total Mundial	1,248	1,143

* Las reservas base incluyen los recursos demostrados que son económicamente explotables (reservas), reservas marginales, y algunos recursos subeconómicos.

IV IDENTIFICACION

Generalmente es adecuado separar al torio como oxalato, junto con el - escandio y tierras raras, de los elementos comunes y también del circonio y del titanio. Esto se realiza por disolución del grupo del hidróxido de amonio en ácido clorhídrico y añadiendo un exceso de ácido oxálico en caliente, a una solución debilmente ácida (no mayor de 1 N). La solución se deja mínimo seis horas, y preferible toda la noche, antes de la filtración. La - presencia de las sales de amonio no es deseable en este punto. El precipitado se calcina a una temperatura no mayor de 600°C y el óxido se disuelve en ácido nítrico 1:1. Una parte de una solución ácida de peróxido de hidrógeno se añade en exceso. El pH se ajusta entre 0.5-1.5 usando hidróxido de amonio y la mezcla se calienta a 60°C y se deja reposar. Un precipitado - blanco indica la presencia de torio.

Los métodos espectroscópicos son poco usados para la detección del torio debido a que la sensibilidad no es buena, además que sus espectros contienen muchas líneas. Las líneas más características que pueden ser usadas para la identificación del elemento son 2870.4 Å y 4019.1 Å. Las sales - de lantano interfieren seriamente con la detección del torio.

La detección radiactiva para el torio generalmente se complica por la presencia del uranio. Una medición se puede hacer con el contador tipo - Geiger-Müller, sin embargo, resultados positivos no necesariamente indican la presencia de torio.

La detección del catión de torio puede llevarse a cabo con KIO_4 . Se - añaden 5 ml de un ácido débil + 5 gotas de HNO_3 (7.5 N) + unas cuantas gotas de solución saturada de reactivo. Se observa un precipitado blanco. - Interfieren los elementos: Ag, Hg, Sn, Ti, y Zr. No interfieren las tierras raras.

Mediante un método potenciométrico se puede conseguir la detección:

Se añaden 25 ml de solución del ión torio + hexamina sólida a pH cercano a 4.6; añadir 40 ml de EDTA 0.05 M y titular por retroceso el exceso con una solución estándar de nitrato de plomo.

4.1 ANALISIS CUALITATIVO

Antes de proceder al análisis cuantitativo debe obtenerse información posible sobre la composición cualitativa de la muestra a analizar, ya que - ésto determinará el curso del análisis cuantitativo.

La selección del método que va a ser usado para la descomposición química está en función no solo del mineral, sino también del contenido de torio en el mismo. Métodos especiales son usados para el análisis de materiales que contienen solo trazas de torio. Estos métodos deben ser discutidos separadamente. En el análisis de muestras complejas, tal como la monacita, antes de que la muestra sea descompuesta ésta es dividida en tres fracciones; magnéticamente fuerte (ilmenita), débilmente magnética (monacita) y no magnética (citrón, arenas de cuarzo, rutilo y granate).

Los minerales fosfatados, tal como la monacita son usualmente descompuestos por un tratamiento prolongado con ácido sulfúrico a 200°C o más, lo que dura entre 5 a 8 horas. Por esta razón algunos autores recomiendan utilizar ácido perclórico caliente en lugar del ácido sulfúrico, lo que reduce considerablemente el tiempo de operación.

En ocasiones la monacita se descompone por fusión con hidróxido de sodio o peróxido, sin embargo mejores resultados se obtienen usando carbonato de sodio, debido a que éste tiene mayor pureza y además que los hidróxidos atacan fuertemente los recipientes de fusión.

Los minerales silicatados, tales como la torita, orangita, ortita, etc., son descompuestos rápidamente por evaporación 2 ó 3 veces con ácido clorhídrico concentrado. Los minerales silicatados también son descompuestos rápidamente por fusión con hidróxido de sodio.

Los óxidos. que contienen grandes cantidades de torio (torotungstita) - son muy difíciles de descomponer con ácido sulfúrico, por esta razón estos - son descompuestos con bisulfato de potasio o con piro-sulfato de sodio o de - potasio. Algo de platino se puede disolver del crisol de platino usado en - la fusión, debido a que las sales de potasio tienen un efecto vigoroso sobre el recipiente. En algunos casos los óxidos son descompuestos por cloración a 420°C.

Los fluoruros, son descompuestos por tratamiento con ácido sulfúrico - concentrado.

Tantalatos, niobatos y titanobatos, como el pirocloro, son descompues- tos por fusión con bisulfatos o piro-sulfatos alcalinos, o por tratamiento - con ácido fluorhídrico.

Un buen método para la descomposición de titanatos es realizar la fu- sión con NaOH en crisoles de plata o níquel.

La uranotorita se descompone con ácido nítrico, al igual que la toriani- ta, ya que los disuelve completamente al mismo tiempo que oxida al estado - hexavalente.

La torogumita, un mineral de uranio de alto contenido de torio, puede - ser fundida con carbonato de sodio y la fusión se lixivía con ácido clorhí- drico.

Una vez puesta la muestra en solución, el torio puede ser separado para su determinación cuantitativa.

V CONSIDERACIONES PARA LA SEPARACION DEL TORIO

Usualmente y debido a que el torio siempre se encuentra acompañado de las tierras raras, y muy frecuentemente con titanio, uranio, niobio, tantalio y otros, se hace necesario estudiar sus propiedades tanto físicas como químicas, así como las de sus elementos acompañantes, para así lograr su separación y su posterior utilización.

5.1 POSICION DEL TORIO EN EL SISTEMA PERIODICO

Cerca de 1944, la localización de los elementos pesados en la tabla periódica fué materia de discusión, y los elementos tales como el torio, protactinio, y uranio comunmente estaban situados inmediatamente abajo de los elementos hafnio, tantalio y tungsteno. En 1944, sobre las bases de los estudios de la química del neptunio y del plutonio, la similaridad de los actínidos y los lantánidos fué reconocida. Seaborg y otros investigadores sugirieron una completa diferencia en la posición del torio y fué colocado como primer miembro del grupo de los actínidos.

La validez de esta asunción fué confirmada por las diferencias en la conducta del torio con la de los elementos del grupo del titanio lo cual se muestra, por ejemplo, en la variación de la gravedad específica y el punto de fusión entre el torio y el titanio. Hay también diferencias en la composición química y propiedades de los hidruros, nitruros, carburos, y algunos otros compuestos. Además de la ocurrencia del torio junto con el uranio y las tierras raras, que es una indicación significativa de la posición del torio en el grupo de los actínidos.

El elemento torio, tiene como símbolo químico Th o su símbolo isotópico Th^{232} , peso atómico 232.038 y de número atómico 90. Propiedad ácido-base: debilmente básico. Es muy reductor. De manera análoga a los elementos que siguen al lantano, la familia de las tierras raras, los elementos a continuación del actinio, y que por ello constituyen la familia de los "actínidos", forman a su vez un grupo de elementos parecidos entre sí, y re

lacionados estructuralmente a los de las tierras raras, pues así como en és tos se iba formando el subnivel $4f$ dejando invariables los niveles - - - $5 (5s^2 5p^6 5d^1)$ y $6 (6s^2)$; en los actínidos, los electrones diferenciadores van ocupando los orbitales del subnivel $5f$ dejando inmodificados los niveles - $6 (6s^2 6p^2 6d^1)$ y $7 (7s^2)$, con muy pocas anomalías en la ordenación y distribución regular de los electrones.

Los elementos actínidos comprenden los números atómicos del 90 hasta - el 103. Los elementos con un número atómico mayor que el del uranio, se - agrupan asimismo con el nombre de "transuránicos". En muchos casos, cada - uno de los elementos tienen un número determinado de isótopos, algunos de - los cuales pueden ser obtenidos en forma isotópicamente pura.

La TABLA No. 5.1 muestra la configuración electrónica o la mejor pre- dicción de los actínidos. Información similar de los lantánidos está dada para propósito de comparación.

Como se indica, los 14 electrones se añaden en $4f$ en la serie de los - lantánidos, empezando con el cerio (N.A. 58) y finalizando con el lutecio - (N.A. 71); y en los actínidos, 14 electrones se añaden en $5f$, empezando - formalmente con el torio y finalizando con el laurencio.

En los casos del actinio, torio, uranio, y americio, las configuracio- nes fueron determinadas por análisis de datos espectroscópicos obtenidos en conexión con las mediciones de las líneas de emisión para átomos gaseosos - cargados y neutros.

Como se puede ver, existe cierta similaridad entre las dos series:

- 1) El parecido espectroscópico y su conducta magnética, la cual aumen- ta debido a la similaridad en las configuraciones electrónicas en el mismo estado de oxidación de los iones, y
- 2) La correspondencia en sus propiedades cristalográficas, debido al

cercano parecido entre sus radios iónicos, cuando tienen la misma carga. Otro punto muy importante es también el gran parecido entre los elementos que constituyen el grupo de los actínidos, por lo que es necesario describir su química.

TABLA No. 5.1 Configuración electrónica "exterior"

89	actinio	$6d7s^2$	57	lantano	$5d6s^2$
90	torio	$6d^27s^2$	58	cerio	$4f^15d6s^2$
91	protactinio	$5f^26d7s^2$ ó $5f^16d^27s^2$	59	praseodimio	$4f^36s^2$
92	uranio	$5f^36d7s^2$	60	neodimio	$4f^46s^2$
93	neptunio	$5f^46d7s^2$	61	promecio	$4f^56s^2$
94	plutonio	$5f^67s^2$	62	samario	$4f^66s^2$
95	americio	$5f^77s^2$	63	europio	$4f^76s^2$
96	curio	$5f^76d7s^2$	64	gadolinio	$4f^75d6s^2$
97	berkelio	$(5f^86d7s^2$ ó $5f^97s^2)$	65	terbio	$(5f^96s^2$
98	californio	$(5f^{10}7s^2)$	66	disprobio	$4f^{10}6s^2$
99	einsteinio	$(5f^{11}7s^2)$	67	holmio	$4f^{11}6s^2$
100	fermio	$(5f^{12}7s^2)$	68	erbio	$4f^{12}6s^2$
101	mendelevio	$(5f^{13}7s^2)$	69	tulio	$4f^{13}5s^2$
102	nobelio	$(5f^{14}7s^2)$	70	iterbio	$4f^{14}6s^2$
103	laurencio	$(5f^{14}6c7s^2)$	71	lutecio	$4f^{14}5d6s^2$

5.2 ESTADOS DE OXIDACION

Los estados de oxidación se presentan en la TABLA No. 5.2.

Los más estables están designados por la letra más negra, y aquellos - que son inestables, están con paréntesis.

En soluciones acuosas, existen cuatro tipos de cationes, éstos y sus - colores se enlistan en la TABLA No. 5.3

Los espacios vacíos indican que el estado de oxidación no existe en -

soluciones acuosas.

TABLA No. 5.2 Estados de oxidación de los actínidos

Elemento	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Hd	No	Lr
Número atómico	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Estados de oxidación	3	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)				
			5	5	5	5	5								
				6	6	6	6								
					7	7									

TABLA No. 5.3 Tipos de iones y colores para los iones actínidos

Elemento	M^{+3}	M^{+4}	MO_2^+	MO_2^+	MO_5^{3-}
Actinio	bajo color				
Torio		bajo color			
Protactinio		bajo color	poco color		
Uranio	rojo	verde	desconocido	amarillo	
Neptunio	azul-púrpura	amarillo-verde	verde	rosa-rojo	verde
Plutonio	azul-violeta	canela a café	rojo-púrpura	amarillo-rosa	verde
Americio	rosa	desconocido		coloreado raro	
Curio	bajo color	desconocido	amarillo		

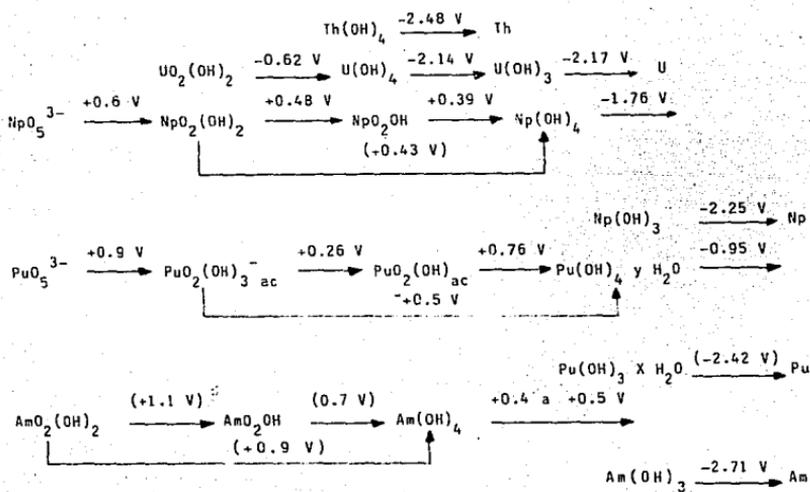
Los potenciales de reducción* para los actínidos se muestran en la TABLA No. 5.4. Estos potenciales formales están definidos sobre las bases de la p_areja ión hidrógeno-hidrógeno, tomado como cero volts.. Valores estimados están con paréntesis.

Una característica importante del torio es que puede existir en soluciones acuosas.

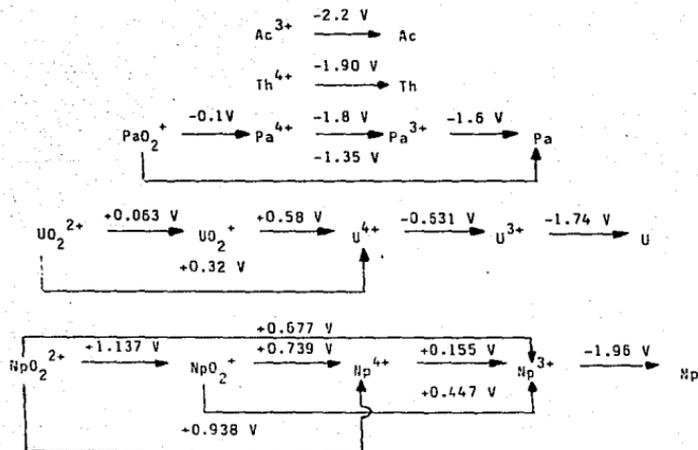
* Convención europea : $M^{+n} + ne^- \longrightarrow M^0$

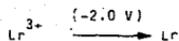
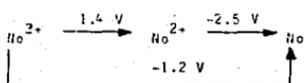
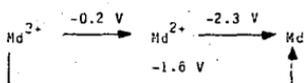
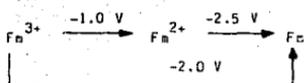
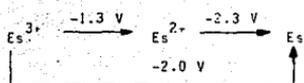
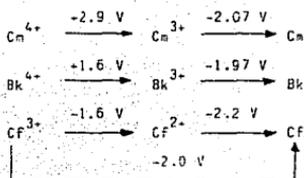
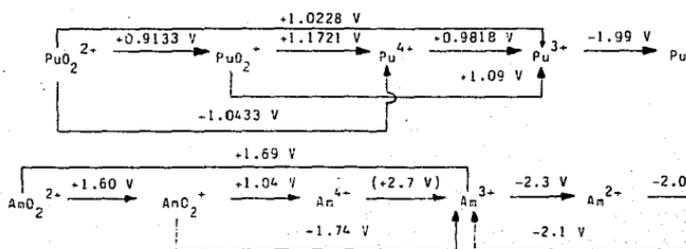
TABLA No. 5.4 Potenciales de reducción

En soluciones alcalinas



En soluciones ácidas





5.3 ESTADO METALICO

Los metales actínidos, generalmente están acompañados de los metales - lantánidos, ya que son altamente electropositivos. Estos pueden ser preparados por electrólisis de sales o por reducción del haluro con un metal más - electropositivo, tal como el calcio o el bario (Metalotermia).

5.4 ESTRUCTURA CRISTALINA Y RADIO IONICO

La estructura cristalina es un dato el cual provee las bases para el radio iónico, los cuales están sumados como se muestran a continuación.

TABLA No. 5.5 Radios iónicos de lantánidos y actínidos

No. 4f ó 5f elec- trones	Lantánidos				Actínidos			
	Elemento	Radios, Å	Elemento	Radios, Å	Elemento	Radios, Å	Elemento	Radios, Å
0	La ³⁺	1.061			Ac ³⁺	1.119		
1	Ce ³⁺	1.034	Ce ⁴⁺	0.92	(Th ³⁺)	(1.08)	Th ⁴⁺	0.99
2	Pr ³⁺	1.013	Pr ⁴⁺	0.90	(Pa ³⁺)	(1.05)	Pa ⁴⁺	0.93
3	Nd ³⁺	0.995			U ³⁺	1.04	U ⁴⁺	0.92
4	Pm ³⁺	(0.979)			Np ³⁺	1.02	Np ⁴⁺	0.90
5	Sm ³⁺	0.964			Pu ³⁺	1.00	Pu ⁴⁺	0.89
6	Eu ³⁺	0.950			Am ³⁺	0.99	Am ⁴⁺	0.88
7	Gd ³⁺	0.938			Cm ³⁺	0.98	Cm ⁴⁺	0.87
8	Tb ³⁺	0.923	Tb ⁴⁺	0.84	Bk ³⁺	0.95	Bk ⁴⁺	0.86
9	Dy ³⁺	0.908			Cf ³⁺	0.94	Cf ⁴⁺	0.85
10	Ho ³⁺	0.894			Es ³⁺	0.92		
11	Er ³⁺	0.881						
12	Tm ³⁺	0.869						
13	Yb ³⁺	0.858						
14	Lu ³⁺	0.848						

Puede notarse, que para los iones M^{+3} y M^{+4} , ambos tienen una contracción para los actínidos, análogamente también existe una contracción para los lantánidos, ésto se debe al incremento de la carga positiva en los núcleos.

Como una consecuencia del carácter iónico de muchos compuestos actínidos y la similaridad en el radio iónico para un estado de oxidación dado, los compuestos análogos generalmente son isomorfos. En algunos casos (por ejemplo, $UBr_3-NpBr_3-PuBr_3$), se tiene un cambio en el tipo de estructura con un aumento en el número atómico, lo que es consistente con la contracción en el radio iónico. La contracción y la natural isoestructura de los compuestos constituyen algunas de las más grandes evidencias del carácter de transición de este grupo de elementos.

Como se puede observar, el radio iónico del torio en los estados tri y tetravalente son más grandes que la mayoría de los otros actínidos (también llamada contracción actínida).

El americio es el único actínido que muestra un parecido en su estructura cristalina a la de los metales lantánidos (hexagonal).

5.5 ESPECTRO DE ABSORCION Y FLUORESCENCIA

Los espectros de absorción de los iones actínidos y de los iones lantánidos en soluciones acuosas y en cristales, contienen bandas angostas en el visible. Muchas evidencias indican que esas bandas aumentan con las transiciones electrónicas dentro de la capa $4f$ y $5f$, en el cual los niveles $4f^n$ y $5f^n$ se conservan en los estados inferior y superior para un ión en particular. En general, las bandas de absorción de los iones actínidos son algo así como diez, las cuales son más intensas que la de los iones lantánidos.

La fluorescencia generalmente se observa en los compuestos actínidos bajo condiciones propias de excitación. Esto sucede en los tricloruros de uranio, neptunio, americio, y curio, diluidos con cloruro de tantalio, hasta la acción de las radiaciones ultravioletas.

* Ver APENDICE, TABLA A-2, Propiedades de los Metales Actínidos.

5.6 COMPUESTOS DEL TORIO

Varios de los compuestos del torio presentan dificultad para ser preparados (ver PAG. No.139). Propiedades de algunos de los más importantes se presentan en el APENDICE, TABLA A-1.

5.7 REACCIONES CUALITATIVAS DE LOS IONES TORIO

Debido a la alta carga (+4) y a su pequeño radio iónico (0.99 \AA), los iones torio forman varios hidratos. Las sales con aniones inorgánicos - usualmente contienen de 4 a 12 moléculas de agua por átomo de torio.

Los iones torio se hidrolizan más lentamente que los de titanio y circonio, la primera constante de disociación ácida es del orden de $10^{-3.6}$.

El torio muestra una gran tendencia a formar compuestos complejos con los aniones de diferentes sales; nitratos, sulfatos, sulfitos, carbonatos, fluoruros, iodatos, bromatos, cloruros, oxalatos, citratos, etc.. También forma complejos con dicetonas del tipo de la acetilacetona. Muchos de los complejos de torio se pueden extraer por medio de solventes. Aparentemente el número máximo de coordinación del torio en soluciones acuosas es 8.

Las constantes de reacción para la formación de compuestos complejos - de torio con varios aniones se muestra en la TABLA A-5, del APENDICE.

En soluciones acuosas, los iones torio existen en un estado de valencia (+4); de manera que estos iones no toman parte en reacciones que envuelven cambios de valencia. Los iones torio son poco coloridos de ahí que - sean pocas las reacciones coloridas con estos iones.

Un número de reacciones coloridas para el torio no son siempre ciertas, ya que las tierras raras y el circonio dan los mismos efectos.

El torio se puede precipitar como hidróxido del nitrato, cloruro, sulfato, perclorato, acetato, bromato y de soluciones de yoduro, directamente - por la adición de iones hidroxilos, o indirectamente por los iones hidroxil-

los formados de la hidrólisis de tiosulfatos, nitratos, etc., en una solución.

El torio se precipita por soluciones ligeramente ácidas como oxalato de torio cristalino por la adición de ácido oxálico. El oxalato de torio se precipita también por el oxalato de amonio, sin embargo, el precipitado se disuelve con un exceso del reactivo. Cuando el ácido fluorhídrico ataca al torio, el fluoruro de torio se precipita. Los sulfatos de metales alcalinos precipitan al torio como un sulfato doble, el peróxido de hidrógeno como peróxido, los iodatos solubles como iodato, y los ferrocianuros como ferrocianuro. El torio se precipita como orto, piro o hipofosfato por las sales alcalinas de los respectivos ácidos fosfóricos.

Con el carbonato de amonio o carbonatos alcalinos, el torio forma un carbonato de torio que se disuelve en un exceso de carbonato. El torio puede ser precipitado por muchos ácidos orgánicos.

VI SEPARACION DEL TORIO DE LAS TIERRAS RARAS

La preparación de los compuestos del torio puros a partir de las arenas monacíticas, usualmente envuelven la separación del torio de otros acompañantes con los cuales ocurren en la naturaleza; tal como las tierras raras, itrio, uranio, fierro, silicio, fosfatos y algunas veces titanio, circonio, hafnio, calcio, etc.. El torio puede ser separado de los metales del subgrupo del titanio y de algunos otros elementos sin dificultad especial. En cambio la similitud entre los compuestos del torio y los de las tierras raras, itrio y escandio, hace que la separación del torio de estos elementos sea fastidiosa.

Debido a las investigaciones que se han llevado a cabo en los últimos veinte años, los métodos utilizados para la separación del torio de las tierras raras, estos se pueden agrupar en dos grandes categorías: métodos clásicos y métodos modernos.

Los métodos clásicos están basados en algunas diferencias en las propiedades físicas y químicas de los elementos presentes, y son los que se presentan a continuación.

- **Cristalización fraccionada**
- **Precipitación fraccionada**
- **Reacciones térmicas**

Los métodos de separación modernos incluyen técnicas tales como:

- **Extracción por solventes**
- **Intercambio iónico**

Aún cuando los avances tecnológicos han creado métodos muy eficientes, subsiste el hecho de que los métodos clásicos de separación son los de más importancia comercial, además que se pueden usar para varios tipos de materiales.

Sin embargo, considerando la existencia de diversos tipos de materia-- les de torio que se pueden separar, los métodos modernos ofrecen considera-- blemente más perspectivas debido a sus indudablemente mayores eficiencias - para adaptarse a los diferentes contenidos de los elementos presentes.

6.1 METODOS CLASICOS

6.1.1 Cristalización fraccionada

Descripción. En este método, el material inicial para la separación -- es una mezcla de tierras raras y torio transformadas en sales que tengan -- buenas propiedades de cristalización. El método del sulfato es un buen -- ejemplo de lo anterior. Está basado sobre el factor que incrementa la solu-- bilidad del sulfato de torio hidratado en agua más marcado que el incremen-- to en las solubilidades de los sulfatos de las tierras raras, al incremen-- tarse la temperatura. Una solución de la sal se evapora hasta el punto don-- de la mitad aparente del material cristalice al enfriarse a la temperatura ambiente. Los cristales así obtenidos se separan del licor madre. Los -- cristales son disueltos en una porción nueva del solvente, la solución se - evapora y se repite la cristalización. El licor madre de la primera crista-- lización se somete a una segunda evaporación y cristalización. El licor - madre de la segunda cristalización es entonces combinado con los cristales formados después de la segunda evaporación de la solución original. Esto - produce tres fracciones, cada una de las cuales son sometidas a una crista-- lización en una manera similar y los licores madres y cristales de las crista-- lizaciones sucesivas son combinadas.

Cada operación incrementa en uno el número de fracciones en las series de cristalización, lo que aumenta el número de volúmenes a manejar.

Este método no ha sido utilizado en la purificación de grandes cantida-- des de minerales, solo ha sido a escala laboratorio para determinaciones - analíticas del torio y muestras con bajo contenido de cerio.

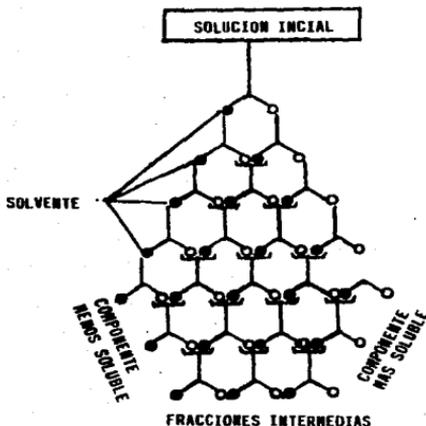


FIGURA No. 6.1 Presentación esquemática del proceso de cristalización fraccional.

— disolución en agua; Δ evaporación hasta formación de cristales; \circ licor madre; \bullet - cristales; \perp combinado.

6.1.2 Precipitación fraccionada

Descripción. Este método es una forma de precipitación selectiva basado en las diferencias de acidez entre el torio y las tierras raras e introduciendo un agente precipitante en cantidad controlada. Además, este método utiliza las diferencias de solubilidad del torio, complejos de tierras raras y uranio a varios valores de pH (ver punto 6.3.2 Precipitación selectiva del torio, pág. 61).

Cabe señalar que la basicidad de los elementos está asociada con la tendencia a perder o aceptar electrones, esto depende del tamaño del catión y del valor de la carga positiva. En el cerio tetravalente los grupos hidroxilos son separados muy lentamente debido a la gran influencia de su carga. El torio tiene un radio iónico mayor que el Ce(IV), para la misma carga [0.99 Å para el Th(IV) y 0.92 Å para el Ce(IV)]. Realmente el hidróxido de

torio precipita a un pH de 3.6, el cual está abajo del pH de 6.2 a 8.4 al que precipitan las tierras raras. El cerio es una excepción, ya que su hidróxido comienza a precipitar a un pH de 3.0.

6.1.3 Reacciones térmicas

Este método comprende la descomposición térmica de algunas sales de torio y tierras raras de acuerdo con su basicidad; seguido por una lixiviación con ácidos diluidos.

La separación se puede llevar a cabo aprovechando las diferencias de volatilización de la monacita por tratamiento con cloro y carbón a temperaturas cercanas a 900°C. Sin embargo, aún no se ha logrado una buena separación del torio de las tierras raras, quedando también en el residuo los metales alcalinotérreos, metales pesados no volátiles y el ácido silícico. Por lo que el método no ha sido utilizado para propósitos analíticos y carece de valor práctico.

6.2 METODOS MODERNOS

6.2.1 Extracción por solventes

Descripción. Cuando un líquido conteniendo un soluto se pone en contacto con otro líquido, el soluto del primer líquido constantemente pasa dentro del otro. Esta actividad continúa hasta que se consigue el equilibrio, esto es, cuando la transferencia de soluto entre los líquidos cesa. La razón de concentración del soluto en la primera fase líquida y la concentración de soluto en la otra fase líquida en equilibrio se llama coeficiente de distribución.

La purificación de un concentrado de torio con extracción por solvente, se lleva a cabo poniendo en contacto la fase acuosa que contiene al torio con un solvente orgánico que tenga como cualidad una fuerte propensión para disolver al torio y una débil propensión para disolver a las impurezas. Así, el torio se transfiere de la fase acuosa a la fase solvente, dejando

la mayoría de las impurezas en la fase acuosa. Algunas impurezas son acarreadas dentro de la fase solvente, debido a que no hay ningún solvente en el que todas las impurezas sean insolubles. Sin embargo, eligiendo cuidadosamente el solvente orgánico y las condiciones de extracción, se puede minimizar el acarreo de las impurezas. Según se acerca al equilibrio, el flujo neto de transferencia del torio entre las dos fases líquidas decrece. De modo que, en un proceso continuo no es factible esperar hasta que el equilibrio se establezca entre la fase solvente y la fase acuosa.

En un proceso de extracción líquido-líquido común y corriente, la fase acuosa rica en torio se alimenta por la parte superior de una columna vertical, y la fase solvente orgánica entra por la parte inferior de la columna. Debido a su gravedad específica, la fase acuosa fluye a través de la fase solvente, y sale por el fondo de la columna. La fase solvente asciende y se extrae por la parte superior de la columna. La fase acuosa durante su recorrido a través del proceso de extracción, continuamente aporta torio a la fase solvente, por lo que el contenido de torio en el solvente es cada vez mayor hasta que la fase acuosa introducida para la operación es casi pura. En este punto la fase acuosa está libre de torio.

La extracción por solvente se lleva a cabo en tres etapas:

a) El torio y uranio se extraen de la solución acuosa alimentada dentro de la fase solvente; la mayoría de las impurezas se extraen en la solución acuosa.

b) Cualquier contenido de tierras raras y otras impurezas son separadas de la fase orgánica rica en torio con una solución acuosa limpia.

c) El torio se extrae de la fase solvente dentro de una corriente acuosa.

La fase acuosa que contiene al torio entra a la sección de extracción; gradualmente el torio es transferido a la fase solvente. El número de etapas requeridas depende primariamente del coeficiente de distribución del torio.

En la sección de lavado, una corriente acuosa pasa constantemente a -- través del solvente rico en torio, extrayendo a las tierras raras y otras im purezas tales como los productos de desintegración radiactivos de torio. - Teóricamente un lavador ácido es mejor que un lavador neutro, debido a las - altas concentraciones ácidas que se manejan para incrementar la retención - del torio por la fase orgánica y con eso reducir la cantidad de torio rema nente en la fase acuosa durante la extracción.

En la sección de refinación, una solución ácida se pasa continuamente - a través del solvente y el torio se extrae dentro de la nueva fase acuosa. - El nitrato de torio así obtenido se cristaliza de la fase acuosa o se preci pita como un oxalato con un procesamiento adicional (ver Fig. No. 6.8). Des pués el torio se extrae selectivamente dentro de otra fase acuosa, el uranio se puede recuperar de la fase orgánica.

El rendimiento de recuperación del torio purificado puede exceder al 95 por ciento, al igual que para la purificación del uranio.

6.2.2 Intercambio iónico

Descripción. Las separaciones por intercambio iónico han sido reporta das desde 1946, a partir de entonces dicho método se ha convertido en un méto do estándar para la recuperación del torio, solo que para separaciones analí ticas.

El desarrollo de este método se debe principalmente a la rapidez con que se puede determinar el contenido de torio en sus minerales, así como la nece sidad de procesar grandes cantidades de mineral logrando un alto grado de pu reza. Para separaciones comerciales la recuperación cuantitativa del torio - no es tan importante como los gastos involucrados en el proceso de separación.

En cuanto a las técnicas industriales y debido a los altos costos de ope ración, estos no han evolucionado tanto como los métodos analíticos.

Dicho método implica el intercambio de iones, a base de sólidos poco so lubles (orgánico o inorgánico) con grupos activos, los cuales pueden ser in--

tercambiados por los iones presentes en una solución.

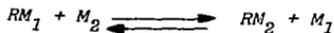
Los materiales intercambiadores de iones más importantes, son las resinas orgánicas sintéticas las cuales son usadas extensivamente, en particular, en metalurgia extractiva de metales raros y no ferrosos (por la extracción de iones de soluciones diluidas) y para la purificación y separación de elementos con propiedades similares. Los intercambiadores de iones sintéticos (resinas orgánicas) están formados por largas cadenas moleculares interconectadas (cadenas de polímeros); ellos forman una red tridimensional insoluble que al contacto con el agua se hinchan. Los grupos activos son capaces de sufrir una disociación electrolítica, y están enlazados a las cadenas de polímeros. Los intercambiadores de iones se subdividen en dos grupos:

a) Resinas de intercambio catiónico. Consisten de un anión ácido insoluble de alto peso molecular que contienen grupos activos (generalmente $-SO_3H$ o $COOH$), los cuales pueden intercambiar un ión hidrógeno por un catión presente en la solución.

b) Resinas de intercambio aniónico. Consisten de un catión insoluble (base) de alto peso molecular, y aniones intercambiables. Los grupos activos más comunes en las resinas de intercambio aniónico son los grupos amino ($-NH_2$, $=NH_3$, $\equiv N$).

Las resinas de intercambio catiónico y aniónico se producen comercialmente en la forma de materiales granulados en varios tamaños.

Las reacciones químicas convencionales en el proceso de intercambio iónico, obedecen a la Ley de Acción de Masas, la cual está caracterizada por el intercambio iónico constante. Así, la reacción para resinas de intercambio catiónico se puede expresar por la ecuación:



Donde M_1 y M_2 son los cationes que pueden ser intercambiados, y R es el anión insoluble en la resina de intercambio catiónico.

Para una reacción que envuelve el intercambio de cationes de la misma

valencia, el equilibrio de intercambio iónico se puede expresar como sigue, en concordancia con la Ley de Acción de Masas:

$$\frac{C_1}{C_2} = K \frac{N_1}{N_2}$$

Donde C_1 y C_2 son las concentraciones de M_1 y M_2 en la solución, N_1 y N_2 son las concentraciones respectivas en la resina, y K es la constante de intercambio iónico. La ecuación para el intercambio de iones de diferentes valencias asume la forma:

$$\frac{C_1^{z_2}}{C_2^{z_1}} = K \frac{N_1^{z_2}}{N_2^{z_1}}$$

Donde z_1 y z_2 son las valencias de los iones.

Las resinas de intercambio catiónico y aniónico se pueden cargar con diferentes cationes y aniones. En la práctica se ha aceptado hablar acerca de resinas de intercambio catiónico en las formas H^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc., y para resinas de intercambio aniónico en SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- y otras formas.

El intercambio iónico se puede llevar a cabo bajo condiciones estáticas y dinámicas. En el método estático, toda la solución conteniendo el ión que va a ser intercambiado se pone en contacto (por agitación) con una cierta cantidad de la resina, y la resina es entonces separada de la solución por filtración. El método no es muy efectivo, especialmente en el caso de varias constantes de intercambio iónico, y cuando un gran número de operaciones son requeridas. En el método dinámico (de los más usados), la solución se pasa a través de una columna cargada con la resina. En tal caso, la resina primero se satura completamente en la capa superior y subsecuentemente en la capa inferior.

Las resinas de intercambio iónico se han caracterizado por su capacidad de adsorción bajo condiciones definidas. La capacidad de adsorción se expresa en equivalentes-gramo por gramo de resina o en porcentaje del peso de la

resina.

La capacidad de adsorción de una resina depende de varios factores: el valor de la constante de intercambio iónico, el tiempo de filtración, la concentración y la naturaleza de los iones que van a ser intercambiados, el tamaño de grano de la resina y el pH de la solución. Cuando se está operando bajo condiciones dinámicas los factores son:

a) La capacidad de adsorción, por ejemplo, la cantidad de sustancia adsorbida por la resina hasta la aparente adsorción del ión en el filtrado.

b) La capacidad de adsorción total, por ejemplo, la cantidad de la sustancia adsorbida antes de que tenga lugar la saturación completa de la resina.

La capacidad de la resina se determina usualmente por las curvas de efflux, las cuales muestran la dependencia de la concentración del ión intercambiado en el filtrado, como una función del volumen de la solución pasada. (ver FIG. No. 5.2).

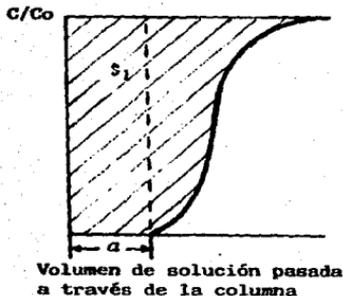


FIGURA No. 6.2 Curva Efflux para la adsorción de la resina bajo condiciones dinámicas.

El volumen del filtrado antes de la aparente adsorción del ión en el filtrado (sección "a"), es una medida de la capacidad de adsorción de la resina. El área S_1 corresponde a la cantidad total del ión adsorbido en la resina antes de la aparente adsorción del ión en el filtrado, mientras el área total delimitada por la curva es una medida de la capacidad total de la resina. C/C_0 indica la relación de la concentración del ión en el filtrado con respecto a la concentración inicial.

El intercambio iónico incluye las etapas siguientes:

- 1) Adsorción del ión de la solución; la filtración de la solución a través de la cama de resina termina con la completa saturación de la resina;
- 2) Lavado de la resina con agua;
- 3) Elución del ión adsorbido y regeneración de la resina.

Los procesos de intercambio iónico se llevan a cabo en columnas cilíndricas cargadas con la resina granulada. Un sistema de drenado (rejilla) distribuye la solución que pasa a través de una cama de resina, mediante una llavecilla localizada en la parte inferior del filtro se controla el flujo de salida sin el arrastre de partículas de resina.

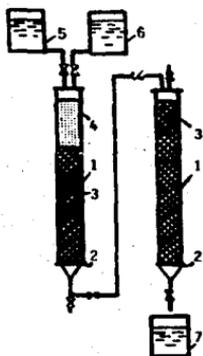


FIGURA No. 6.3 Diagrama de una instalación para la separación de elementos por intercambio iónico.

1- Columna; 2- filtro; 3- resina de intercambio iónico; 4- capa superior de la resina, con la mezcla de elementos que van a ser adsorbidos; 5- solución conteniendo los elementos a separar; 6- eluyente; 7- recolección del filtrado.

En muchos casos la elución se lleva a cabo con soluciones conteniendo iones con los cuales la resina puede ser "cargada" por el ciclo de adsorción. La curva de elución tiene la forma que se muestra en la FIG. No. 6.4. Durante la elución la concentración del ión en el filtrado primero se incrementa rápidamente y entonces decrece en la misma forma.

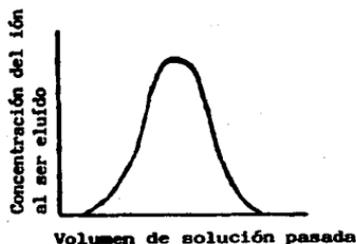


FIGURA No. 6.4 Curva típica de elución

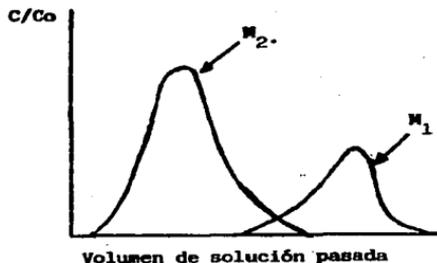


FIGURA No. 6.5 Curvas de elución para dos iones (M_1 y M_2) adsorbidos para una resina.

Los diferentes iones difieren en su afinidad por la resina, lo que depende principalmente de la carga iónica y el tamaño del ión hidratado. Este es el principio de la separación de iones por el método de intercambio iónico.

La separación de iones de elementos con propiedades similares (por ejemplo, el circonio y hafnio, tantalio y niobio, elementos lantánidos y actínidos), en ocasiones conviene llevarla a cabo por cromatografía de intercambio iónico.*

Dependiendo de su afinidad por la resina, los iones en la mezcla se separan durante la elución dentro de zonas individuales, las cuales se mueven a lo largo de la columna en tiempos definidos. La zona que contiene los iones con baja afinidad por la resina serán rápidamente removidos.

La separación de iones M_1 y M_2 (si la afinidad de M_1 por la resina es mayor que la de M_2) producirán una curva de elución tal como se muestra en la FIG. No. 6.5, donde cada una de las dos curvas corresponde a la banda de adsorción que contiene uno de los iones. A la salida de la columna las fracciones filtradas que contienen los iones M_1 y M_2 se colectan en forma separada.

*El método cromatográfico fue desarrollado por el ruso botánico Isvet en 1903, quien intentó usarlo para la separación de pigmentos de plantas.

da. Teóricamente, cada una de las zonas deberán contener los iones de solo uno de los elementos que van a ser separados. Sin embargo, en la práctica - las zonas están sobrepuestas (las extremidades de las curvas de elución frecuentemente se extienden), lo que dificulta la separación cuantitativa.

La separación de iones con propiedades similares puede hacerse más eficiente por el uso de soluciones eluyentes que contengan algunos agentes complejantes, los cuales unen a los iones para ser separados dentro de compuestos complejos de varios grados de estabilidad.

6.3 PROCESO DE OBTENCION DEL TORIO A PARTIR DE ARENA MONACITICA POR MEDIO DE ATAQUE ACIDO

Aunque las arenas monacíticas han sido procesadas por más de 50 años - para recuperar compuestos del torio y tierras raras, solo recientemente se ha encontrado una forma satisfactoria para obtenerlas.

Algunos de los procesos solo separan parcialmente al torio y frecuentemente aparece en la fracción de tierras raras, y las tierras raras acompañan la fracción del torio. Por lo que se hacen necesarias etapas adicionales de purificación. Un proceso nuevo, basado en el trabajo de Shaw, Welt, y -- Barghusen *, produce torio con un alto rendimiento, así como también uranio y tierras raras en un mínimo de etapas (FIG. No. 6.6).

Descomposición de la arena monacítica

Las monacitas son descompuestas con ácido sulfúrico al 93 por ciento durante 4 ó 5 horas a 210°C. El porcentaje en peso de ácido con respecto a la arena descompuesta, es 1.56, basada sobre el 100 por ciento. El producto de ésta descomposición es una pasta, soluble en agua fría. Se añaden 5 kg de agua fría por cada 1/2 kg de arena para solubilizar a los sulfatos en la solución monacítica. Parte de ésta solución se decanta, el lodo de sílice y arena no descompuesta se filtran, y la arena que no fue descompuesta se recircula. Casi el 99 por ciento de descomposición es de esperarse, si las arenas se pulverizan mínimo en un 95 por ciento a menos de 65 mallas antes de la descomposición.

La solución de sulfatos monacíticos contiene cerca de 60 gramos de iones torio y tierras raras por litro de óxidos, junto con iones fosfato y sulfato. Si se usa menos agua para solubilizar a los sulfatos de la monacita, la solución resultante es inestable, después de un periodo corto de tiempo se forma una cantidad substancial de precipitado, en que con una dilución queda un sobrante insoluble. Consecuentemente la concentración de los óxidos de tierras raras y torio deben ser cuidadosamente controladas.

* John Barghusen, Jr. and Morton Snutz, Industrial and Engineering Chemistry, 50, No. 12, 1958.

Precipitación con oxalato

La solución de sulfatos monacéticos se enfría a 70°C y se diluye con 10 partes de agua por 1 parte en peso de arena descompuesta para proveer una concentración iónica apropiada para la precipitación del oxalato de torio y tierras raras. Es preferible que a la masa de color gris pastoso se le agregue agua fría debido a que los sulfatos de tierras raras son más solubles a temperaturas bajas. El *pH* de la solución diluida se aumenta en un 1.5 por la adición de hidróxido de amonio concentrado. En este punto precipitar los oxalatos de tierras raras y torio por la adición de una solución al 10 por ciento de ácido oxálico en agua y recirculando una solución de oxalato de sodio. Añadir un exceso del 10 por ciento de iones oxalato para asegurar la precipitación completa. El precipitado se filtra y se lava con una solución de ácido oxálico (ácido oxálico al 1 por ciento en ácido nítrico 0.3 N).

Ya que el torio se puede usar como material fértil, debe estar completamente libre de otros metales pesados, especialmente del uranio; por lo que la precipitación con oxalato, deja en solución al uranio. La separación es completa; el uranio no es detectable en el precipitado de oxalato. La precipitación también separa al torio y tierras raras de los iones sulfato y fosfato, los cuales pueden interferir en la subsecuente extracción líquida para la separación del torio de las tierras raras usando fosfato de tributilo, sin embargo en muchas ocasiones no se logra por completo.

Recuperación del oxalato

El precipitado de oxalato una vez filtrado, se descompone directamente con una solución de hidróxido de sodio 2.5 N en agua. La mezcla se calienta por 1 hora a 95°C. Los productos de reacción son una mezcla de hidróxidos de torio y tierras raras (torta) y una solución de oxalato de sodio. No obstante un exceso de hidróxido de sodio provee una mejor recuperación del oxalato de sodio, siendo más económico el uso de una cantidad estequiométrica del cáustico en la digestión. El oxalato de sodio se lava de la torta de hidróxido con varias tandas de agua caliente. La solución se recircula para precipitar más oxalatos de la solución de sulfatos monacéticos diluidos.

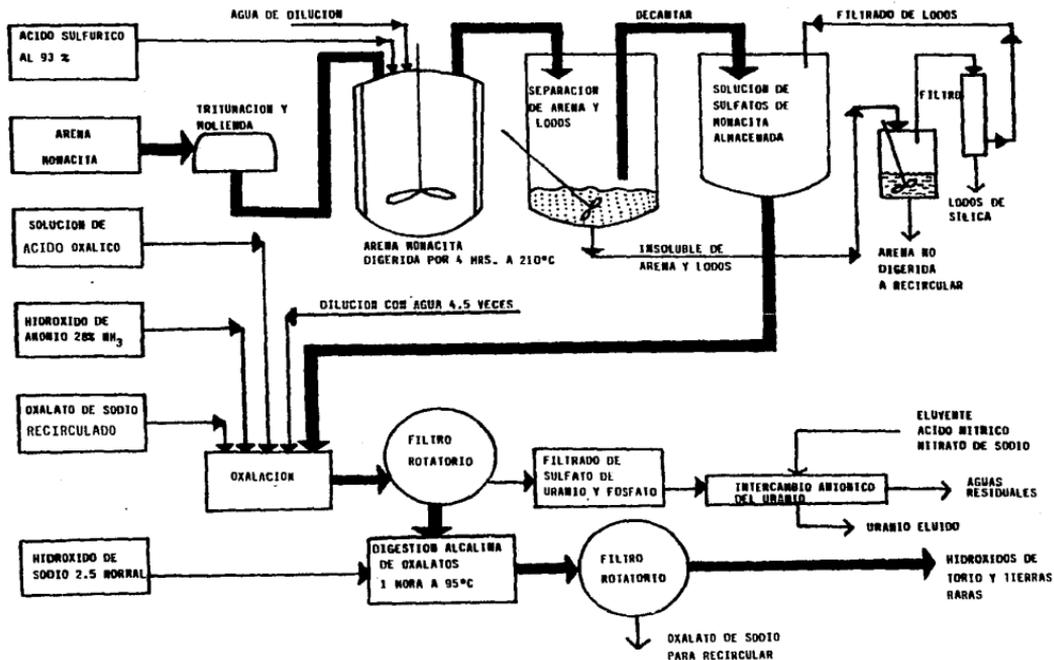


FIGURA No. 6.6 Proceso industrial del torio, uranio y las tierras raras en un número mínimo de etapas.

Debido a que el ácido oxálico es bastante costoso (\$750.00 por kg), — resulta económico el incorporar una etapa extra en el proceso para recircular una porción substancial de iones oxalato ; el 95 por ciento de la cantidad estequiométrica de iones oxalato (usados para precipitar los oxalatos) recircularlos en la solución de oxalato de sodio.

Varios experimentos demuestran que no existe ninguna formación de sales dobles de sodio-tierras raras insolubles cuando el oxalato de sodio se recircula en la solución, por lo que se puede agregar a la solución de sulfatos monacéticos diluidos. El contenido de óxido de sodio en la torta de oxalatos es de solo 2.5 por ciento y no tiene efecto sobre las operaciones subsiguientes del proceso.

Calcinación de la torta de hidróxidos

Debido a que la separación de extracción por solvente del torio de las tierras raras envuelve la coextracción del cerio cérico, la torta de hidróxidos debe ser tratada para proveer una alta concentración de iones cérico en la alimentación. Cerca del 95 por ciento de cerio en la forma de hidróxido ceroso se oxida a su estado de valencia más alta secándolo de 100° a 120°C; cuando la torta se disuelve con ácido nítrico solo un 60 por ciento de cerio cérico se encuentra en el remanente, en cuanto a los iones oxalato residuales, estos reaccionan inmediatamente formando dióxido de carbono y iones cerosos. Para una mejor conversión a cerio cérico, se debe calentar la torta a 500°C por 1 hora.

Extracción por solvente

Los hidróxidos una vez calcinados se disuelven con una solución de ácido nítrico 8 N. Dicha solución se alimenta a una estación central compuesta de 8 etapas con una extracción a contracorriente (FIG. No. 6.7). El solvente fosfato de tri-N-butilo $(n-C_4H_9O)_3PO$ o "TBP", sin diluir se equilibra con una solución de ácido nítrico 8 N antes de entrar al sistema extractor. En el sistema se usa una solución de ácido nítrico 8 N, debido a que a esta concentración el coeficiente de distribución del torio y el factor de separación están al máximo.

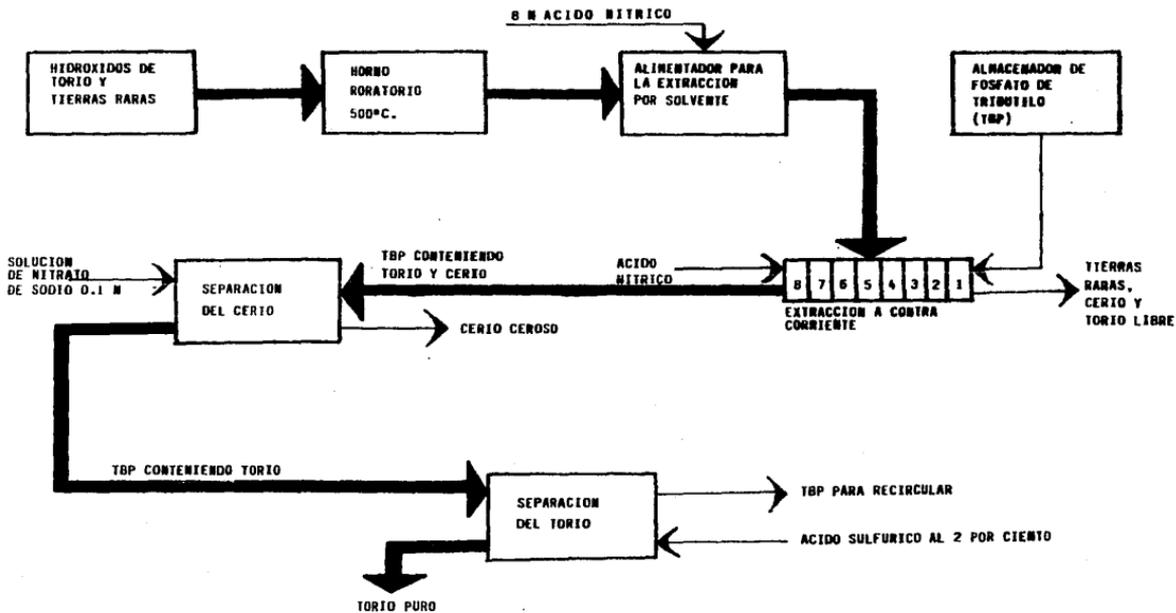


FIGURA No. 6.7 Extracción por solvente para la purificación del torio y cerio.

El alimentado acuoso entra al extractor en la etapa 5 y fluye hacia la derecha. El solvente entra al extractor por la derecha y fluye hacia la izquierda, extrayendo así al torio, cerio cérico y una pequeña cantidad de tierras raras. Como un producto solvente va más allá de la etapa 5, este se pone en contacto con una solución lavadora de ácido nítrico 8 N (que entra por la izquierda y fluye hacia la derecha), para así extraer completamente a las tierras raras del solvente y retornándolas al centro del extractor. El flujo de la solución lavadora se ajusta a fin de que algo de cerio cérico también sean acarreados. Esto garantiza que ninguna de las tierras raras exceptuando al cerio se encuentren en el producto. En cuanto al flujo de la alimentación, en un extractor simulado la relación del solvente y la solución lavadora es 2:1.0 respectivamente.

El producto orgánico que sale del extractor a contracorriente se pone en contacto con una solución de nitrito de sodio 0.1 N, que reduce al cerio cérico a ceroso. Debido a que el cerio ceroso tiene un coeficiente de distribución mucho más pequeño que el cerio cérico, este puede ser removido fácilmente del solvente que contiene al torio. Solo se debe usar un ligero exceso sobre lo estequiométrico de nitrito de sodio.

El torio se remueve del solvente por lavado con agua o con una solución de ácido sulfúrico, y se recupera por precipitación con ácido oxálico. Esencialmente todo el torio se recupera por ésta extracción, aproximadamente el 98 por ciento del cerio se extrae dentro del solvente y después queda en la solución de nitrito.

La FIGURA No. 5.8 muestra la producción del óxido de torio a partir de la purificación del nitrato de torio tetrahidratado por el proceso del oxalato:

El proceso de precipitación con oxalato, fue desarrollado por Iowa State College, Ames, Iowa y bajo las bases comerciales de la U.S. Atomic Energy Commission. El proceso básicamente consiste en:

- 1) El oxalato de torio se precipita de la solución de nitrato de torio.

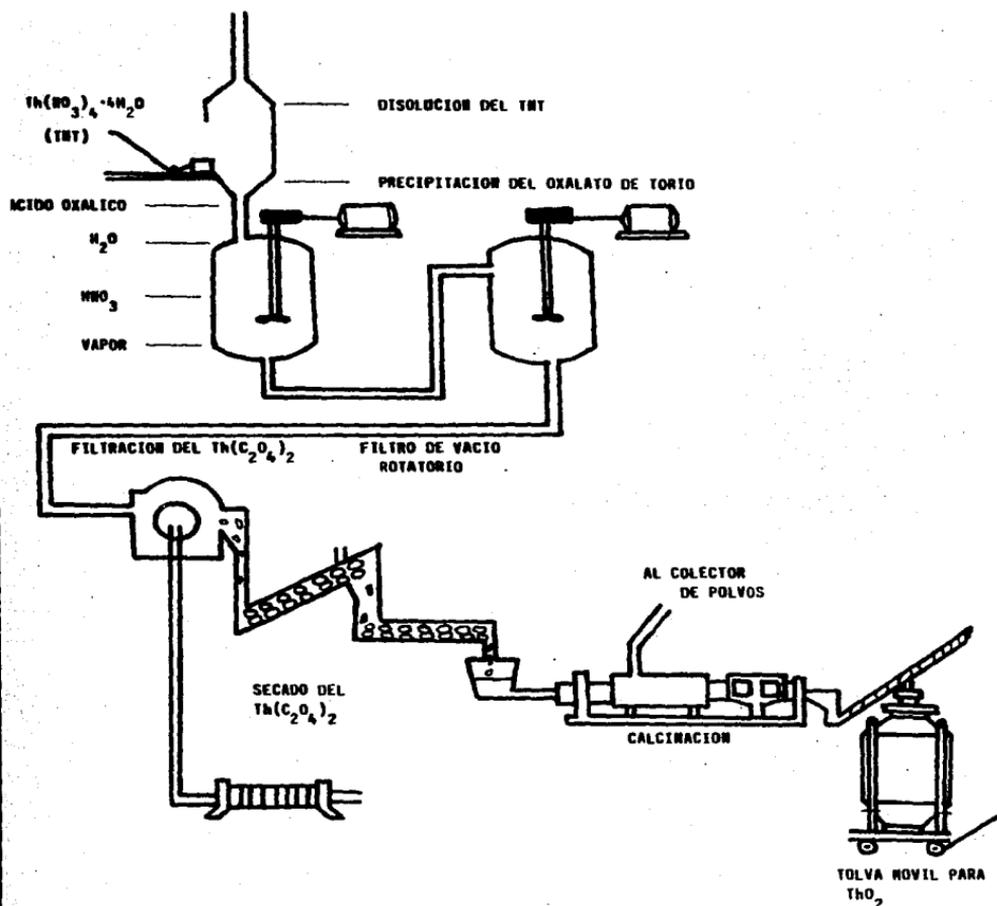
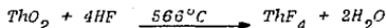
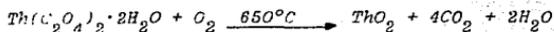


FIGURA No. 6.8 Diagrama de flujo para la producción de ThO_2

2) El oxalato se calcina a óxido de torio.

3) El oxalato se fluora a ThF_4 .



Intercambio aniónico del uranio*

El filtrado de la etapa de precipitación con oxalato contiene todo el uranio presente en la solución de sulfatos monacíticos. La solución está esencialmente libre de tierras raras, pero rica en iones sulfato y fosfato.

Con el objeto de purificar al uranio, este tiene que ser removido de la interferencia de cationes metálicos, por lo que se le está dando mucha importancia a la técnica de intercambio aniónico. El intercambio aniónico del uranio de las soluciones de sulfatos se ha aplicado satisfactoriamente para removerlo del filtrado de oxalato. El filtrado se alimenta a una columna que contiene una resina de intercambio aniónico fuerte tal como DOWEX-1 en el ciclo de sulfato. El flujo de alimentación se ajusta suministrando un tiempo de permanencia de por lo menos 40 minutos. Como la adsorción del uranio está afectada por la Ley de Acción de Masas (ver Pág. 37), se requiere un tiempo de retención bastante largo para la completa adsorción del mismo.

El uranio se eluye con una solución de ácido nítrico 0.7 N y nitrato de sodio 0.5 N. El tiempo de retención para la solución eluyente es de 30 minutos.

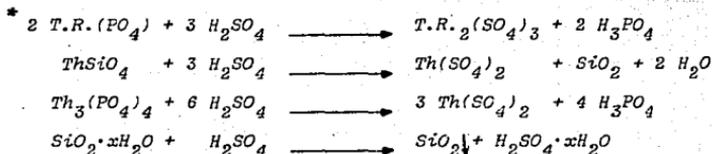
Pruebas experimentales muestran que por lo menos el 90 por ciento del uranio del filtrado se puede recuperar por ésta resina y es completamente eluido con la solución de nitrato. La presencia de los iones oxalato y fos

*Kunin, R., "Ion Exchange", Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 7, N.Y., 1980.

fato no interfieren en la recuperación del uranio.

6.3.1 Discusión del proceso

1.) **Descomposición.** La reacción entre la arena monacítica y un ácido mineral puede considerarse una corrosión. Las reacciones son:



* T.R. = Tierras Raras.

Las variables más importantes que afectan al proceso son:

Tamaño de partícula. Reduciendo el tamaño de partícula a un tamaño razonable es posible disminuir la relación ácido-arena y la concentración del ácido o incrementar la capacidad en un tiempo corto de reacción.

Efecto de la temperatura. La conversión de los fosfatos de tierras raras y torio en las arenas monacíticas a los sulfatos correspondientes es fuertemente exotérmica, lo cual está directamente relacionado con el tiempo de disolución. De acuerdo con experimentos la completa descomposición se obtiene entre 190° a 240°C para una relación de peso de 2.5 a 1 de H_2SO_4 al 95 por ciento a arena.

Concentración del ácido. El efecto de la concentración del ácido sobre la descomposición de la arena monacítica con ácido sulfúrico se indica en la TABLA No. 6.1. La concentración que dá la más completa descomposición a la temperatura nominal a 160°C es de 93 por ciento.

TABLA No. 6.1 Efecto de la Concentración del Acido sobre la Descomposición de la Monacita con Acido Sulfúrico y la Extracción del Torio

Periodo de digestión = 2 hrs.

Concentración del ácido	Temperatura nominal	Rel. de peso ácido-arena	Arena descompuesta	Torio extraído
%	°C		%	%
55	160	5:1	32.2	36.9
65	160	5:1	46.9	44.8
75	160	5:1	55.7	60.3
85	160	5:1	73.6	74.8
90	160	5:1	87.7	90.0
93	160	5:1	95.1	91.8
95	160	5:1	91.9	88.4
98	160	5:1	77.8	77.6
90	200	2.5:1	99.2	
93	200	2.5:1	99.4	
95	200	2.5:1	99.6	
98	200	2.5:1	99.3	

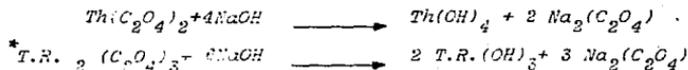
Tiempo de descomposición. El efecto del tiempo de digestión de la monacita por el ácido sulfúrico se muestra en la TABLA No. 6.2. A temperaturas elevadas la descomposición es rápida y 2 horas son suficientes con una relación ácido-arena baja.

TABLA No. 6.2 Efecto del Tiempo de Digestión sobre la Descomposición de la Monacita por el Acido Sulfúrico

Periodo de digestión	Temperatura nominal	Concentración del ácido	Rel. de peso ácido-arena	Arena de Monacita descompuesta
Hr	°C	%		%
2	120	95	5:1	23.2
4	120	95	5:1	36.4
8	120	95	5:1	59.4
2	160	55	5:1	32.2
4	160	55	5:1	69.2
6	160	55	5:1	99.1
0.5	220	95	2:1	97.3
1.0	220	95	2:1	98.6
1.5	220	95	2:1	99.5
2.0	220	95	2:1	99.7

2.) Purificación del concentrado de torio con extracción por solvente.

Extracción por solvente del precipitado de oxalato. La precipitación del torio y tierras raras de una solución de sulfatos monácíticos por la adición de ácido oxálico produce sulfato libre, así como un precipitado de fosfato libre, el cual se puede usar directamente como material de alimentación para la extracción por solvente. Sin embargo, la pasta de oxalato se digiere con una solución de NaOH para convertir los oxalatos en hidróxidos y así recuperar al oxalato de sodio para recirculación:



* T.R. = Tierras raras.

La ventaja de este proceso es que el torio y el uranio se separan cuantitativamente en una sola etapa y solo se necesita una etapa de filtración. Sin embargo, el costo añadido por el ácido oxálico es la desventaja.

Se requiere de una concentración de ácido nítrico 8 N para disolver al óxido cérico eficazmente. Esta alta acidez se debe a que el coeficiente de distribución del torio se incrementa con el incremento de la concentración del ácido. Estudios de laboratorio muestran que el complejo de cerio puede extraerse completamente del solvente usando una solución de nitrito de sodio 0.1 M, dejando al torio en la fase orgánica.

Extracción de contaminantes. Efecto de los componentes alimentados.

(1) Contaminantes de tierras raras. Los contaminantes más significativos en la solución alimentadora para el proceso de extracción por solventes, son los elementos de las tierras raras, por ejemplo, el grupo del cerio; lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario. Otras de las tierras raras tales como el tulio y europio, pueden estar presentes en pequeñas cantidades. La forma como la concentración del torio afecta a los coeficientes de distribución entre las fases orgánicas y acuosas para la mezcla cerio-praseodimio se indica en la FIGURA No. 6.9.

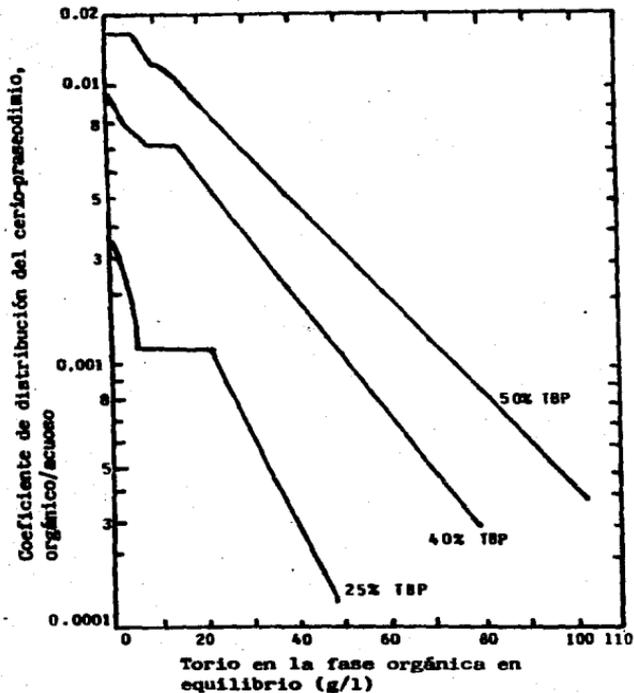


FIGURA No. 6.9 Efecto de la concentración del torio sobre el coeficiente de distribución de la mezcla cerio-praseodimio (en ácido nítrico 5 N).

De acuerdo con la FIGURA No. 6.9 el coeficiente de distribución de las tierras raras (orgánico/acuoso), decrece agudamente conforme la concentración de torio se incrementa. Esto sugiere que sea deseable mantener un alto nivel de torio dentro de la fase orgánica en el proceso de extracción.

Se ha encontrado que para concentraciones arriba de 56.6 gramos de una mezcla de óxidos de tierras raras por litro, el coeficiente de distribución de las tierras raras estudiadas fue completamente independiente de la concentración. En otro experimento se encontró que el coeficiente de distribución de las tierras raras investigadas se incrementa casi logarítmicamente con el incremento en la concentración del fosfato de tributilo (TBP) en la fase orgánica (TABLA No. 6.3), esto sugiere el usar bajas concentraciones de TBP en la extracción del torio por solvente.

TABLA No. 6.3 Efecto de la concentración del TBP sobre el coeficiente de distribución de las tierras raras

Diluyente: Solvente Sohio. Concentración de torio: 0 g/l.

Acidez : HNO_3 5.0 N.

TBP % vol. de fase orgánica	Coeficiente de distribución, orgánico/acuoso	
	Cerio-praseodimio *	Sasario °
20	0.002	0.012
25	0.003	0.019
30	0.006	0.027
35	0.008	0.039
40	0.011	0.052
50	0.018	0.084

* Concentración de tierras raras mezcladas = 16.6 g/l

° Concentración de tierras raras mezcladas = 0.0069 g/l

Los bajos valores de los coeficientes de distribución de las tierras raras dados en la FIGURA No. 6.9, demuestra que la extracción por solvente puede reducir a las tierras raras hasta un bajo nivel.

Aún bajo las condiciones más desfavorables que existan en el sistema - de extracción por solventes, el coeficiente de distribución del nitrato de - torio es mucho mayor que el de cualquier nitrato de tierra rara individual. El cerio, siendo el más abundante de las tierras raras, puede mantenerse en la forma cerosa, ya que el nitrato cérico es mucho más extraíble que el nitrato ceroso.

(2) Otros contaminantes. Entre otros contaminantes que van dentro de la solución alimentadora son el hierro, níquel y cromo, todos están presentes en muy pequeñas cantidades y apareciendo algo por la corrosión del equipo. Todos estos contaminantes tienen coeficientes de distribución más bajos que el de torio o el de las tierras raras y, hasta ahora, raramente causan problemas.

El titanio en solución tiene aproximadamente el mismo coeficiente de - distribución que las tierras raras con el fosfato de tributilo. Por lo tanto, si el titanio está en solución, su concentración en el producto final no podrá ser mayor que la de las tierras raras.

Si se alimenta al proceso de extracción por solvente el producto de la digestión de arenas monacíticas con ácido sulfúrico, tanto sulfatos como fosfatos estarán presentes, afectando adversamente el coeficiente de distribución del torio (ver FIG. No. 6.10).

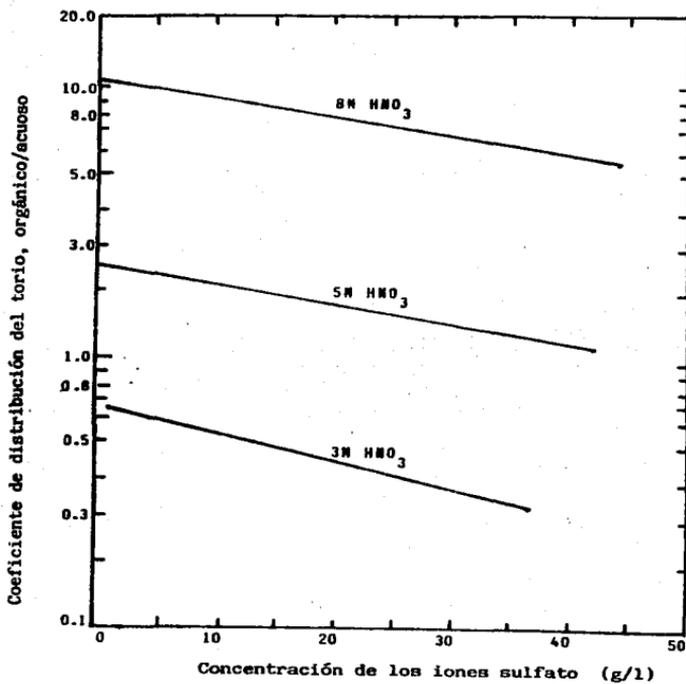


FIGURA No. 6.10 Efecto de los iones sulfato sobre el coeficiente de distribución del torio. La concentración de los iones fosfato en la solución es de 8 gramos por litro.

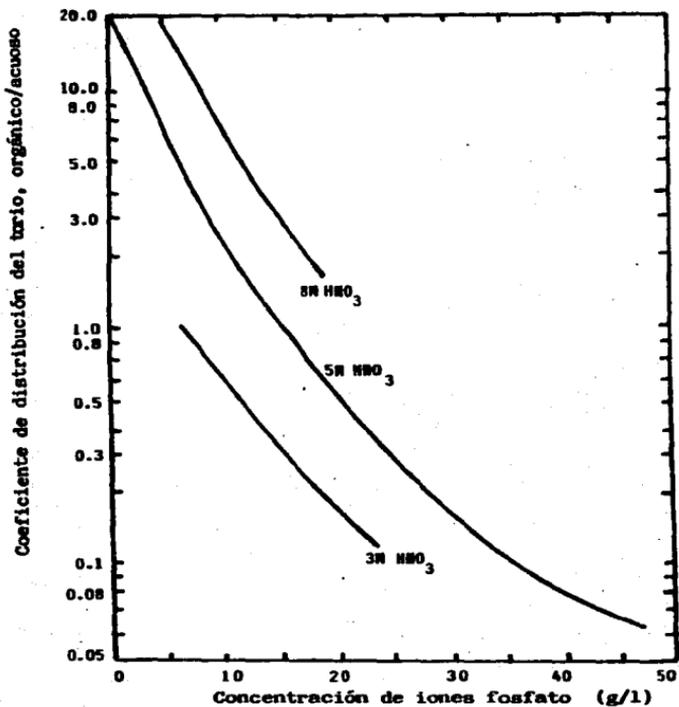


FIGURA No. 6.11 Efecto de los iones fosfato sobre el coeficiente de distribución del torio. La concentración de los iones sulfato en la solución fue de 9.5 gramos por litro.

De acuerdo con la FIG. No. 6.11, los iones sulfato y fosfato no son extraídos dentro del fosfato de tributilo; sin embargo, estos iones no aparecen como impurezas en el producto final, pero son perjudiciales debido a que afectan el coeficiente de distribución del torio.

El valor del coeficiente de distribución del torio es virtualmente independiente de la temperatura dentro del rango de 15° a 35°C.

Selección de los agentes de extracción

El solvente. La selección del solvente está influenciada por:

1. Habilidad del solvente para extraer al torio y al cerio.
2. Estabilidad del solvente cuando está en contacto con el ácido nítrico.
3. Propiedades físicas satisfactorias en la operación de la columna, por ejemplo, la baja densidad y viscosidad.

Por el uso de un solvente apropiado, es factible separar al torio de las tierras raras y de una solución de ácido nítrico sin la adición de agentes salinos.

Previamente la Atomic Energy Commission, en E.U.A., realizó estudios acerca de las habilidades de extracción de varios solventes. Algunos que se consideraron incluyen a la hexona (metil-isobutil-cetona), nitrometano, ciclohexanona, oxalato de etilo, acetofenona, así como al fosfato de tributilo entre otros.

La hexanona provee una inestabilidad en contacto con una solución de ácido nítrico fuerte. Este fue usado durante un tiempo pero finalmente se descartó, debido a que se descompone; la hexanona tiende a reaccionar violentamente.

Todos los solventes parecen insatisfactorios por razones tales como el bajo coeficiente de distribución del torio, alta densidad y viscosidad o

inestabilidad en contacto con un ácido. Las desventajas de la alta densidad y viscosidad se pueden controlar por un diluyente; así, un solvente con propiedades extractantes buenas, pero requiriendo una dilución con un solvente inerte, se puede elegir para extraer al torio. El fosfato de tributilo con éter butílico fueron probados, obteniéndose buenos resultados.

El fosfato de tributilo (TBP) es un líquido viscoso claro con una gravedad específica de 0.97, una viscosidad de 3.4 centipoises, y una temperatura de inflamación de 295°F (146°C). Es estable en soluciones de ácido nítrico arriba de 16 M, puede extraer al nitrato de torio en presencia del ión fosfato. Usualmente es necesario el uso de un diluyente.

El TBP, contiene pequeñas cantidades de fosfato de monobutilo y fosfato de dibutilo. Estos ésteres forman complejos con el torio y uranio. La solubilidad de estos complejos en la fase orgánica sin tratar es tal, que es imposible extraer al complejo de torio del solvente con agua, aunque el torio se puede remover por lavado con soluciones de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Con un tratamiento inicial al solvente crudo con una solución alcalina puede ser posible remover al torio con agua.

Eficiencia del proceso. Un análisis típico del torio purificado con extracción por solvente se muestra en la TABLA No. 6.4.

La eficiencia global es de más del 99.7 por ciento, por lo que la conversión del mineral a concentrado de torio con extracción por solvente está siendo utilizada ampliamente.

TABLA No. 6.4

Impureza	Partes por millón
B	<0.05
Cd	0.63
Li	<0.05
U	<0.07
Ca	110
Si	60
Al	<5
Pb	<5
K	<75
Na	<50
Dy	<0.08
Eu	<0.04
Gd	<0.12
Sm	<0.12
Ce	1
Ho	<0.05
La	0.5
Lu	<0.08
Nd	0.6
Pr	0.18
Sc	<0.03
Tb	<0.18
Yb	<0.15
Y	0.08

6.3.2 Precipitación selectiva del torio *

La digestión se lleva a cabo con ácido sulfúrico (ver pág. 43), una vez que se ha removido la ganga que acompaña al torio, tierras raras y uranio, la etapa siguiente es la separación del torio de los elementos de interferencia (ver FIG. No. 6.12).

*K.G. Shaw, A process for separation thorium compounds from nonazite sands, USAEC Report ISC-407, Iowa State College, 1954.

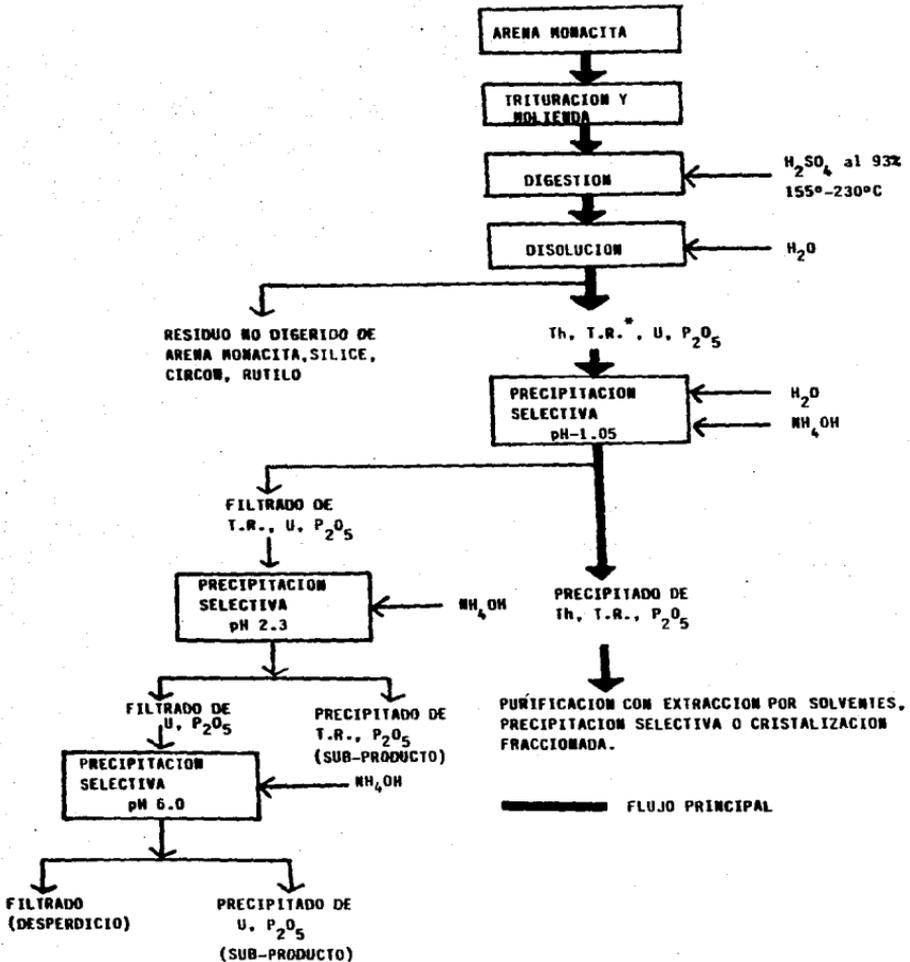


FIGURA No. 6.12 Diagrama simplificado de la digestión de arena monacita con ácido sulfúrico para la recuperación de Th, U y T.R.*

* T.R. = Tierras Raras.

Control de la acidez. El camino más sencillo para separar al torio de la solución de sulfatos de la monacita es por medio de una precipitación selectiva controlando la acidez. Este método utiliza las diferencias de solubilidad de los complejos del torio, tierras raras y uranio a diferentes valores de acidez. La acidez de la solución decrece gradualmente hasta que precipita todo el torio, quedando las tierras raras y uranio en solución. - Para ver los rangos en que precipitan los elementos, ver la figura siguiente:

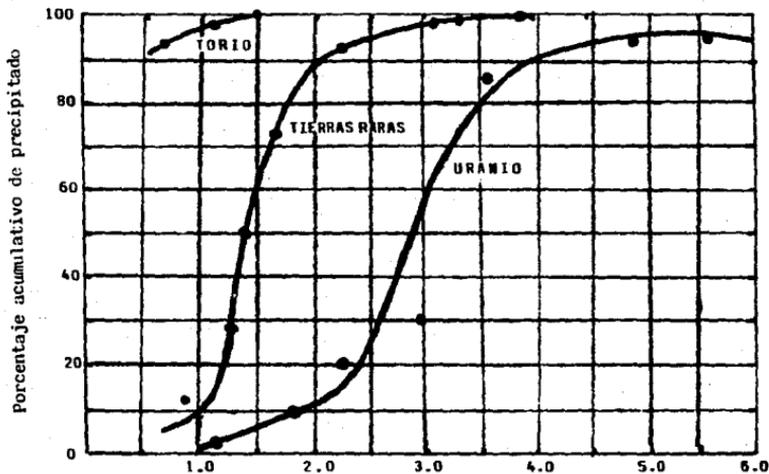
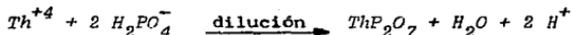


FIGURA No. 6.13 Efecto de la acidez sobre la precipitación del torio, tierras raras y uranio de la solución de ácido sulfúrico al 93 por ciento-arena monacita. Tiempo de agitación, 5 min.; rel. de dilución, 50:1 de agua: arena monacita; agente neutralizante, NH_4OH al 3.1 por ciento.

(1) **Dilución.** La dilución de la solución de sulfatos monacíticos por la adición de agua causa que el torio precipite; sin embargo, grandes cantidades de agua (del orden de 300 kg de agua por 1 Kg de solución de sulfatos monacíticos) se podrían requerir para completar la precipitación del torio. La ecuación química de tal precipitación se puede expresar así:



Los precipitados que se obtienen por éstas soluciones diluídas son voluminosos, grandes cantidades de tierras raras pueden ser absorbidas en el precipitado de torio, además, no es conveniente la recuperación del lantano y del cerio de soluciones diluídas. Por éstas razones este método no es viable para uso comercial.

(2) **Agentes neutralizantes.** La pureza y la recuperación rápida del precipitado de torio depende grandemente sobre el control del pH. Un pH alto causa que grandes cantidades de tierras raras aparezcan en el precipitado de torio y a un pH bajo se evita que precipite todo el torio de la solución.

Efecto de los componentes alimentados. Se ha encontrado que la extracción por solvente más satisfactoria del torio y del uranio se obtiene de una solución de ácido nítrico. La razón por la preferencia de una solución de ácido nítrico se puede ver en la FIG. No. 6.14, donde se muestra el efecto deseable del ácido nítrico sobre los coeficientes de distribución del torio y del uranio y el efecto adverso sobre los coeficientes de distribución de las tierras raras.

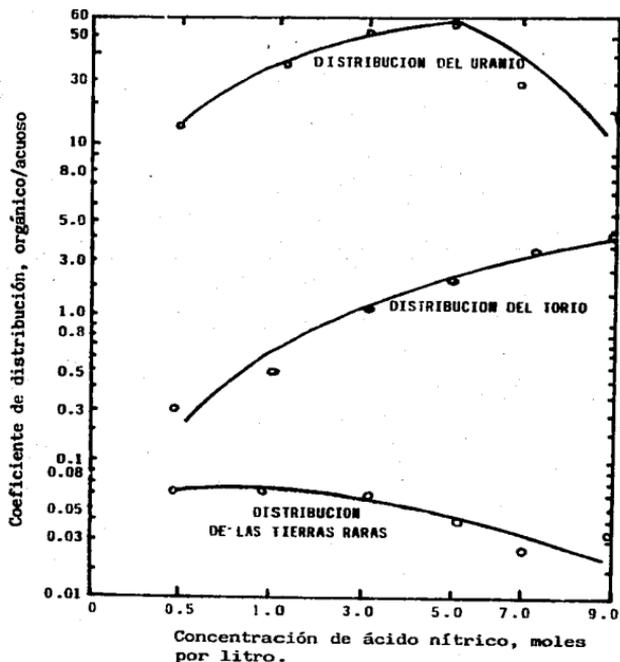


TABLA No. 6.14 Efecto del ácido nítrico a diferentes concentraciones sobre el coeficiente de distribución del torio, uranio y tierras raras.

El valor del coeficiente de distribución del torio es virtualmente dependiente de la concentración del ácido nítrico.

La arena monacítica usualmente contiene uranio a razón de 1 parte de uranio por 40 partes de torio. Al utilizar el método de precipitación selectiva no hay precipitación de oxalato, ya que no se agrega oxalato, el uranio acompañará al torio, sin embargo, este se extrae más fácilmente por TBP que el torio, así que todo el uranio presente en el torio alimentado se puede recuperar en el extractor de TBP. Una etapa importante es la de remover al torio del uranio, considerando la diferencia en los coeficientes de distribución respectivos. El torio se desaloja selectivamente del extractor de TBP con una solución debilmente ácida (0.2 N), dejando al uranio; el uranio entonces se remueve con agua deionizada antes de que el TBP sea recirculado al proceso.

Un análisis de un producto en la etapa de separación selectiva (ver TABLA No. 6.5) indica qué concentración de uranio existe en la solución acuosa que contiene al producto de torio, ésta puede ser reducida a 15 partes de uranio por un millón de partes de torio y que la concentración de torio en la solución orgánica de torio agotado puede ser reducida a menos de 2,000 ppm por partes de uranio. La concentración de uranio en el producto de torio acuoso, se puede reducir fuertemente por el incremento del número de etapas.

TABLA No. 6.5 Separación selectiva de torio del uranio*

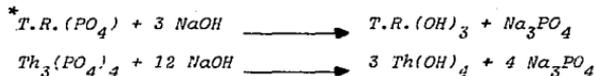
	Solución orgánica de alimentación	Solución acuosa a la salida de la columna de separación	Solución orgánica a la salida de la columna de separación
Torio, %	5.30	2.9	—
uranio, %	0.11	—	0.07
U, ppm por partes de torio	20×10^3	15.0	—
Th, ppm por partes de uranio	50×10^6	—	2,000

* La columna usada en esta fue una columna tipo Scheibel.

6.4 PROCESO DE OBTENCION DEL TORIO A PARTIR DE ARENA MONACITICA POR MEDIO DE ATAQUE BASICO*

Es un método que se basa en la descomposición de arenas monacíticas con soluciones alcalinas, sin embargo no es muy empleado, se sabe que desde 1949 este proceso ha sido usado a escala industrial en Sao Paulo, Brasil (cerca de 5,000 toneladas por año) y también en la India.

Las reacciones más importantes que envuelven al proceso son:



*T.R. = Tierras raras.

Se puede obtener un alto grado de descomposición de la monacita si el concentrado está finamente dividido (96 por ciento con tamaño de partícula de 0.044 mm), con una solución de NaOH al 45 por ciento con una relación de 1.5 kg de NaOH por 1 kg de monacita (esto es, aprox. 300 por ciento de exceso sobre la cantidad estequiométrica) y llevando a cabo la descomposición durante 3 horas a 140°C. Incrementando la temperatura a 200°C resulta una descomposición virtualmente cuantitativa, pero el precipitado que se forma es poco soluble en ácidos, posiblemente debido a la deshidratación parcial. La desventaja principal del uso de hidróxido de sodio está asociado con el gran consumo de este reactivo.

Científicos soviéticos lograron reducir considerablemente el consumo de hidróxido de sodio (a 150 por ciento sobre la cantidad estequiométrica) y así acelerar el proceso, esto fue con el uso de un molino de bolas calentado a 130°C, como si fuera reactor. El efecto abrasivo de las bolas acelera la reacción debido a que destruye la capa de hidróxido formada sobre los granos del mineral. Con este proceso combinado de descomposición con molienda no se requiere el uso de un concentrado finamente dividido.

El diagrama de flujo del método alcalino para el procesamiento de la monacita se muestra en la FIG. No. 6.15. El concentrado se descompone con

*G.O. Calkins, Recovery of thorium and uranium from monazite sand, Vol I y II, USAEC Reports BNI-243 and BNI-243A, 1950.

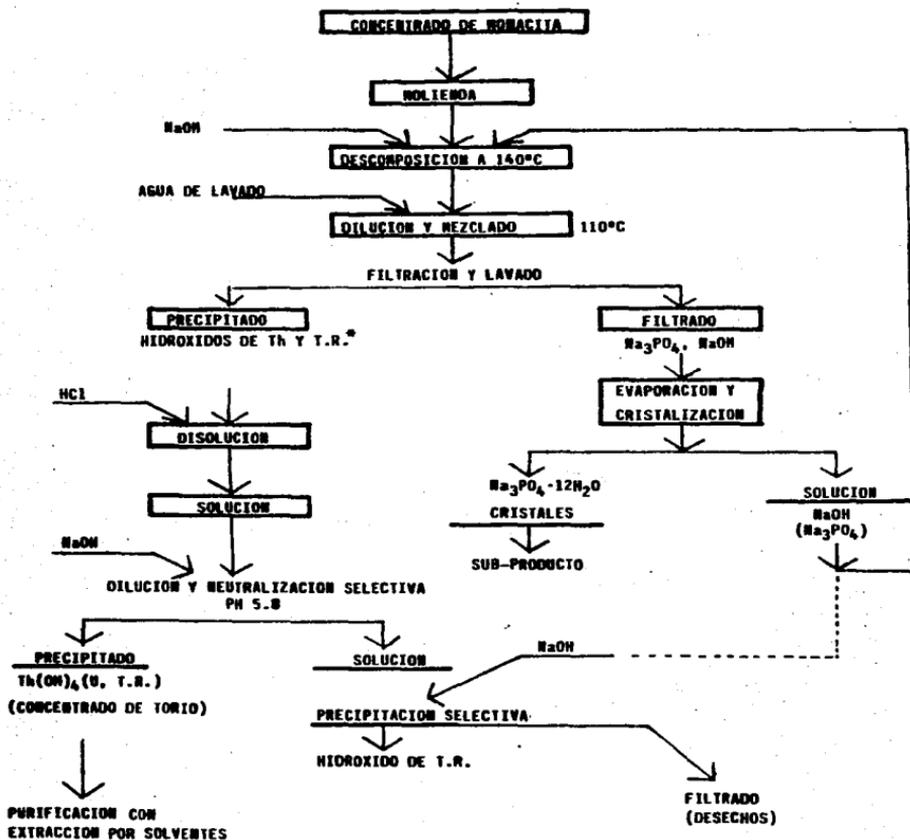


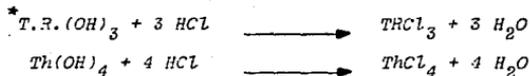
FIGURA No. 6.15 Diagrama de flujo por el método alcalino para el procesamiento de la arena monacita.

* T.R. = Tierras Raras

el álcali en reactores de acero. El resultado es una pulpa, la cual se descarga dentro de un tanque y se diluye con agua de lavado de etapas subsecuentes (a una concentración de NaOH al 30 por ciento). Con el fin de prevenir la cristalización del fosfato de sodio, la pulpa se calienta de 100° a 110°C, con una permanencia de 1 hora a esa temperatura (a fin de obtener un precipitado que sea fácilmente separado por filtración) y se filtra en caliente. La masa hidratada se lava con agua hasta que el contenido de P_2O_5 se reduzca a 0.4 por ciento o menos. El filtrado contiene Na_3PO_4 y el exceso de NaOH se volatiliza en un evaporador. El residuo de la cristalización es un fosfato trisódico ($Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$), el cual se separa como un subproducto.

Debido a que la solubilidad del Na_3PO_4 en las soluciones de NaOH es muy baja (a 20°C la solubilidad del Na_3PO_4 en NaOH al 36 por ciento es solo 1.3 por ciento), una gran parte del fosfato puede separarse de la solución. La solución de NaOH remanente de ésta etapa se retorna para la descomposición del concentrado.

El precipitado de hidróxido se disuelve en ácido clorhídrico concentrado, hasta un 125 por ciento de exceso con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para las reacciones siguientes:



*T.R. = Tierras raras.

Después de calentar por una hora a 80°C, la solución se diluye con agua. El residuo insoluble (cuarzo, circón, etc.) se separa por filtración. La solución de cloruros resultante se diluye y se neutraliza con hidróxido de sodio a un pH de 5.8. Esto conduce a una precipitación cuantitativa del torio como hidróxido de torio. Mucho del uranio (99 por ciento) y casi el 3 por ciento de las tierras raras en la solución coprecipitan con el torio.

El concentrado de torio se usa para la preparación de compuestos de torio puros y para la extracción del uranio. La composición aproximada del concentrado en por ciento es la siguiente:

* El fosfato de sodio se usa para la producción de fertilizantes.

Th	36.4	Si	4.47
Tierras raras	7.45	P	0.44
U	0.74	Cl	0.36
Fe	2.21	Residuo insoluble en ácidos	23
Ti	6.73		

Después de la precipitación del torio, una mezcla de hidróxidos son - precipitados por la adición de un álcali. El precipitado de hidróxidos de tierras raras una vez secados tienen la composición aproximada siguiente:

	Porcentaje
Tierras raras	73
Th	0.05
U	0.005
Fe	0.02
Si	0.4
P	0.1
Cl	7.9

Comparado con la descomposición de la monacita por ácido sulfúrico, el método alcalino tiene la ventaja de separar al torio del fosfato y de las - tierras raras desde la primer etapa del proceso. La desventaja del método alcalino radica en su bajo grado de descomposición (no así, si el concentrado está dividido finamente) y al consumo de grandes cantidades de hidróxido de sodio.

6.5 COSTO ESTIMADO

Es de gran importancia el escoger el método más adecuado para la descomposición de las arenas monacíticas, ya que esto, influye en el costo relativo de purificación del concentrado de torio, debido a que los procesos de extracción por solvente varían un poco dependiendo de si se elige la descomposición con sosa cáustica o ácido sulfúrico.

Los costos químicos pueden ser aproximadamente los mismos para ambos procesos; el costo mayor viene por la pérdida de ácido nítrico remanente en la masa de tierras raras después de evaporar el refinado. Esta pérdida es independiente de la cantidad de ácido nítrico evaporado. El costo de filtración del lodo insoluble de sílice-titanio puede ser el mismo para ambos procesos. El uso de una alimentación libre de fosfatos y sulfatos para el proceso de extracción por solvente permite que pueda incrementarse la concentración del torio y que la cantidad de refinado procesado por kg de torio pueda ser disminuída.

La diferencia principal en el procesamiento podría ser en última instancia el costo del equipo, agua y vapor de agua. Personal de la Ames* calculó que el volumen del equipo puede ser reducido por un factor de aproximadamente 2.5, mientras que las utilidades por un factor de aproximadamente 3, solo si el solvente alimentado a la extracción estuviera libre de iones sulfato y fosfato.

En realidad los costos del proceso de purificación para una extracción por solvente por medio de un ataque ácido o básico son comparables.

6.6 PURIFICACION DEL TORIO DE U^{233} , Pa^{233} Y PRODUCTOS DE FISION

El torio al capturar neutrones forma el U^{233} . El Pa^{233} es un producto intermedio (un elemento de desintegración del U^{233}).

El torio se puede separar de una mezcla de U^{233} , Pa^{233} y de los productos de fisión radiactiva, principalmente con extracción por solventes.

Las cantidades de los productos de desintegración radiactiva Th en equilibrio con 1 gramo de Th se muestra en la tabla siguiente:

TABLA No. 6.6 Cantidades de isótopos radiactivos de la serie del torio en equilibrio radiactivo (por peso)

Isótopo	Por 1g de Th
Torio (Th^{232})	1.0
Mesotorio I (Ra^{228})	$4.81 \cdot 10^{-10}$
Mesotorio II (Ac^{228})	$5.05 \cdot 10^{-14}$
Radiotorio (Th^{228})	$1.37 \cdot 10^{-10}$
Torio X (Ra^{224})	$7.17 \cdot 10^{-13}$
Toron (Rn^{220})	$1.24 \cdot 10^{-16}$
Torio A (Po^{216})	$3.61 \cdot 10^{-19}$
Torio B (Pb^{212})	$8.72 \cdot 10^{-14}$
Torio C (Bi^{212})	$8.29 \cdot 10^{-15}$
Torio C' (Po^{212})	$4.51 \cdot 10^{-25}$
Torio C'' (Tl^{208})	$1.43 \cdot 10^{-16}$

La Oak Ridge National Laboratory (Estados Unidos) desarrolló un proceso por extracción a contracorriente con fosfato de tri-N-butilo, conocido como proceso Thorex (ver FIG. No. 6.16). El método es económico y el resultado de la extracción es de más del 99 por ciento de U^{233} y Th^{232} , así como para el muy activo Pa^{233} y los productos de fisión (de tierras raras y otros). El óxido o metal de torio irradiado se disuelve en un exceso de ácido nítri-

co que contenga una cantidad catalítica de iones F^- , las impurezas que interfieren con la extracción deben de ser separadas (Be, Si, Ca, Mg, Nb, Fe, Cr y Ni) y el exceso de HNO_3 debe de ser extraído por evaporación.

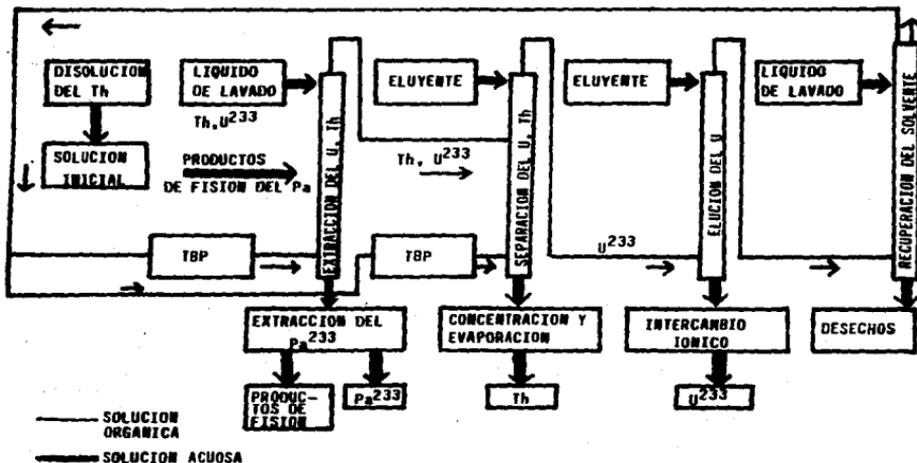


FIGURA No. 6.16 Diagrama de purificación del torio y uranio irradiado

Cuando la solución esté libre del exceso de ácido, calentar a 40°C, diluyendo un poco con agua, y se introduce dentro de la sección media de la pri

mera columna de extracción; el Th y U^{233} se extraen dentro del solvente de TBP, probablemente como complejos de :

$Th(NO_3)_4 \cdot TBP$ y $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$. El Pa^{233} y los productos de fisión quedan en la fase acuosa. Para separar las pequeñas cantidades de Pa^{233} y los productos de fisión del solvente se añade una solución lavadora que contenga H_3PO_4 (para ayudar a la separación del Pa) y $Al(NO_3)_3$ hasta llenar la columna. De ésta manera el Pa^{233} se separa dentro de una fase acuosa.

La fracción orgánica que contiene Th^{232} , U^{233} , una pequeñísima cantidad de Pa^{233} y rutenio se introduce a la mitad de la segunda columna, donde el torio se extrae con el HNO_3 diluido que se añade por la parte superior - de la columna, y el U^{233} se lixivia con una solución de TBP que se añade - por la parte de abajo de la columna. La solución acuosa no solo contiene - al torio común, sino también al Th^{232} , y cierta cantidad de Pa^{233} y rutenio se concentran en un evaporador especial.

En la tercera columna el uranio se vuelve a extraer con HNO_3 diluido, la solución se pasa a través de una columna de gel sílica para remover trazas presentes de Nb , Zr , y Pa^{233} y entonces se pasa a través de una resina de intercambio iónico para remover trazas de torio y productos de fisión. - El uranio finalmente se adsorbe sobre una columna de intercambio iónico y - es sometido para una purificación adicional.

Los coeficientes de purificación y separación del Th y U en el proceso Thorex se muestran en la TABLA No. 6.7.

TABLA No. 6.7 Coeficientes de purificación y separación del Th y U en el proceso Thorex

Medición	Coeficientes de purificación (log)				
	Purificación total	Después de la 1a. columna	Después de la 2a. columna	Después de la 3a. columna	En la separación
1er. ciclo					
Purificación de la actividad \uparrow de Pa ²³³	4.30	4.23	4.30	—	—
Purificación de la actividad β de las tierras raras	5.30	5.28	5.30	—	—
Purificación de U ²³³ y Th	3.00	—	3.00	—	—
2do. ciclo					
Purificación de la actividad \uparrow de Pa ²³³	6.84	4.23	4.30	4.61	6.84
Purificación de la actividad β de las tierras raras	8.50	5.28	6.30	7.30	8.30
Separación de U ²³³ y Th	7.30	—	4.30	5.00	7.30

VII ANALISIS CUANTITATIVO

El torio se encuentra bajo el esquema analítico del hidróxido de amonio. Para su detección, es deseable que primero sea separado como oxalato, junto con el escandio y las tierras raras, de los elementos comunes y también del circonio y del titanio. La separación de estos elementos la mayoría de las veces no es completa y frecuentemente es necesario que las operaciones se repitan.

7.1 SEPARACIONES

Las separaciones del torio están basadas sobre (1) precipitación como fluoruro u oxalato, donde el torio se separa de los metales comunes, incluyendo al circonio y al titanio, pero no de las tierras raras; (2) precipitación con peróxido, iodato, hexamina, tiosulfato o pirofosfato, de ésta manera el torio se separa de las tierras raras; y (3) precipitación con iodato o un exceso de fluoruro de amonio, en el cual se separa el torio del escandio.

El torio se puede separar prácticamente de todos los elementos excepto de las tierras raras, itrio y escandio por precipitación como oxalato en un medio ácido (pH-2). Si no hay un exceso de ácido oxálico el circonio también puede precipitar con el torio. En presencia de mucho calcio es conveniente separar primero al torio por precipitación con hidróxido de amonio y entonces como oxalato.

El oxalato de torio es poco soluble en ácidos minerales fuertes, se recomienda remover por evaporación a sequedad el exceso de ácido. La presencia de sales de amonio no es deseable, por lo que es preferible remover el exceso de ácido por evaporación, que neutralizando con hidróxido de amonio.

El fluoruro de torio es relativamente insoluble en ácidos minerales diluidos. Donde la precipitación del fluoruro se utiliza para remover al --

torio y las tierras raras de otros elementos. Usualmente, grandes cantidades de calcio y algo de fierro son acarreadas. La separación se puede llevar a cabo disolviendo el precipitado de hidróxido de amonio en ácido fluorhídrico seguido por varias horas de reposo.

Uno de los métodos más satisfactorios para separar al torio de las tierras raras es cuando se precipita con la hexamina (hexametileno tetramina). Sin embargo, es necesario remover el fosfato libre de la solución. Esto puede hacerse por la precipitación de un oxalato doble (ver análisis, PAG. No. 78).

El método del iodato de Meyer y Speter* es adecuado para determinaciones de rutina, previendo que el contenido de torio no sea muy pequeño y que la muestra no esté tan contaminada con fosfatos. Los resultados en monacitas con bajo contenido de torio son erráticos.

La separación del torio de Ce y La por el uso del peróxido de hidrógeno en una solución ácida es satisfactoria. Se pueden usar soluciones de ácido nítrico o sulfúrico. No se recomienda en presencia de otras tierras raras y del Sc.

De acuerdo con R.S. Carney una buena separación del torio de cerio trivalente, lantano, praseodimio y neodimio se logra precipitando con **pirofosfato de sodio** en una solución aproximadamente 0.3 N en un medio ácido (ver técnica, PAG. No. 81).

Uno de los métodos nuevos para la separación del torio de los elementos de interferencia que está siendo muy empleado es la extracción con éter como solvente del nitrato de torio. Usando una **columna de celulosa adsorbente**, donde el torio y el uranio pueden ser determinados simultáneamente de sus minerales. Los fosfatos no interfieren cuando están en forma de complejos con el fierro. El procedimiento se da en la PAG. No. 83.

El nitrato de torio es muy soluble en óxido de mesitilo y ésta propiedad de extracción está siendo usada para el análisis de arenas monacíticas. Los fluoruros de torio y tierras raras se disuelven en nitrato de aluminio y después son extraídos con óxido de mesitilo. La determinación del torio es finalmente colorimétrica.

* Meyer, R.J. and Speter, H. *Chem. Ztg.*, 34, 306, 1910.

7.2 METODOS GRAVIMETRICOS

7.2.1 Determinación del torio a partir de sus minerales

7.2.1.1 Método de la hexamina*

Procedimiento. Se pesa una muestra de monacita finamente pulverizada (-100 mallas), pueden ser 0.5-1.0 gramo dependiendo del contenido probable de óxido de torio. Por ejemplo para una monacita de la India que contiene más del 5 por ciento de óxido de torio, 0.5 gramos es suficiente; para monacitas del Brasil, Florida, Idaho, etc. que contienen menos del 5 por ciento, se deberá pesar 1.0 gramo de la muestra.

Se coloca la muestra en un crisol de porcelana No. 1, se añaden 3 gramos de peróxido de sodio y 5 ó 6 gramos de hidróxido de sodio, se mezclan bien y se agregan 3 gramos más de peróxido en forma de capa. Se tapa el crisol y se calienta cuidadosamente expulsando la humedad. Se retira de la flama después de una fusión completa durante 25 minutos y entonces se deja enfriar. Es muy importante que la temperatura de fusión sea la mínima. Una vez enfriado se digiere el contenido con 150 ml de agua tibia en un vaso de 400 ml, se remueve con agua caliente lo que haya quedado en el crisol. Si queda alguna capa adherida al crisol, ésta se puede remover con un poco de ácido clorhídrico. La suspensión se neutraliza con ácido clorhídrico 1:1 y se añade algo en exceso. El ácido silícico aparece sin disolverse.

Se añaden 2 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 por ciento y se hace la solución alcalina con hidróxido de sodio al 50 por ciento. Añadir un exceso. Dejar asentar el precipitado. Filtrar en papel Whatman No. 41 y lavar bien con una solución de cloruro de sodio al 0.1 por ciento. Descartar el filtrado y los lavados. El tratamiento peróxido de hidrógeno - hidróxido de sodio remueve la masa de sílice, fósforo y alúmina.

Trasferir el precipitado y el papel a un vaso de precipitados. Se añaden 20 ml de ácido nítrico concentrado y se calienta por casi 30 minutos. Enfriar y añadir cuidadosamente 20 ml de ácido perclórico. Calentar con agitación, la flama debe de estar libre de humos de ácido perclórico. Enfriar y agregar 100 ml de agua caliente. Filtrar en papel Whatman No. 40,

* Kreamers, H.F., Lindsay Light, Private Comm.

lavar el papel 5-7 veces con ácido perclórico al 1 por ciento caliente y - después con agua caliente hasta que esté libre de ácido (probar con papel - Congo rojo). Unir la solución y los lavados en un recipiente de 400 ml, y guardarlos.

El precipitado contiene algo de tierras raras que no se hayan disuelto, por lo que es necesario colocar el filtro y el residuo en un crisol de platino y calcinar. Enfriar y humedecer con unas cuantas gotas de ácido sulfúrico concentrado y añadir 10-15 ml de ácido clorhídrico concentrado. Calentar hasta el desprendimiento de SO_2 .

Fundir el residuo con pequeñas cantidades de bisulfato de potasio. Enfriar y colocar el crisol y contenido en un vaso de precipitados de 150 ml que contenga suficiente ácido clorhídrico al 5 por ciento (a cubrir el crisol). Una vez disuelta la fusión (cerca de 30 minutos en un baño de vapor), filtrar el insoluble por poco que sea, en papel Whatman No. 40, el papel se lava bien con ácido clorhídrico al 1 por ciento caliente. El filtrado aún caliente se une al filtrado que se guardó y se añade hidróxido de amonio 1:1 para precipitar cualquier tierra rara y al torio y añadir un exceso de 10-15 ml. Digerir el precipitado hasta su asentamiento en un baño de vapor. Filtrar de nuevo el precipitado en papel Whatman No. 41, lavar el precipitado y vaso con una solución de hidróxido de amonio al 10 por ciento - cloruro de amonio al 2 por ciento. Descartar el filtrado y los lavados. Lavar el precipitado sobre el papel dentro de un recipiente de 400 ml con un chorro de agua caliente. Disolver el precipitado con 35 ml de una solución de ácido clorhídrico 1:4 caliente. Entonces lavar el papel con ácido clorhídrico al 5 por ciento caliente y después solo con agua caliente. Descartar el filtro.

Evaporar la solución a sequedad. Añadir una solución que contenga: - 20 ml de agua, y 15 ml de ácido oxálico saturado y llevar a ebullición. Dejar reposar la solución de preferencia toda la noche.

Filtrar en un papel Whatman No. 42 de 11 cm, lavar 4 ó 5 veces con una solución de ácido oxálico al 2 por ciento fría. Descartar el filtrado y - los lavados. Transferir el papel y precipitado a un vaso de precipitados, añadir 20 ml de ácido nítrico concentrado y 7.5 ml de ácido perclórico con-

centrado. Calentar hasta que el papel se disuelva. Entonces continuar calentando cuidadosamente hasta la evolución vigorosa de dióxido de carbono - hasta que la acción cese. Enfriar y diluir a 100 ml con agua. Filtrar si es necesario, lavando el papel con agua caliente. Descartar el papel y residuo.

Llevar a un volumen de 200 ml, calentar a ebullición y añadir lentamente y con agitación 60 ml de una solución de ácido oxálico al 10 por ciento. Llevar a ebullición por varios minutos, entonces dejar reposar sobre un baño de vapor por una hora y finalmente dejar enfriar de preferencia toda la noche.

Filtrar en papel Whatman No. 42, lavar 6-8 veces con ácido oxálico al 2 por ciento frío. Descartar el filtrado y lavados.

Colocar el papel y precipitado en un crisol de platino tarado y a flama baja (mechero) llevar hasta la carbonización completa. Calcinar a 950-1,000°C por 1 hora. Enfriar en un desecador y pesar los óxidos de tierras raras y torio, (Óxidos Totales).

Determinación del óxido de torio. Transferir los óxidos a un vaso de 250 ml; añadir 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar cuidadosamente. Cualquier óxido adherido a las paredes del crisol de platino deberá ser disuelto. Añadir 10 ml más de ácido clorhídrico concentrado a los contenidos para pasarlos a un vaso de precipitados, tapar y calentar hasta la disolución de los óxidos. Añadir gota a gota hidróxido de amonio 1:4 hasta conseguir una ligera turbiedad y entonces agregar gota a gota ácido clorhídrico 3 N cuidadosamente hasta que la solución se aclare. Diluir con agua a 150 ml y añadir un poco de cloruro de amonio (~ 10 ml), disolver, añadir 1 ml de nitrito de sodio, calentar a 50^o-60^oC y entonces añadir una solución de hexamina al 2 por ciento hasta la precipitación completa. Añadir 5 ml - en exceso. Digerir a 50^o-60^oC por 3-4 minutos. Dejar asentar el precipitado.

Filtrar en papel Whatman No. 40 y lavar 2-3 veces con una solución de cloruro de amonio que contenga 2 gramos de hexamina por litro.

Disolver el precipitado sobre el papel con 25 ml de ácido clorhídrico 3 N caliente y lavar el papel con ácido clorhídrico al 5 por ciento caliente. Poner el filtrado y lavados en un solo vaso. Lavar el papel varias veces con agua hasta que los lavados sean básicos con papel Congo rojo y descartar los lavados. Guardar el papel.

Neutralizar el filtrado con hidróxido de amonio 1:1 y reprecipitar. - Filtrar cuantitativamente en el papel guardado y lavarlo 4 ó 5 veces con la solución lavadora de hexamina - cloruro de amonio sin bajar el precipitado del papel.

Colocar el papel y precipitado en un crisol de platino tarado y con flama baja, llevar hasta la carbonización completa. Calcinar a 950°C por media hora. Enfriar en un desecador y pesar el óxido de torio así obtenido.

7.2.1.2 Método del pirofosfato*

Este método da excelentes resultados, además de resolver el problema de separar al torio de las tierras raras. Se puede aplicar para la determinación del torio en monacitas, torianitas, residuos de capuchones, etc..

Descomposición con ácido sulfúrico. Se pesan 50 gramos de arena finamente molida y se colocan en un recipiente de fierro colado con tapa de 500 ml que permita la recuperación de los vapores evolucionados. La reacción entre el ácido sulfúrico y la arena monacita es exotérmica, por lo que el calentamiento debe ser cuidadosamente controlado. Se añaden 75 ml de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se calienta por casi 4 horas con agitación constante.

Una vez terminada la reacción, que es lenta y prolongada, se añade la mezcla resultante a agua fría, con lo que se disuelve el sulfato anhídrido de tierras raras formado, dejando al torio como sulfato insoluble. Una simple filtración separará al torio del resto de los sulfatos de tierras raras. - Si se desea que también el sulfato de torio se solubilice, se debe usar un exceso de ácido sulfúrico, y la mezcla resultante después del ataque se añade a agua fría (400 ml), con lo que todos los sulfatos formados se disolverán.

* Carney and Campbell, J. Am. Chem., Sec. 36, 1134 (1914).

El insoluble se decanta pasando la solución a un matraz volumétrico de un litro. El matraz volumétrico ahora contiene todo el torio y las tierras raras como sulfatos solubles. Es visible que una pequeña cantidad esté suspendida en este punto. Aforar a la marca y mezclar bien. Cada 100 ml de esta solución representa aproximadamente 5 gramos de la muestra.

Separación con pirofosfato de sodio. Tomar una alícuota de la solución de sulfatos que represente 2.5 gramos de la muestra, se diluye a 450 ml y añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado. Llevar a ebullición y reducir al fierro y al cerio con ácido sulfuroso hasta que el color amarillo desaparezca. Añadir lentamente 50 ml de una solución de **pirofosfato de sodio** (50 gramos de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ en 1 litro de agua), con agitación constante y llevar a ebullición por 5 minutos. Dejar reposar el precipitado de fosfato de torio por 15 minutos, filtrar y lavar 2 veces con agua que contenga 1 gota de ácido clorhídrico por 100 ml. Eliminar el exceso de líquido del papel filtro y precipitado. Colocarlo en un frasco Kjeldahl de 250 ml. Añadir 50 ml de ácido sulfúrico concentrado y unos cuantos cristales de perclorato de amonio, colocar un embudo en el cuello del frasco y calentar los contenidos hasta desintegrar el filtro. Cuando se obtenga un color café claro añadir más perclorato, continuar calentando hasta obtener un color blanco puro (o ligeramente amarillo si hay mucho cerio). El frasco se coloca sobre hielo y se añaden lentamente 100 ml de agua fría. Puede persistir una nube ligera de sílice suspendida. A la solución de sulfatos añadir una solución que contenga 30 gramos de hidróxido de sodio en 125 ml de agua en un vaso de precipitados de 450 ml, ebullición por varios minutos, filtrar y lavar varias veces con agua caliente. El papel y precipitado se colocan en un vaso de precipitados de 450 ml y se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, agitar varios minutos, añadir 150 ml de agua, y calentar hasta ebullición. El papel desmenuzado se filtra y se lava. El filtrado se diluye a 400 ml, y se añaden 3 ml de ácido sulfuroso y llevar a ebullición y de nuevo repetir la operación de precipitación del torio con **pirofosfato de sodio**, incluyendo la transformación a sulfato hasta el hidróxido en la manera anteriormente descrita. Este segundo sulfato deberá ser perfectamente blanco, así como el hidróxido final deberá estar libre de tierras raras, además del circonio y titanio, los cuales son precipitados como pirofosfatos, puede contener trazas de fierro como impureza. Sin embargo, estos tres elementos extraños en caso de estar presentes podrán ser separa-

dos del torio por la precipitación final posterior como oxalato.

El precipitado de hidróxido se disuelve con un poco de ácido clorhídrico concentrado (menos de 15 ml) y se filtra para separar el papel. Esta solución de cloruro está lista para la determinación del torio por precipitación como oxalato.

Determinación del torio como óxido. La solución de cloruro obtenida se calienta a ebullición y se añade lentamente y con agitación una solución de ácido oxálico al 10 por ciento, agregar un exceso de 20 ml por 100 ml de solución. Dejar enfriar y reposar la solución toda la noche. Filtrar y lavar bien con una solución que contenga 40 ml de ácido clorhídrico y 25 gramos de ácido oxálico por litro, calcinar a 1,100°C y proceder a pesar como ThO_2 .

7.2.1.3 Método de columna*

Uno de los métodos modernos para separar al torio de los elementos de más interferencia y que está siendo usado ampliamente, es el de extracción con éter como solvente del nitrato de torio. Usando como adsorbentes alúmina y celulosa dentro de una columna. Puede aplicarse a varios minerales, - de los cuales el torio y el uranio pueden ser determinados simultáneamente. Los fosfatos no interfieren cuando forman complejos con el hierro.

Procedimiento. Disolución de la muestra. Se pesan 15 gramos (por cada 2 gramos de muestra) de hidróxido de potasio en granos dentro de un crisol de níquel de 100 ml y calentar con mechero hasta que no haya agua y la fusión se torne roja. Enfriar la fusión y añadir 2 gramos de la muestra al crisol. Calentar despacio hasta el rojo vivo durante una hora. Enfriar. - Sumergir el crisol en un recipiente de 400 ml que contenga 200 ml de ácido nítrico (1:3) y lavar el crisol después de que la reacción haya dejado de ser violenta. Ebullición por casi 20 minutos, entonces añadir 3-4 gotas de ácido fluorhídrico (1:40) y ebullición hasta limpiar.

Preparación de la muestra para la columna. Llevar a cabo una precipitación con hidróxido de amonio y filtrar sobre un papel Whatman No. 41-H. - Lavar el recipiente y papel filtro dos veces por ebullición con hidróxido -

* Cuest, R.I., Technical Paper No. 1, Department of Mines and Technical Surveys, Canadá (1953).

de amonio al 0.5 por ciento. Transferir el precipitado al recipiente original y disolver en ácido nítrico. Evaporar fuertemente por medio de una lámpara infrarroja hasta que los contenidos queden humedecidos. Añadir 20 ml de ácido nítrico al 25 por ciento, cubrir y calentar por 5 minutos con la lámpara. Dejar enfriar, añadir 0.5-1.0 ml de peróxido de hidrógeno al 30 por ciento y calentar por 10 minutos más. Finalmente añadir en el orden siguiente: 8 gramos de nitrato férrico y entonces 1.4 gramos de fosfato de hidrógeno disódico, siguiendo cada adición con un calentamiento de 5-10 minutos con la lámpara infrarroja. (En el caso de monacita pura, añadir 4.0 gramos de nitrato férrico y 0.3 gramos de fosfato de hidrógeno disódico). Enfriar en el recipiente por 30 minutos.

Columna de extracción. Mezclar 50 gramos de alúmina activada (80-200 malla Fisher). Preparar la columna, ver FIG. No. 7.1, con el solvente de éter-ácido nítrico al 12.5 por ciento (éter redestilado conteniendo ácido nítrico al 12.5 por ciento por volumen), el cual debe de estar frío. Colocar un disco de porcelana con un disco de papel filtro Whatman No. 41-H en el fondo de la columna. Añadir el solvente de éter-ácido nítrico al 12.5 por ciento a la columna y añadir una pulpa de celulosa activada (Whatman sin cenizas), mezclar bien hasta que se forme una capa de celulosa de 5 cm. Añadir la alúmina activada a la columna hasta formar una capa de 6 cm. Mezclar bien para obtener una capa homogénea. Las capas de celulosa y alúmina deben estar bien definidas. Conservar las capas cubiertas con el solvente de éter-ácido nítrico todo el tiempo.

Transferir los contenidos del recipiente a la columna. Enjuagar el recipiente varias veces con el solvente y pasar el solvente a través de la columna de extracción, recolectar la solución en un vaso de precipitados de 250 ml y evaporar. Añadir 20 ml de agua y entonces, cuidadosamente, 50 ml de hidróxido de amonio. Remover al éter sobre un baño de

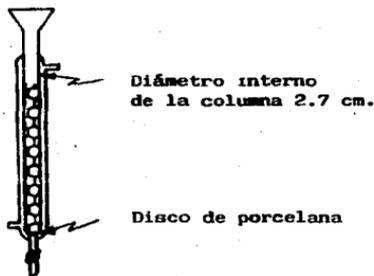


FIGURA No. 7.1 Columna de empacamiento.

vapor. Si se requiere el uranio o si el torio es menor al 1 por ciento, se rá necesaria una segunda columna de extracción.

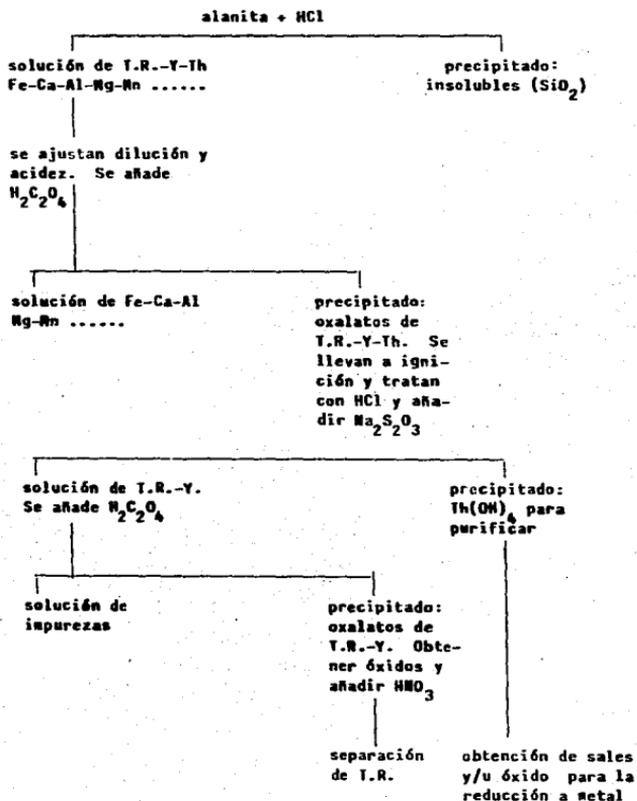
Precipitación como oxalato. La solución recolectada en un vaso de precipitados de 250 ml, se ebulle por 5 minutos y después añadir 10 ml de ácido clorhídrico para disolver el precipitado. Calentar cuidadosamente hasta que cese la actividad y entonces llevar a sequedad sobre una estufa. Disolver el residuo con un poco de ácido nítrico-clorhídrico 1:1 y evaporar de nuevo hasta sequedad. Añadir una solución que contenga ácido oxálico al 10 por ciento y además ácido clorhídrico al 0.1 por ciento hasta la completa precipitación y dejar reposar. Filtrar sobre papel Whatman No. 42 y calcinar el precipitado a 950°C en un crisol de platino o porcelana. Pesar como óxido de torio (ThO_2).

Segunda columna de extracción. Después de que el éter ha sido removido de la primera columna de extracción, transferir la solución recolectada a un recipiente de 250 ml y evaporar a un volumen bajo. Llevar a sequedad con ácido nítrico o hasta que las sales de amonio sean removidas. Añadir un poco de ácido nítrico y evaporar la solución por medio de una lámpara de luz infrarroja hasta que haya una poca de humedad. Añadir 5 ml de ácido nítrico (1:3) y calentar por 5 minutos bajo la lámpara infrarroja. Entonces añadir 0.5 ml de peróxido de hidrógeno (30 por ciento) y calentar por 5 minutos más. Añadir 0.25 gramos de nitrato férrico y calentar por 5 minutos. Finalmente añadir 0.05 gramos de fosfato de hidrógeno disódico y calentar por 5 minutos más. Enfriar. Añadir 12.5 gramos de alúmina activada al recipiente, agitar, enfriar, y transferir a la columna, la cual deberá ser preparada como antes excepto que se usa el solvente éter-ácido nítrico al 1 por ciento (éter redestilado conteniendo ácido nítrico al 1 por ciento por volumen) y la columna consiste de 4 cm de celulosa activada y 5 cm de alúmina activada. Eluir con el solvente de éter-ácido nítrico al 1 por ciento y coleccionar 250 ml. Esta fracción se puede usar para la determinación del uranio. Cuando esté goteando el solvente de éter-ácido nítrico al 1 por ciento, añadir el solvente de éter-ácido nítrico al 12.5 por ciento y recolectar 350 ml para la determinación del torio. Añadir 20 ml de agua y 25 ml de hidróxido de amonio. Remover el éter, transferir la solución recolectada a un vaso de precipitados, ebullición por 5 minutos, añadir ácido clorhídrico, y cuidadosamente evaporar a sequedad. Continuar como antes se mencionó, precipitando finalmente al torio como oxalato.

7.2.1.4 Método del tiosulfato de sodio

Debido a que en México se ha encontrado al torio en el mineral de alanita u ortita es importante describir en forma esquemática un procedimiento específico para su separación. La alanita contiene de 0.8 a 2.7 por ciento de torio.

TRATAMIENTO DEL MINERAL DE ALANITA



7.3 METODO VOLUMETRICO

Debido a la constancia de valencia del ión torio, los métodos volumétricos no se adaptan para la determinación. Como resultado estos métodos no son exáctos, y envuelven la precipitación de un compuesto soluble. El exceso del agente precipitante se determina con un indicador o electrométicamente o en muchos casos se filtra y se lava, y el torio se determina indirectamente por alguna reacción del radical ácido de la sal (molibdato, iodato, oxalato, oxinato, etc.). El método del molibdato se puede usar para titulación de sales de torio puras (en tal caso el error es de 0.23 por ciento), en presencia de uranio (el error es de 0.63 por ciento) o calcio (el error es de 5.06 por ciento), pero no puede ser usado en presencia de tierras raras. Se recomienda para análisis de rutina de sales de torio.

Determinación del torio a partir de sus sales.

7.3.1 Método del molibdato*

Procedimiento. Se pesa una muestra que contenga 0.15 a 0.2 gramos de torio y se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml. Después la muestra se disuelve con un ácido mineral (ver descomposición con ácido sulfúrico - Pag. 81), y el exceso se destruye por evaporación de la solución hasta casi a sequedad. La muestra se diluye a 150 ml con agua y se añaden 11 ml de ácido acético glacial. Añadir 50 ml de pulpa para filtrar espesa y 1 ml de solución de difenilcarbazona (0.5 gramos por 200 ml de etanol al 95 por ciento). Añadir una solución de paramolibdato de amonio (7.6 gramos por litro) con bureta y agitar hasta que el indicador imparta un color rosa-púrpura a la solución. Después dejar asentar el precipitado. Los contenidos del vaso se calientan a ebullición y se filtran en caliente sobre un papel filtro Whatman No. 42 dentro de un vaso de precipitados de 400 ml. El precipitado se lava 5 ó 6 veces con ácido acético 1 a 100 caliente al igual que los vasos de precipitados de 250 ml.

El precipitado lavado y filtrado se transfiere a un vaso de precipitados de 250 ml y se añaden 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Los contenidos se agitan hasta la desintegración del filtro. Se añaden 75 ml de agua

* Banks and Ditchl, Anal. Chem., 19, 222 (1947)

y la mezcla se calienta a ebullición (la gran ebullición resulta de la reducción del molibdeno y la descomposición de la pulpa para filtrar) y se filtra en caliente sobre papel Whatman No. 42 en un matraz de 400 ml. La pulpa y el filtro se lavan 5 ó 6 veces con ácido clorhídrico 1 a 100 caliente de 5 a 6 veces. Los filtrados recolectados, después de haberlos dejado enfriar a la temperatura ambiente, se pasan a un reductor Jones de cinc amalgamado en un exceso (5 veces lo teórico de 10 por ciento) de alumbre férrico, al cual se le añaden 2 a 3 ml de ácido fosfórico concentrado y se titula con sulfato cérico 0.1 N, se agregan 2 gotas de ferroin (sulfato ferroso fenantrolina) 0.025 M como indicador. El punto final se considera cuando el color rosa de la solución cambia a azul claro.

7.4 METODO COLORIMETRICO

Son pocos los métodos colorimétricos para la determinación del torio. - Un método satisfactorio está basado sobre el trabajo de V.I. Kuznetsov*, que consiste en formar un precipitado de color rojo con una solución de Thorin** (reactivo complejo) y sales de torio. Esto sirve como base para la determinación colorimétrica. Se puede usar sin la separación del exceso de reactivo, sin embargo las bandas de absorción son tales que la cantidad de reactivo debe ser cuidadosamente medida, y se debe de tener una idea del rango aproximado de torio. El método es rápido y puede usarse para la determinación de microgramos de torio. El error es de casi 5 por ciento cuando se estandariza la técnica. El procedimiento se da a continuación.

7.4.1 Determinación del torio en materiales de bajo grado

Procedimiento. Disolución de la muestra. Se pesan de 50 a 400 mg de muestra y se pasan a un crisol de níquel. Añadir 4 ó 5 gramos de peróxido de sodio. Mezclar la muestra y cubrirla con 1 gramo de peróxido. Fundir lentamente entre 600° y 700°C por 5 minutos. Enfriar y transferir la fusión a un vaso de precipitados de 400 ml y cubrir con agua, neutralizar cuidadosamente con ácido nítrico concentrado y añadir un exceso de 5 ml. Calentar a ebullición. Si el dióxido de manganeso está presente, añadir una solución de nitrito de sodio hasta limpiar. Continuar la ebullición hasta que el volumen sea de 70 ml. Filtrar y pasar el filtrado a un matraz volumétrico y lavar el papel filtro con agua. En presencia de cantidades apreciables de sílice la fusión se lixivía con agua y se filtra. El precipitado entonces, se disuelve con ácido nítrico 1:1 caliente que contenga unas cuantas gotas de nitrito de sodio al 20 por ciento, diluir a 100 ml en un matraz volumétrico.

Análisis de la solución. Mezclar la solución y tomar una alícuota que contenga 20-200 microgramos de torio (aprox. 15 ml), pasar a un tubo centrifugo de 50 ml. En otro tubo centrifugo poner 5 ml de una solución estándar que contenga 20 microgramos de óxido de torio por mililitro. Reservar un tubo centrifugo para un ensayo en blanco. A los tres tubos añadirles 2 ml de una solución de nitrato de lantano (como colector) que contenga 15 mg de lantano por ml. Añadir 1 ml de ácido nítrico concentrado a cada tubo y en-

* J. Gen. U.R.S.S., 14, 914 (1944)

** Thorin (Sal disódica de 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1 naftilazo)-ácido bencenoarsónico.

tonces ajustar el volumen de cada tubo a 35 ml con agua. Añadir un exceso moderado de hidróxido de amonio y agitar cada tubo con una varilla de platino. Una agitación eficiente se puede obtener colocando una varilla de platino en un agitador eléctrico. Centrifugar la mezcla a 2,500 r.p.m. por 2 minutos. Descartar el líquido. Drenar los tubos un minuto invirtiéndolos sobre una toalla de papel. Disolver el precipitado por la adición de 1 ml de ácido nítrico concentrado. Agitar y añadir agua hasta que el volumen sea de 20 ml. Calentar en un baño de vapor por 5 minutos los tres tubos. Añadir 15 ml de una solución de ácido oxálico al 13.3 por ciento caliente a cada tubo e inmediatamente agitar con una varilla de platino hasta la precipitación completa. Centrifugar por 2 minutos. Descartar el líquido y drenar los tubos sobre una toalla de papel. Añadir 1 ml de ácido nítrico concentrado. Agitar fuertemente y añadir 20 ml de agua. Calentar sobre un baño de vapor por 5 minutos y entonces añadir 15 ml de ácido oxálico al 13.3 por ciento caliente. Inmediatamente agitar con una varilla de platino en el agitador eléctrico. Centrifugar por 2 minutos y entonces descartar el líquido y drenar sobre una toalla de papel. Añadir 35 ml de una solución de ácido oxálico que contenga 2 gramos de ácido oxálico y 2 ml de ácido nítrico concentrado por 100 ml. Agitar con la varilla de platino del agitador eléctrico. Centrifugar, descartar el líquido y drenar sobre una toalla de papel. Añadir 20 ml de ácido nítrico al 35 por ciento. Agitar y calentar en un baño de vapor por 5 min. los tres tubos. Añadir 1 ml de una solución de sulfito de sodio (para reducir al cerio) al 10 por ciento y entonces añadir una solución de nitrato de mercurio que contenga 15 mg de mercurio (como colector) por ml. Retirar los tubos del baño de vapor e inmediatamente vertir de una manera turbulenta 15 ml de una solución de iodato de potasio al 6.67 por ciento. Dejar precipitar y entonces agitar con la varilla de platino del agitador eléctrico. Centrifugar, descartar el líquido y drenar por 1 minuto sobre una toalla de papel. Añadir 35 ml de una solución lavadora de iodato que contenga 30 gramos de iodato de potasio disuelto en ácido nítrico al 20 por ciento (hacer 1 litro). Agitar con la varilla de platino hasta que el precipitado se encuentre bien disperso. Centrifugar, descartar el líquido y drenar sobre una toalla de papel por 10 minutos. Añadir exactamente 0.8 ml de ácido clorhídrico concentrado. Agitar fuertemente y con una pipeta tomar 10 ml de agua y añadir exactamente 2 ml de nitrito de sodio al 20 por ciento. Agitar con una varilla de platino. Transferir lo mejor posible, sin lavar, a un embudo de separación de 60 ml. Añadir exactamente 10 ml de cetona etil

metil. Tapar y agitar bien por 30 segundos. En este punto tener listos - tres matraces volumétricos de 10 ml secos y añadirles a cada uno 1 ml de - una solución de Thorin (solución al 1 por ciento de una sal de sodio... ácido bencenoarsónico) y 2 ml de alcohol etílico. Después extrayendo con la - cetona, esperar hasta que la interface se aclare del burbujeo y entonces - drenar una cantidad moderada de la fase acuosa inferior dentro de los matraces volumétricos de 10 ml preparados y llevar a la marca. Mezclar las soluciones cuidadosamente. Vertir dentro de cubetas de 1 cm y medir su densidad óptica con un espectrofotómetro Beckman a $545 \text{ m } \mu$, con una abertura de 0.02 mm de ancho. La solución blanco se usa como referencia. El contenido de óxido de torio es directamente proporcional a la densidad óptica y el contenido de óxido de torio de la muestra se calcula por la densidad - óptica de 100 microgramos.

7.5 DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON UNA SEPARACION POR INTERCAMBIO IONICO*

Se han desarrollado métodos por intercambio iónico para la separación del torio antes de la determinación espectrofotométrica con Thorin**. En algunos casos, el torio es selectivamente eluido de una resina de intercambio catiónico o en el cual es acomplejado con ácido tetracético (***), de modo que no es adsorbido por la resina. Como el torio no es adsorbido por una resina de intercambio aniónico fuerte del HCl, éste se puede separar de muchos iones que si son retenidos.

Usando la técnica de intercambio iónico, los cationes que causan interferencias se remueven por adsorción de sus complejos de cloro del ácido clorhídrico 9 M dentro de una resina Dowex-1. Un método más específico de intercambio catiónico consiste en la adsorción de cationes de la muestra dentro de la resina Amberlita IR-120, la elución de muchos de los cationes se hace con ácido clorhídrico 2 M y el torio se recupera por elución con ácido sulfúrico 3 M.

De acuerdo con resultados obtenidos, se describen dos métodos de intercambio iónico-espectrofotométrico, los cuales bajo ciertas consideraciones muestran una buena recuperación del torio.

Aparatos y reactivos

Espectrofotómetro Beckman Mod.DU y celdas Corex de 1 cm.

Bureta de 50 ml de 1 cm de diámetro para ser usada como columna de intercambio iónico. La razón de flujo es de 1 ml por min.

Solución de nitrato de torio (2 mg por ml.)- Disolver 5 gramos de nitrato de torio tetrahidratado en 1 litro de agua deionizada.

Thorin al 2 por ciento - Disolver 2 gramos de reactivo en agua deionizada y diluir a 1 litro. Preparar una curva de calibración para cada solución de thorin

* Oscar A. Nietzel and W.W. Wesshing Analytical Chemistry, 30, 1182-1185 (1958).

**Thorin (Sal disódica de 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo)-ácido bencenoarsónico

*** Gordon, L.F., Anal. Chem., 28, 1476 (1956).

Amberlita IR-120 de 20-50 mallas, de la forma sodio. Convertir la resina a la forma hidrógeno por lavados repetidos con ácido clorhídrico 4 M.

Resina de intercambio aniónico de la forma cloruro, Dowex-1, de 50 a - 100 mallas, con 4 por ciento de divinilbenceno.

Separación por intercambio aniónico

De acuerdo con el trabajo de Kraus y Nelson * los elementos siguientes, que interfieren con la determinación espectrofotométrica, se pueden separar por esta técnica: cerio (IV), cromo (VI), hafnio, fierro (III), uranio (IV) y (VI) y circonio. Ahora bien, el itrio, lantano, cerio (III), - tierras raras, y titanio pueden no ser removidos eficientemente, así que - estos elementos pueden interferir si se excede el límite tolerable. No se recomienda ser usado en presencia de ácido sulfúrico, además que no separa a los metales alcalinos y alcalinotérreos, pudiendo interferir con el color. En general, este método da una buena recuperación del torio y se recomienda para muestras que contengan solo cationes que sean adsorbidos por la resina Dowex-1 del ácido clorhídrico 9 M.

Procedimiento. Transferir una alícuota de la muestra que contenga 0.3 a 1.5 mg de torio a un recipiente del tamaño adecuado de acuerdo a la alícuota y evaporar a sequedad. Añadir aproximadamente 25 ml de ácido clorhídrico 9 M y calentar para disolver las sales. Enfriar y pasar a una columna que contenga 15 ml de resina Dowex-1 en ácido clorhídrico 9 M. Lavar el vaso con pequeñas porciones de ácido clorhídrico 9 M. Pasar estos lavados sobre la columna y lavar la columna de resina con 60 ml de ácido clorhídrico 9 M. Colectar el efluente en un vaso de 250 ml. Evaporar la solución - de ácido clorhídrico a sequedad, añadir 10 ml de ácido nítrico y 1 ó 2 ml - de ácido perclórico, y evaporar a sequedad. Determinar al torio por espectrofotometría.

La calibración se obtiene por el tratamiento de alícuotas de una solución estándar de nitrato de torio por el anterior procedimiento dando una - adsorbancia promedio de 0.692 por 1 mg de torio en la alícuota original.

* Kraus, K.A. Nelson, F. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genova, 1955, 7, 113 (1956)

Separación por intercambio catiónico

Como la técnica de separación por intercambio aniónico no es aplicable para soluciones que contengan ácido sulfúrico, se ha comenzado a investigar la posibilidad de aplicación de una separación por intercambio catiónico. - Estudios muestran que la resina Amberlita IR-120 adsorbe al torio cuantitativamente de las soluciones de ácido sulfúrico, reteniendo a los cationes - de interferencia cuando se lleva a cabo una elución selectiva, de la misma manera se encontró que el ácido sulfúrico a una concentración 3 M es lo óptimo para una elución cuantitativa de la resina de intercambio catiónico - IR-120.

Procedimiento. Pasar una alícuota de la muestra, la cual contenga 0.3 a 1.5 mg de torio en no mas de 25 ml de ácido sulfúrico 1 M, sobre 15 ml de resina Amberlita IR-120 (asentada y húmeda) en la forma hidrógeno. Lavar - la resina con 150 ml de ácido clorhídrico 2 M. Eluir al torio con 300 ml - de ácido sulfúrico 3 M. Colectar el eluido en un vaso de precipitados de - 600 ml. Evaporar el eluido a sequedad, añadir 10 ml de ácido nítrico y 1 ó 2 ml de ácido perclórico, y evaporar a sequedad hasta la destrucción de - cualquier materia orgánica de la resina. Enjuagar la pared del vaso con - 5 ml de ácido clorhídrico 5 M y calentar para disolver la sal de torio. La - var la pared del vaso y diluir a 20 ml con agua deionizada. Desarrollar y medir el color como se describe en el método espectrofotométrico con thordin (ver PAG. No. 95).

Calibración. Alícuotas de una solución estándar conteniendo de 0.196 a 1.96 mg de torio se añaden a las columnas que contengan 1 ml de resina - IR-120. Las columnas son lavadas con 150 ml de ácido clorhídrico 2 M y - eluidas con 300 ml de ácido sulfúrico 3 M. Los eluidos de ácido sulfúrico se evaporan a sequedad y el torio se determina por el procedimiento del - thordin.

Interferencias. En general, la afinidad con la cual los cationes adsorbidos por la resina de intercambio catiónico se incrementa con la carga del catión. Por lo que, se puede llevar a cabo una buena separación del - torio de los cationes mono y divalentes y una separación parcial de los cationes trivalentes eluyendo con ácido clorhídrico 2 M. Esto explica la -

efectividad de una buena separación de los elementos comunes que puedan estar presentes.

La separación por intercambio catiónico puede separar algo de itrio, - lantano y tierras raras trivalentes. Sin embargo, los elementos cuatrivalentes tales como el circonio y hafnio pueden acompañar al torio.

Soluciones de ácido sulfúrico diluido conteniendo 0.3 mg de torio y - 100 mg de cobalto (II), fierro (III), cromo (VI), cobre (II), molibdeno (VI), níquel (II), vanadio (IV), y uranio (VI) y 5 mg de titanio (IV) fueron añadidos a las columnas de 15 ml de resina IR-120. Las columnas se lavaron con - 150 ml de ácido clorhídrico 2 M y el análisis de mancha mostró que los iones comenzaron a ser eluidos. Entonces el torio fué eluido, y el análisis del - eluido no mostró error, dentro de los límites experimentales, por la presencia de las interferencias respectivas.

Método espectrofotométrico con Thorin

El procedimiento espectrofotométrico de Thomason (*) para la determinación del torio, considera que la longitud de absorbanza es de $545 \text{ m}\mu$, el espectro del complejo exhibe una absorbanza máxima entre 546 y 548 en el - espectrofotómetro. A una longitud de onda de $547 \text{ m}\mu$, el sistema obedece a la Ley de Beer y Lambert en el rango de 0.2 a 2.0 mg de torio por cada - 100 ml. El color es estable por 24 horas.

Thomason recomienda que cualquier indicio de fierro en la alícuota debe ser reducido por ebullición de la solución con clorhidrato de hidroxilamina antes de desarrollar el color. Se ha encontrado que la adición de 2 ml de - una solución de ácido ascórbico al 10 por ciento antes de la adición del - reactivo de thorin reduce al fierro inmediatamente a la temperatura ambiente. Cuando las soluciones tenían 5, 10 y 20 mg de fierro (III), los resultados - de absorbanza equivalentes fueron 0, 3.5 y 4.2μ de torio, respectivamente. Cuando el fierro presente sea de 20 mg da un error del 3 por ciento. Las so - luciones que contengan 2 y 5 mg de uranio (VI) dan absorbianzas equivalentes de 2.8 y 8.4μ de torio, por lo que 5 mg dan 5 por ciento de error.

Después de que el torio haya sido separado, evaporar la solución porta-

* Thomason, P.F., Perry, N.A., Byerly, W.M., Anal. Chem., 21, 1239 (1949).

dora de torio a sequedad en un vaso de precipitado. Lavar las paredes del -
vaso con 5 ml de ácido clorhídrico 5 M (añadir con pipeta). Calentar para -
disolver la sal de torio y diluir con 20 ml de agua deionizada. Añadir -
2 ml de ácido ascórbico al 10 por ciento y mezclar bien. Añadir 10 ml de la
solución de thorin con una pipeta, transferir la solución a un matraz volumé
trico de 100 ml, diluir al volumen con agua deionizada y mezclar bien. Me-
dir la absorbancia de la solución a 547 m μ contra un blanco.

7.6 DETERMINACION DEL TORIO EN LAS ALEACIONES DE BASE MAGNESIO *

La determinación del torio, generalmente se lleva a cabo por el método del benzoato -oxalato (gravimetría). Dicho método cubre el análisis químico de las aleaciones de magnesio en los rangos siguientes:

	%		%
Aluminio	0.5 - 12	Silicio	0.01 - 0.8
Cobre	0.005 - 0.1	Torio	0.2 - 25
Hierro	0.002 - 0.1	Estaño	0.5 - 10
Plomo	0.001 - 0.5	Cinc	0.3 - 20
Manganeso	0.01 - 2.0	Circonio	0.03 - 1.0
Níquel	0.0005 - 0.5	Magnesio	resto
Tierras raras	0.2 - 10		

7.6.1 Método del benzoato-oxalato

Este método se ajusta a la determinación del torio en concentraciones de 0.2 a 25 por ciento. El torio junto con el circonio se precipita como benzoato. El precipitado de benzoato combinado se disuelve y el torio se precipita como oxalato, se calcina a óxido y se pesa.

Reactivos

- a) Solución de ácido benzóico (20 gramos/litro).- Disolver 2.5 gramos de ácido benzóico en agua caliente y disolver a 100 ml.
- b) Solución lavadora de ácido benzóico (2.5 gramos/litro).- Disolver 2.5 gramos de ácido benzóico en agua caliente y diluir a 1 litro.
- c) Solución indicadora de azul de bromofenol (4 gramos/litro).- Colocar 0.40 gramos de azul de bromofenol en un mortero, añadir 8.25 ml de NaOH (5 gramos/litro), y mezclar hasta que la solución sea completa. Diluir con agua a 100 ml.
- d) Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)

* ASTM Designation: E 35-63. Chemical analysis of magnesium and magnesium alloys.

e) Solución de ácido oxálico (saturada).-- Disolver 150 gramos de ácido oxálico dihidratado en 1 litro de agua caliente. Dejar enfriar, y filtrar cualquier material insoluble.

f) Solución lavadora de ácido oxálico-ácido clorhídrico.-- Diluir a 500 ml con agua 70 ml de una solución saturada de ácido oxálico y añadir 5 ml de HCl .

Procedimiento

Pesar 1 mg de muestra que contenga de 10 a 100 mg de torio y transferirla a un vaso de precipitados de 400 ml. Añadir 50 ml de agua, y disolver el metal por la adición de un poco de HCl hasta que la disolución sea completa (7.5 ml de HCl disuelven 1 gramo de la muestra). Calentar la solución a ebullición, enfriar, filtrar a través de un papel filtro de poro fino, y lavar con agua. Diluir la solución a 100 ml.

Si los elementos de las tierras raras están presentes, añadir 1 gramo de clorhidrato de hidroxilamina hasta reducir al cerio. Añadir 3 gotas del indicador de azul de bromofenol y ajustar la acidez con NH_4OH (1+4) o HCl (1+4) hasta que la solución sea básica al azul de bromofenol. Añadir 10 gramos de NH_4Cl y calentar a ebullición. Añadir 100 ml de una solución de ácido benzóico caliente, agitar, y continuar calentando por 10 minutos. Dejar asentar el precipitado, y entonces filtrar rápidamente sobre un papel filtro. Con la solución lavadora de ácido benzóico lavar bien el vaso de precipitados.

Hacer un agujero en el papel filtro y bajar el precipitado con agua caliente (50 ml). Lavar el papel filtro con 10 ml de HCl (1+4) y 50 ml de agua caliente. Calentar a ebullición. Alejar de la estufa y agregar 25 ml de una solución de ácido oxálico saturado con agitación. Dejar que la mezcla repose de preferencia toda la noche y entonces filtrar sobre un papel filtro de poro fino. Lavar el vaso de precipitados con una solución lavadora de ácido oxálico-ácido clorhídrico.

Transferir el precipitado y el papel a un crisol de porcelana tarado y limpio. Secar, y finalmente calcinar a $950^{\circ}C$, dejar enfriar en un deseca-

por cargado con perclorato de magnesio ($Mg(ClO_4)_2$).

Cálculos

El cálculo del porcentaje de torio es como sigue:

$$\% Th = \left[(A \times 0.8788) / B \right] \times 100 =$$

donde

A = gramos de óxido de torio (ThO_2) y

B = gramos de la muestra

7.7 ANALISIS POR ACTIVACION

El principio básico del análisis por activación se puede explicar de la forma siguiente:

El análisis de la muestra de la cual se requiere conocer su composición, se expone a la acción de un flujo de partículas nucleares, sin carga como los neutrones o con carga como los protones durante cierto tiempo.

Al chocar las partículas con los núcleos de los átomos de la muestra, provocan la excitación de los núcleos, convirtiéndolos en radiactivos. Los núclidos radiactivos tienden a desintegrarse (expulsión o captura de partículas elementales) en forma espontánea mediante la emisión de partículas (alfa o beta) y/o radiación electromagnética (rayos gamma). Esta última radiación es la que se detecta en un equipo electrónico apropiado, encontrándose un espectro característico y único.

En un reactor nuclear, se lleva a cabo la fisión nuclear de ciertos átomos pesados, llamados materiales fisionables. En esta reacción se produce un promedio de 2-3 neutrones por núclido fisionado, que a su vez producen nuevas fisiones capaces de producir una reacción en cadena que convenientemente controlada mantiene al reactor nuclear funcionando con un alto flujo de neutrones sobrantes que pueden ser utilizados para la irradiación de las muestras. El que se emplea en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) da un flujo aproximado de 3.5×10^{12} n/cm².seg.

En el análisis cuantitativo solo será necesario irradiar la muestra con el patrón, bajo las condiciones más similares posibles. Por lo que la elección del patrón es de mucha importancia y está influenciada por factores tales como:

- El patrón debe ser de alta pureza.
- El patrón debe tener solo una especie química activable. (óxidos, nitratos, oxalatos, carbonatos, son preferibles los cloruros, bromuros, yoduros, etc.).
- El patrón debe ser fácilmente soluble en solventes convencionales.

-- El patrón debe resistir la radiación y la descomposición térmica.

El análisis se inicia irradiando simultáneamente pequeñas cantidades - de muestra de torio homogénea y representativa (del orden de mg o ml) y el patrón (según el elemento o elementos a determinar). La determinación del tiempo de irradiación está en función de lo que se pretenda realizar, es decir si se requiere el análisis cualitativo completo de dicha muestra, incluyendo isótopos de torio u otros elementos, será necesario irradiar durante 1 seg, 1 min., 5 min. y 30 min., para poder detectar tanto los elementos de vida media corta como los de vida media larga.

Ahora bien, si solo se pretende analizar uno o pocos elementos, ese tiempo de irradiación estará en función de la vida media de cada uno de los elementos de interés, de acuerdo a la tabla siguiente:

<u>Ti</u>	<u>Vida media</u>
1 seg.	hasta 30 min.
1 min.	" 5 hrs.
5 min.	" 3 días
30 min.	" 5 años

El conteo se lleva a cabo en un detector (Ge) Li, en donde se coloca la muestra de torio irradiada, registrándose la actividad relativa de la muestra y el comparador, observándose el espectro formado.

La lectura del espectro consiste en encontrar los picos presentes e impresos en la cinta. Una vez determinada la energía de cada pico, ésta debe corresponder teóricamente a los núclidos en sus picos y sus correspondientes energías que vienen en tablas.

Cuando se trabajan muestras que contienen torio y uranio, puede presentarse una complicación como el no poder determinar si un isótopo dado es producto de fisión o si es proveniente de un elemento natural que existe en la muestra, o definir qué cantidad es de producto de fisión y cuánta es

por el isótopo del elemento natural. Los productos de fisión se presentan principalmente en el U^{235} que es fisiónable y el Th^{232} (el cual no es fisiónable pero siendo un material fértil decae a U^{233} , que sí lo es).

7.8 DETERMINACION DE URANIO Y TORIO EN MUESTRAS GEOLOGICAS POR ESPECTROMETRIA DE RAYOS-X*

El objetivo de esta técnica es proveer una estimación experimental de las aplicaciones potenciales de la espectrometría de rayos-X para determinaciones de ppm de uranio y torio en una gran variedad de tipos de rocas sedimentarias e igneas.

Los espectros de rayos-X de elementos multivalentes, y especialmente los del torio son muchos más simples que sus espectros ópticos. Las líneas se distribuyen en series K, L y M, correspondiendo al nivel final de los electrones emitidos. Las líneas de la serie L, usualmente se emplean para la determinación del torio. El par de líneas fuertes de la serie M, α_1 (4130x) y α_2 (4143x), en ocasiones también se usan. El espectro K no se usa para fines analíticos. En el análisis de emisión cuantitativo, la intensidad de las líneas del elemento a determinar se compara con la intensidad de las líneas de un elemento de referencia.

La rapidez y exactitud en las determinaciones de bajos niveles de uranio y torio de muestras geológicas, son esenciales a gran escala en los programas de exploración del uranio. Varios laboratorios gubernamentales utilizan técnicas por activación de neutrones, pero muchos laboratorios industriales no tienen acceso a éstos. De los otros métodos instrumentales solo las técnicas de emisión de rayos-X, mediante los modernos espectrómetros de rayos-X, tienen la sensibilidad necesaria y solo requieren de una simple preparación de la muestra.

Los errores analíticos estimados de la calibración analítica de las curvas son 0.7 ppm de U y 1.2 ppm de Th.

Trabajos recientes, indican problemas asociados con la variación en la matriz de la muestra (SiO_2 , $SiO_2-Fe_2O_3$, Fe_2O_3 , $CaCO_3$, C, $KAlSi_3O_8$, por ejemplo) el efecto puede ser reducido a un mínimo aceptable por el método de corrección en la relación pico-fondo, el cual utiliza la intensidad relativa de un tubo de dispersión de la radiación como una referencia o modelo interno, seguido por la calibración de la curva para cada elemento, para muchas muestras de exploración.

* Gerard W. James, Analytical Chemistry, 49; 967-968, (1977).

Además, la determinación de uranio y torio por espectrometría de rayos-X provee una alternativa atractiva a bajo costo comparado con los métodos de análisis por activación de neutrones.

7.9 DETERMINACION DEL TORIO POR ESPECTROMETRIA DE MASA POR DILUCION ISOTOPICA

Este método fué propuesto por Tilton (*) para la determinación del contenido de torio en rocas y minerales.

Una muestra de 5 gramos se trata primero con HF y entonces con $HClO_4$ y borax. Entonces 5 μ g de Th^{230} se añaden a la solución que va servir como referencia interna. El Th^{230} se prepara a partir de un mineral de uranio que casi no contenga torio natural. El torio se precipita dos veces con hidróxido de amonio, el precipitado es tratado con HNO_3 concentrado, y el torio se extrae junto con el uranio con hexona (metil isobutil cetona), de una solución saturada con $Al(NO_3)_3$. El torio se purifica por extracción con una solución de tiofenocarbonilo-trifluoroacetona en C_6H_6 , y entonces con HNO_3 .

El concentrado de torio se coloca en un filamento de tantalio, y la medición espectrométrica de masa se lleva a cabo a $2,000^\circ C$. La reproductividad de los resultados es similar a la del método colorimétrico.

7.10 DETERMINACION DEL TORIO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Adler y Axelrod (**) desarrollaron un método de fluorescencia de rayos-X para la determinación del torio no solo en la monacita sino también en otros materiales. El talio se usó como modelo interno. Las mediciones se llevan a cabo usando un espectrofotómetro de dos canales de cuarzo ($d = 1.817^\circ A$). El efecto del tamaño de partícula se redujo a un mínimo pulverizando la muestra con una mezcla de carburo de silicio y carburo de aluminio, y comprimiendo el producto en forma de briquetas.

* Tilton, G.R. and M.G. Inghram, Anal. Chem., 26, 894 (1954).

** Adler, I. and J.M. Axelrod - J. Anal. Chem., 27, 1002 (1955).

Cuando la muestra contenía más de 0.7 por ciento de ThO_2 , el error analítico máximo fue de 9.5 por ciento. El análisis puede ser completado en menos de una hora. El método puede ser usado para análisis de minerales que contengan 0.8-0.01 por ciento de Th .

VIII METALURGIA DEL TORIO

8.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Todos los procesos de reducción dirigidos hacia la obtención de torio metálico, presentan algunas dificultades que radican, principalmente, en la estabilidad de sus compuestos. La gran reactividad del metal para con muchas substancias, particularmente a temperaturas elevadas, la contaminación con la atmósfera y la reacción con los recipientes utilizados, son hechos que ocurren siempre, a menos que se tomen precauciones muy especiales.

En consecuencia, en la mayoría de los procesos de reducción que se verán después, es preciso tener presentes algunos hechos de carácter general que se resumen a continuación:

- a) Dado que a las temperaturas a las que tiene lugar la reducción, los recipientes metálicos son fácilmente atacados por el torio, la necesidad de disminuir la contaminación, obliga a emplear recipientes de materiales refractarios.
- b) El torio reacciona directamente con el nitrógeno para formar el nitruro; ésto obliga en determinadas reducciones, a trabajar en atmósfera inerte o en alto vacío, sobre todo cuando se requiere que el metal en polvo sea de alta pureza.
- c) El metal obtenido en forma de polvo en un estado de división muy fino, se combina espontáneamente con el oxígeno atmosférico, incluso a la temperatura ambiente, para formar un óxido muy estable. Esta estabilidad es mucho más acentuada en el caso del torio que en otros compuestos similares, según se desprende de los valores de sus entalpías libres de formación (ver APENDICE, TABLA A-3).
- d) La estabilidad de los compuestos de torio, tanto óxido como de los halogenuros, no permite emplear el hidrógeno para reducirlos a metal.

e) A pesar de todos los problemas asociados con la preparación del metal, se establece que comparado el torio con otros metales con los que presenta cierta analogía, tiene algunas ventajas, dado que su ductilidad y su capacidad para ser mecanizado no depende críticamente de la presencia o de la ausencia de pequeñas cantidades de impurezas gaseosas, como sucede con el titanio y el circonio, en los que muy pequeñas cantidades de oxígeno o nitrógeno impiden que el metal pueda mecanizarse fácilmente.

En lo siguiente se resumen brevemente los distintos procesos de reducción:

- Reducción del óxido.
- Reducción del tetrafluoruro.
- Reducción del tetracloruro.
- Electrólisis de sales fundidas.
- Descomposición del tetrayoduro (proceso de purificación).

8.1.1 Reducción del óxido de torio*

En la reacción del ThO_2 con el carbono, la variación de la entalpía es desfavorable. Este inconveniente, teóricamente se puede compensar por el hecho de que la reacción da lugar a la formación de un producto gaseoso que se puede eliminar continuamente del sistema. Además, a las temperaturas a que sería preciso trabajar, no se encuentran materiales refractarios que sean inertes para el metal. Los crisoles de grafito no van bien, dada la gran solubilidad del carbono, tanto en el torio sólido como líquido.

En 1927, Marden y Rentschler emplearon una mezcla de óxido de torio y CaCl_2 con una gran cantidad de calcio metálico en exceso. Calentaron la carga en una bomba de reacción de acero, cerrada, durante una hora, a 950°C . Después de enfriar la masa obtenida, lixiviaron primero con ácido nítrico diluido (1:10), y luego con agua, lavando después con alcohol y finalmente con éter. El metal en polvo obtenido se secó en vacío y se prensó y sinterizó a $1,300^\circ\text{C}$ aproximadamente, dando un producto metálico dúctil que tenía una pureza de un 99.7 por ciento.

* Zabre, Hugo: Reducción con calcio, El Torio en México, Tecnología LANFI, 1979.

Posteriormente (1948), Rentschler produjo la reducción del óxido de torio con calcio, en una atmósfera inerte y sin adición de $CaCl_2$.

Los crisoles de acero estaban revestidos de molibdeno, que evita la reacción entre la carga y el fierro del crisol, a las temperaturas elevadas a que se lleva a cabo el proceso.

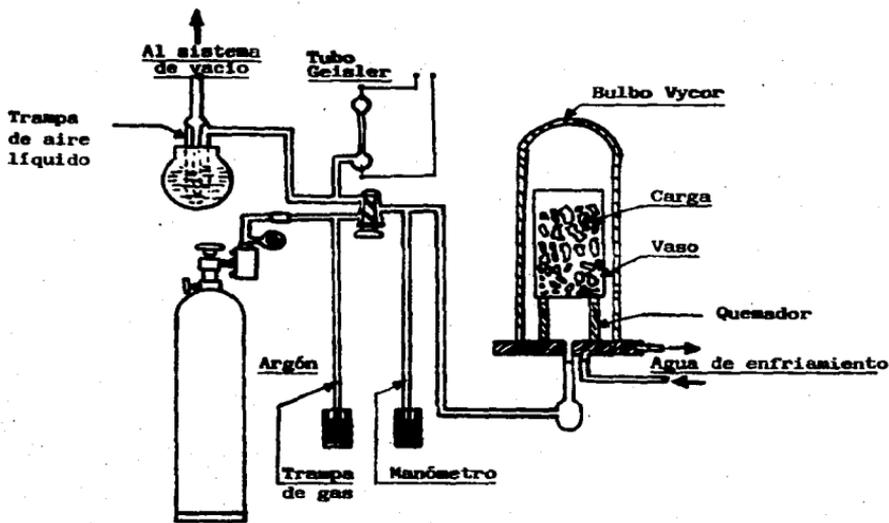


FIGURA No. 8.1 Aparato Reductor del ThO_2

El crisol se carga con capas alternadas de calcio metálico granulado y óxido de torio finamente dividido con una capa de calcio en la parte superior.

El calcio se emplea en exceso, aproximadamente un 100 por ciento de -- la cantidad estequiométrica. La reacción es la siguiente:



El crisol se introduce en una vasija de acero, provista de un sistema de admisión de gas inerte. Se reemplaza al aire por argón y el conjunto se introduce en un horno, en el que se eleva la temperatura a unos 1,200°C y -- se produce la reacción.

El torio que se obtiene se encuentra en forma de polvo y su gran reactividad es un factor importante en la separación del torio de los productos de reacción. Los métodos mecánicos de separación presentan algunas ventajas sobre los químicos (lixiviación), ya que éstos han de ser muy bien controlados para evitar el ataque del torio. Los métodos mecánicos, tales como la concentración por gravedad o la flotación, tienen en principio, la -- ventaja de la gran diferencia de densidad entre el torio y la escoria, aunque de hecho la separación no se consigue con toda perfección, por lo que, normalmente, hay que recurrir, después de la separación mecánica, a una ope-- ración de lixiviación.

La separación química por lixiviación se lleva a cabo introduciendo el crisol y su contenido en ácido acético diluido (10 por ciento), que reaccio-- na con todo el calcio metálico y con el óxido de calcio. Después de una -- primera separación de la solución resultante de la lixiviación, el producto se trata de nuevo con ácido acético, se lava varias veces con agua pura, -- luego con alcohol y con éter, se seca en vacío y se sinteriza (ver pureza PAG. No. 156).

8.1.2 Reducción del tetrafluoruro de torio

De acuerdo con las entalpías libres de formación de los fluoruros de to-- rio y de algunos posibles metales reductores, se llega a la conclusión de -- que el calcio reduce al ThF_4 a todas las temperaturas, dentro del intervalo normal de operación. El magnesio y el sodio solamente lo reducen a tempera-- turas más bajas, invirtiéndose la reducción cuando la temperatura se acerca al punto de fusión del torio.

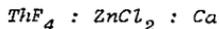
Los cálculos termodinámicos muestran que si la reacción tiene lugar bajo condiciones adiabáticas y se supone un exceso de calcio del 15 por ciento y que la reacción se inicia a los 800°C (si el calcio en exceso hierve) ó 1,950°C (si el calcio en exceso permanece líquido); el punto de fusión - del torio es 1,755°C. Puesto que en la práctica, la reacción no tiene lugar en condiciones completamente adiabáticas y la temperatura más probable de iniciación será unos 600°C, es difícil que por este camino se obtenga torio fundido.

Una forma de remediar esta dificultad es con un aporte de calor adicional, añadiendo a la reacción determinadas sustancias que actúan como "impulsos térmicos" o bien añadiendo a la reacción un metal, tal como el cinc, que forma con el torio una aleación de menor punto de fusión. Desde el punto de vista práctico, ésto se logra añadiendo cloruro de cinc a la carga de ThF_4 y Ca. El ZnCl_2 desempeña un triple papel:

- a) La reacción auxiliar entre el ZnCl_2 y el calcio da Zn metálico que forma con el torio una aleación de bajo punto de fusión.
- b) El cloruro de calcio que se forma en la reacción anterior, actúa - de fundente para formar la escoria con el fluoruro de calcio.
- c) El calor de reacción entre el ZnCl_2 y el calcio sirve para elevar - la temperatura que se alcanza en la mezcla reaccionante.

Como resultado final de todos estos efectos ventajosos, se obtiene el metal en forma de esponja, lográndose una buena separación entre metal y esponja.

La reacción se lleva a cabo en una vasija cerrada y la relación de pesos de los productos es la siguiente, cuando se desea obtener un tocho de aleación de unos 50 kilogramos.



1.0 : 0.1 : 0.36

El Zn se elimina posteriormente mediante un calentamiento de la aleación, en vacío, a unos 1,100°C.

La esponja de torio obtenida de esta forma, se somete a una fusión por arco o en horno de inducción para dar el lingote.

Como "impulsor térmico", algunos investigadores han añadido azufre - (Audsley y otros; 1956).

8.1.3 Reducción del tetracloruro de torio

El cloruro de torio se puede reducir por el calcio o por el magnesio; con este último las temperaturas son más bajas. La reducción se lleva a cabo en una bomba de reacción de forma análoga como se hace con el fluoruro, con la desventaja, en este caso, de que el cloruro es mucho menos estable que el fluoruro. Es delicuescente y se hidroliza muy rápidamente en aire húmedo, lo que da lugar a bastantes problemas de manejo. Tiene, sin embargo, una ventaja, y es que la escoria de cloruro de calcio que se forma es soluble en agua, por lo que el torio se puede separar de la escoria por una simple lixiviación.

Como alternativa, se puede emplear el cloruro de torio disuelto en cloruros estables inertes, tales como NaCl y KCl, en forma de un baño de sales fundidas (punto de fusión aproximadamente 500°C). La reacción, tanto con calcio como con magnesio, presenta ventajas frente al método anterior y da lugar a un producto en forma de polvo que se puede separar perfectamente de las sales. Si como agente reductor se emplea magnesio, se debe tener gran cuidado en la forma de llevar a cabo la reacción, pues se puede formar una aleación de torio-magnesio que requiere un posterior tratamiento de destilación en vacío para eliminar el magnesio (Buddery; 1959).

8.1.4 Electrólisis de sales fundidas

La producción electrolítica de torio ofrece ciertas ventajas sobre los otros procesos de reducción. Variando las condiciones en que se lleva a cabo la electrólisis, tales como la densidad de corriente, la composición del baño, la temperatura, etc., se puede controlar bastante bien la forma fisi-

ca del metal que se obtiene.

La preparación electrolítica del torio marcha mejor según la técnica - de sales fundidas, pues, aunque se han hecho algunos intentos por depositar el metal a partir de disoluciones acuosas o no acuosas, no se ha logrado ob- tenerlo con un grado adecuado de pureza.

La electrólisis se lleva a cabo a $750^{\circ}\text{--}800^{\circ}\text{C}$ en un baño de cloruros de torio, sodio y potasio con ánodo de grafito y cátodo de molibdeno (Gibson y Buddery; 1956). Una vez sacado el cátodo del baño, se enfría en atmósfera de argón y se lixivia con agua. Los cristales metálicos obtenidos se lavan después con ácido nítrico diluido y finalmente con agua, secándose en vacío.

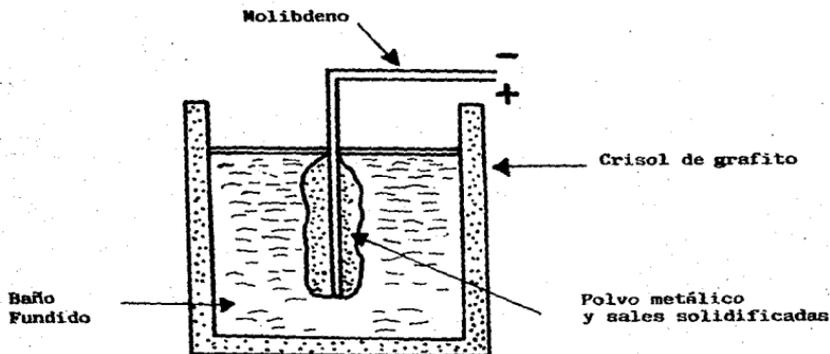


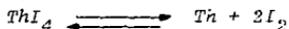
FIGURA No. 8.2 Celda de electrólisis

El proceso electrolítico se puede llevar también a cabo electrolizando el fluoruro doble de torio y potasio, ThKF_5 , en un baño de sales fundidas - que contiene cloruros de sodio y potasio, obteniéndose torio en polvo. Es-

te método ha sido empleado, en gran escala, en Rusia (ver pureza PAG. No. - 156).

8.1.5 Descomposición del tetrayoduro de torio

La preparación de metales por descomposición de sus halogenuros en la superficie de un filamento metálico incandescente, es un proceso de ultrapurificación que se conoce como método o técnica de "van Arkel". Naturalmente, el proceso se puede llevar a cabo con éxito, siempre que el metal forme un halogenuro relativamente volátil y que sea suficientemente inestable para descomponerse, si fuera necesario, a presiones bajas, a temperaturas inferiores al punto de fusión del metal. Aunque el proceso es posible por encima del punto de fusión del metal, se debe evitar, si se desea que el metal posea una pureza elevada, pues la contaminación del metal por el material del filamento, es mucho más seria si el metal está fundido. La reacción es :



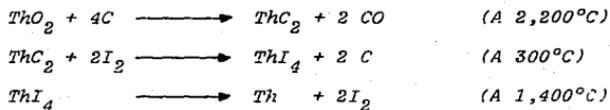
En el caso del torio, la temperatura óptima de formación del yoduro está comprendida entre 455° y 485°C (Veigel y otros; 1955). Como en el caso del titanio y del circonio, uno de los factores que deciden la velocidad de depósito es la temperatura de la vasija de reacción y su efecto en la presión de vapor y estabilidad de los yoduros. A temperaturas por encima de - 500°C, el tetrayoduro reacciona con el metal en exceso para dar lugar a yoduros inferiores menos volátiles.

Unas condiciones aceptables para realizar prácticamente la operación - son: temperatura de la vasija de reacción: 400°-450°C; temperatura del filamento donde se descompone el tetrayoduro: 1,400°C (Terraza y López Rodríguez; 1958).

Una alternativa de esta técnica de purificación es la obtención del yoduro por yoduración directa del carburo. El carburo de circonio, por ejemplo, es un producto intermedio en la serie de etapas del proceso KROLL para obtener la esponja, por lo que es, indudablemente, una ventaja, el realizar

la yoduración de dicho producto y, a partir del yoduro, obtener el metal puro. Igual se puede hacer con el carburo de torio (Scaife y Wylie; 1958).

Las reacciones serían:



La viabilidad de la segunda de las reacciones se deduce del estudio termodinámico correspondiente.

Este método ha sido seguido por Saenz de Tejada y otros (1965) dando buenos resultados. El carburo de torio se preparó a partir de toria molida mezclada con grafito. Se fabricaron pastillas aglomeradas con glicerina al 5 por ciento y se comprimieron a una presión de 2,000 kg/cm². La reacción de carburación se realizó a 2,100°C en un horno de inducción, con crisol de grafito, determinando la temperatura con un pirómetro óptico. La yoduración se llevó a cabo entre 300° y 400°C y la descomposición sobre un filamento incandescente, a 1,400°C.

8.2 METALOGRAFIA

La preparación de las probetas de torio para exámen microscópico exige un cuidado especial. Como el metal es blando y dúctil se deforma fácilmente durante las operaciones de desbaste. El desbaste puede ser efectuado con lijas, ya sea en seco o con lubricante tal como el agua, en los tamaños que van desde 500 a 600. El pulido se debe efectuar cuidadosamente para evitar que queden en relieve las inclusiones duras.

Un ataque químico satisfactorio fué desarrollado por Davenport. El metal actúa como ánodo en una solución al 10 por ciento de ácido nítrico en ácido acético. Un procedimiento más completo para el ataque químico, es una modificación al usado por Davenport, el cual es el siguiente:

- (1) Trabajar hasta la lija 600, lavando entre cada lija.
- (2) Pulir con paño (SnO_2-H_2O) 1:3.
- (3) Atacar con una solución electrolítica que contenga: 1 volumen de HNO_3 (concentrado) más 9 volúmenes de $H_2C_2O_4$ (glacial). Tomando como ánodo el espécimen, electrolizar de 5 a 15 segundos bajo las siguientes condiciones:

Circuito abierto - 25 volts.

Densidad de corriente - 2 amp/cm²

La identificación de inclusiones en el torio no ha sido bien estudiada. El óxido de torio es la inclusión más común en el torio de pureza media. La forma en que aparece depende del método de preparación de la muestra. El torio que ha sido fundido en un crisol y colado en un molde contiene partículas de óxido en forma de glóbulos bastante grandes dispersadas al azar en el metal. El óxido que aparece en el torio fundido en arco lo hace generalmente en partículas pequeñas con frecuencia en dispersión dentrítica. El óxido de torio se identifica muy fácilmente al microscópio en las muestras pulidas, por su color gris oscuro. El nitruro de torio aparece de color amarillo oro.

IX PROPIEDADES DEL TORIO METALICO

9.1 PROPIEDADES FISICAS

Torio metálico. En su estado sólido puro es de color blanco plateado, sin embargo, cuando se expone al aire éste se transforma a un color gris obscuro. Si la oxidación del torio por el medio ambiente es fuerte, el metal podrá oxidarse en gran parte y desintegrarse.

A continuación se muestran algunas constantes físicas del torio:

Densidad. 11.72 g/ml para el sólido a 25°C; 10.89 g/ml a 1750°C. Y líquido: 10.35 g/ml a 1755°C.

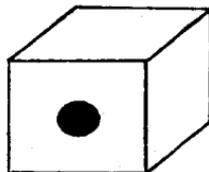
Estructura cristalina. A la temperatura ambiente y hasta los 1,400°C, el torio presenta una estructura cúbica centrada en las caras. Desde los 1,400°C hasta la temperatura de fusión, la estructura cambia a cúbica centrada en el cuerpo.

Los parámetros reticulares son:

A 25°C: $a_0 = 5.08 \pm 0.001 \text{ \AA}$ fase α

A 1,400°C: $a_0 = 4.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$ fase β

La temperatura de transformación es muy sensible a las impurezas, especialmente al carbono y circonio.



Cristal de torio (FCC)

Peso atómico. 232.038

Radio covalente. 1.65 Å

Volumen atómico. 19.9 ml/mol a 25°C

9.2 PROPIEDADES TERMICAS

Calores latentes de fusión y vaporización. Se consideran los siguientes:

Calor latente de fusión 4.6 kcal/mol

Calor latente de vaporización 130 kcal/mol

Capacidad calorífica. A la temperatura de 25°C es de 6.53 cal/mol°C.

Conductividad térmica. Valores de esta magnitud se muestran a continuación:

TABLA No. 9.1

Temperatura (°C)	Conductividad (cal/seg.cm.°C)
100	0.090
300	0.086
500	0.102
650	0.108

Difusividad térmica. A 200°C es 0.28 cm²/seg.

Propiedades termodinámicas. A la temperatura de fusión (1,755°C);
 $H_f = 4.6$ kcal, $S_f = 2.2$ cal; y $H_v = 130$ kcal/mol, $S_v = 29$ cal/mol/°K.

Punto de fusión. 1,755°C.

Punto de ebullición. Se ha aceptado 4,788°C.

9.3 PROPIEDADES ELECTRICAS

Conductividad eléctrica. $0.0653 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 20°C.

Potencial de primera ionización. 6.08 v

Resistividad eléctrica. A 25°C es 15.7 microhmio-cm.

Temperatura de superconductividad. 1.39 °K.

9.4 PROPIEDADES OPTICAS

Emisividad. La emisividad espectral del torio para una longitud de - 6,650 Å es 0.38 en el rango de 1,000°-1,700°C.

9.5 PROPIEDADES NUCLEARES

Isótopos inestables. El torio es ligeramente radiactivo, su símbolo isotópico es Th²³², de número atómico 90, su vida media es 1.39×10^{10} años, decayendo hasta 12 isótopos radiactivos intermedios, finalmente se produce un isótopo estable de plomo, Pb²⁰⁸. No obstante, observando la naturaleza de los rayos emitidos por los elementos tan inestables que duran tan poco - tiempo, no es posible la determinación experimental de sus pesos atómicos, sin embargo, en el momento en que principia su emisión y la velocidad con - que se desprenden ha sido posible establecer la naturaleza de los elementos sucesivamente formados por la aplicación de dos importantes leyes, la **Ley - de Soddy** y la **Ley de Fajans**.

La **Ley de Soddy** dice que si un elemento radiactivo emite partículas - alfa cada núcleo pierde dos cargas positivas y cuatro unidades de masa y en consecuencia, el nuevo átomo tiene un número atómico dos unidades menor y - un peso atómico inferior en cuatro unidades al del elemento progenitor que lo origina comportándose químicamente como el elemento situado dos lugares antes que éste en la Tabla periódica. La formación del radio, de número - atómico 88 y peso atómico 228, a partir del torio, de número atómico 90 y - peso atómico 232, constituye un ejemplo más significativo de la **Ley de Soddy**.

La **Ley de Fajans** dice que si se emite una partícula beta, el núcleo del átomo radiactivo pierde una carga negativa y aumenta en una unidad su carga positiva, transformándose en un átomo de número atómico una unidad superior

y masa prácticamente invariable correspondiente al elemento situado un lugar más avanzado en la Tabla periódica.

La generalización de este corrimiento de dos lugares a la izquierda en la Tabla periódica cuando un elemento emite partículas alfa y de un lugar a la derecha cuando se emiten partículas beta se conoce como Ley del Desplazamiento Radiactivo.

A continuación se presenta la serie de desintegración del torio:

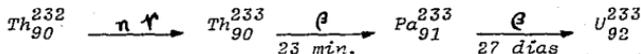
TABLA No. 9.2 Serie de Desintegración del Torio

Radioelemento y radiación emitida	Elemento	Símbolo *	Periodo de semidesintegración
Torio	Torio	${}_{90}^{232}\text{Th}$	1.39×10^{10} años
Mesotorio I	Radio	${}_{88}^{228}\text{Ra}$	6.7 años
Mesotorio II	Actinio	${}_{89}^{228}\text{Ac}$	6.13 horas
Radiotorio	Torio	${}_{90}^{228}\text{Th}$	1.90 años
Torio X	Radio	${}_{88}^{224}\text{Ra}$	3.64 años
Torio emanación (toron)	Radon	${}_{86}^{220}\text{Rn}$	54.5 segundos
Torio A	Polonio	${}_{84}^{216}\text{Po}$	0.16 segundos
	Plomo	${}_{82}^{212}\text{Pb}$	10.6 horas
Astato-216	Astato	${}_{85}^{216}\text{At}$	3×10^{-4} segundos
Torio C	Bismuto	${}_{83}^{212}\text{Bi}$	60.5 minutos
	Polonio	${}_{84}^{212}\text{Po}$	3×10^{-7} segundos
Torio C'	Talio	${}_{81}^{208}\text{Tl}$	3.1 minutos
Torio D (producto Final)	Plomo	${}_{82}^{208}\text{Pb}$	Estable

* El índice superior indica el peso atómico o índice de masa y el índice inferior indica el número atómico.

Se conocen muchos otros isótopos, pero solo tres de ellos son relativamente estables. El radiotorio, Th^{228} (de la serie del torio), el Th^{229} (de la serie del neptunio) y el ionio, Th^{230} (de la serie del uranio), los cuales tienen una vida larga, pues sus periodos de semidesintegración son --- de 1.9 años, 7,000 años y 80,000 años, respectivamente.

El torio Th^{232} constituye esencialmente el 100 por ciento del torio en la naturaleza; el Th^{232} emite partículas con una energía de 3.98 mev. El torio-232 no es fisiónable, pero es un material fértil; el cual por irradiación con neutrones lentos, se convierte a Th^{233} , siendo altamente radiactivo con una vida media de 23 minutos y decae a protactinio, Pa^{233} , con una vida media de 27.4 días, decayendo a uranio-233 el cual sí es fisiónable:



El U^{238} es un material fértil similar, produce plutonio, Pu^{239} , por bombardeo de neutrones.

9.6 PROPIEDADES DE FABRICACION

Maquinabilidad. El torio se maquina rápidamente. Sin embargo, el torio de alta pureza tiende a ser gomoso; su blandura causa continuamente cambios de dirección en el maquinado. El material que es un poco duro contiene óxidos abrasivos, los cuales desgastan rápidamente la herramienta. Es conveniente usar agua como enfriador cuando se esté maquinando el torio.

Temperatura de recristalización. Depende de la pureza y de las cantidades de agua como enfriador, pero aproximadamente es 650°C.

Temperatura de sinterización. 1,100° a 1,200°C.

Temperatura de trabajado en caliente. 750° a 900°C.

9.7 PROPIEDADES MECANICAS DEL TORIO

Las propiedades mecánicas del torio varían mucho con las impurezas, aunque éstas se encuentran en pequeña cantidad.

Uno de los elementos que afectan principalmente a las propiedades mecánicas, es el carbono, como puede observarse en la figura siguiente en la que se muestra el efecto de las impurezas del carbono, nitrógeno y oxígeno, sobre la resistencia mecánica del torio.

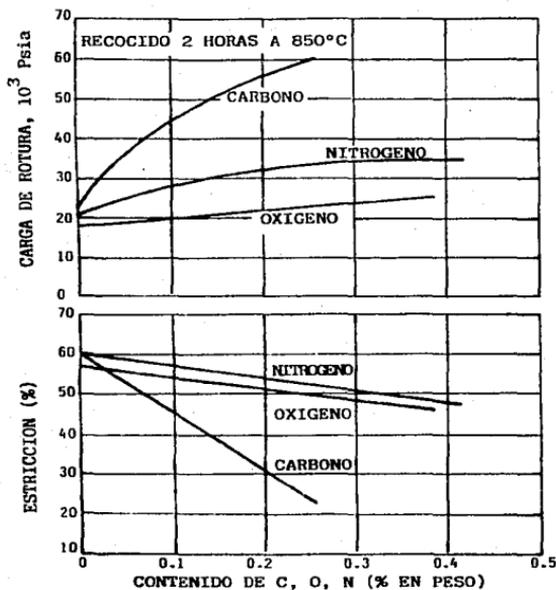


FIGURA No. 9.1 Efecto del carbono, oxígeno y nitrógeno sobre la resistencia mecánica del torio obtenido por la técnica de van Arkel

Con carácter general, puede decirse que la diferencia que se observa - en las propiedades del torio, sobre todo en barras fabricadas por procedimientos diferentes, se debe fundamentalmente a la orientación preferente - que se desarrolla durante el proceso de fabricación. A veces, las propiedades son también influenciadas por la formación de fibra, a causa de los componentes no disueltos.

Propiedades elásticas. Los valores de las constantes elásticas son - enormemente sensibles al origen de la probeta con la que se efectúa el ensayo. Valores aceptables para el metal, en estado de colada, son los siguientes:

Módulo de Young:	10.5×10^6 psia
Módulo de corte:	4.0×10^6 psia
Módulo de Poisson:	0.394

Propiedades de tensión. Como torio colado (0.02 a 0.08 por ciento en peso de carbono):

Resistencia a la tensión:	219 MPa
Límite de resistencia:	144 MPa
Elongación:	34%
Reducción en área:	35%

Fluencia. En la tabla siguiente se dan algunos valores a diversas temperaturas:

TABLA No. 9.3

Temperatura (°C)	Esfuerzo (kg / mm ²)	Tiempo (horas)	Deformación total (%)	Velocidad mínima de fluencia (% / hora)
100	14	1.66	15.4	0.002
200	10	1.50	1.55	Nula
300	7	1.30	1.4	0.0001

Propiedades de compresión. Los valores son cerradamente comparables a los valores de tensión.

La variación de las distintas propiedades con la temperatura puede verse en la figura siguiente:

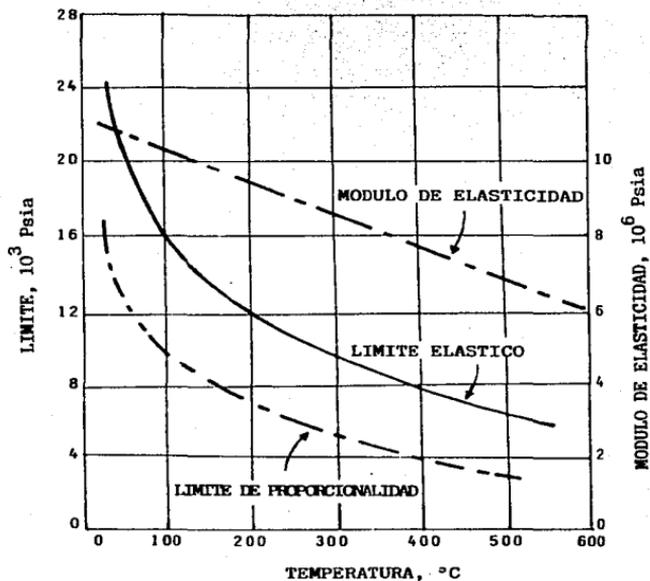


FIGURA No. 9.2 Variación de las propiedades de compresión.

Dureza. Varía desde 56 a 114 HV con 20 kg de carga.

Resiliencia. En general, la resistencia al impacto del torio, aumenta notablemente con la temperatura entre 200° y 500°C.

Sin embargo, disminuye si aumenta el contenido de carbono en el metal, lo que se atribuye a la influencia fragilizante de dicho elemento.

9.8 PROPIEDADES QUIMICAS DEL TORIO

Corrosión por el agua. Cuando el torio se introduce en agua destilada hirviendo, se recubre con una película de óxido y normalmente gana peso.

Ensayos de corrosión efectuados a 178°C, demostraron que la velocidad de corrosión era relativamente baja durante unos días y luego se aceleraba notablemente, acercándose a una velocidad de 0.7 mg/cm², después de 15 a 20 días. A 315°C, el ataque fue extraordinariamente rápido.

Corrosión por gases. El aire ataca al torio, según una ley parabólica, a bajas temperaturas, y lineal a temperaturas elevadas. El torio en polvo se inflama en el aire para formar el dióxido de torio.

El **oxígeno** ataca al torio siguiendo una ley parabólica entre 250°C y - 350°C, con una energía de activación para esta reacción, de 31 kcal/mol. Entre 350°C y 450°C, la oxidación sigue una ley lineal con el tiempo, y una energía de activación de 22 kcal/mol. Una característica de este ataque es que, por debajo de 450°C, la oxidación es endotérmica, mientras que por encima, la reacción es enormemente exotérmica.

El **nitrógeno** y el **argón** atacan al torio en menor proporción que el aire, como puede verse en la tabla siguiente:

TABLA No. 9.4 Corrosión por gases

Gas (800°C)	Tiempo (min)	Ganancia en peso (g/cm ²)
Aire	30	6.0
Nitrógeno comercial	30	4.4
Nitrógeno puro	30	2.0
Argón comercial	30	1.0
Argón puro	30	0.75

El hidrógeno reacciona con el torio y lo corroe a temperaturas relativamente bajas. La velocidad de corrosión del torio por el hidrógeno a la presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 400° y 500°C y suponiendo que la fórmula del hidruro es ThH_4 , la pérdida de torio, a 400°C, es de 80 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$, y a 500°C, es de 129 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$. Una exposición larga de torio en hidrógeno, lo transforma en un polvo negro.

Corrosión por metales líquidos. En la tabla siguiente se puede ver el efecto de diversos metales fundidos sobre el torio.

TABLA No. 9.5 Corrosión por metales líquidos

Metal líquido	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Resultado
Bismuto	1,000	4	completamente disuelto
Galio	600	48	reacciona bastante
Plomo	1,000	40	completamente disuelto
Litio	600	6	poco atacado
	1,000	40	no atacado
Sodio	500	56	poco atacado
Alleación Na-K	600	--	no atacado

Corrosión por otros medios. El torio se muestra bastante resistente al ácido fluorhídrico. Esta resistencia parece deberse a la formación de una película de fluoruro protector.

La adición de ácido nítrico (0.5 M a 15.4 M) causa una desintegración parcial de las probetas de torio puro, ya que hay una pasivación.

Es atacado lentamente por ácidos diluidos, pero se disuelve enseguida en ácido clorhídrico concentrado. No reacciona en soluciones alcalinas.

La reacción entre el torio y el ácido sulfúrico es lenta.

Calentando con ácido fosfórico seguido de una evaporación se disuelve el torio completamente, sin embargo, el proceso es extremadamente lento.

El ácido perclórico caliente reacciona lentamente con el torio metálico; pero el ácido diluido no tiene ningún efecto.

Corrosión de las aleaciones de torio. La mayoría de los metales, cuando se añaden al torio, ejercen un efecto nocivo, en el mejor de los casos, - solo causan una pequeña mejora en la resistencia del torio a la corrosión - por agua a temperatura elevada. Un caso excepcional lo presentan las aleaciones de torio-circonio, que muestran una excelente resistencia a la corrosión en agua a 100°C (véase Cap. XI Aleaciones del torio).

X FABRICACION DEL TORIO Y TRATAMIENTOS TERMICOS

10.1 MECANIZADO Y FABRICACION

La fabricación del torio no presenta grandes dificultades; se puede - comparar con el cobre y con la plata. Incluso el torio que contiene algunas centésimas de oxígeno es lo bastante dúctil pues, la mayor parte del - elemento se encuentra en forma de diminutas inclusiones de óxido dispersas en la matriz metálica. Sin embargo, estas inclusiones de óxido le dan un - carácter abrasivo que requiere en algunos casos, el empleo de herramientas de carburo.

El trabajo en torno se debe llevar a cabo con grandes velocidades de - avance y velocidades de giro moderadas, con el fin de que las virutas sean grandes y no se calienten demasiado, ya que se pueden inflamar espontáneamente.

En laminación, el torio se comporta bastante bien, pudiendose laminar en frío con reducciones superiores al 99.9 por ciento sin recocidos intermedios. Se comporta bien también, en la forja y en la extrusión. Si las piezas a trabajar son grandes, se pueden calentar antes del tratamiento mecánico, en hornos ordinarios alimentados con combustible. Si las piezas son pequeñas, existe el peligro de que la fracción de metal oxidado sea excesiva.

El estirado presenta dificultades, pues el torio tiene la tendencia a embotar las hileras. Son particularmente difíciles de fabricar los tubos.

10.2 TRATAMIENTOS TERMICOS Y RECRISTALIZACION

Como se acaba de mencionar, el torio es suficientemente blando para admitir reducciones elevadas sin necesidad de efectuar recocidos intermedios. Por esta razón, el problema del tratamiento no tiene demasiada importancia.

La transformación alotrópica del torio se produce a una temperatura - encima de las normales de trabajo y de recocido que, practicamente, no hay que tenerla en cuenta en el torio sin aleaer o ligeramente aleado.

Las impurezas en el torio parecen ser más solubles a temperaturas elevadas, lo que da como resultado un aumento de dureza cuando el torio se temple desde temperaturas superiores a los 600°C. En la figura siguiente se puede ver este efecto para diversas probetas de torio, obtenido por reducción en bomba.

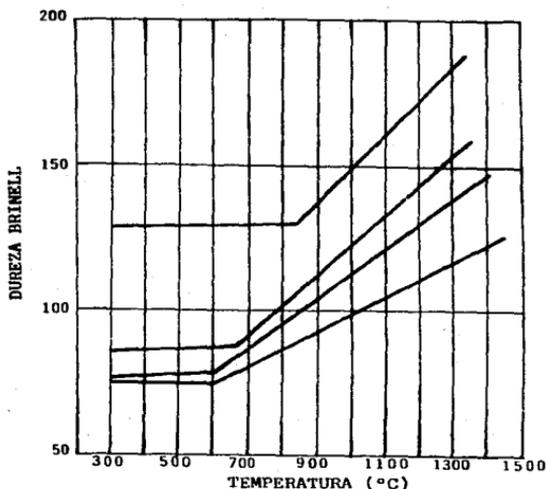


FIGURA No. 10.1 Variación de la dureza del torio con la temperatura del temple en agua. Las distintas probetas habían sido mantenidas durante dos horas a la temperatura que se indica.

El ablandamiento del torio sin alear y sometido a un fuerte trabajo en frío, se comienza a poner de manifiesto a unos 500°C, mediante tratamientos de recocido de corto tiempo. A 600°C, el ablandamiento es prácticamente completo en unos 20 ó 30 minutos. En la figura siguiente se puede ver la relación entre la dureza y el tiempo de recocido en una serie de probetas de torio obtenido por la técnica de van Arkel. El metal fué deformado fuertemente en frío hasta una reducción del 80 por ciento.

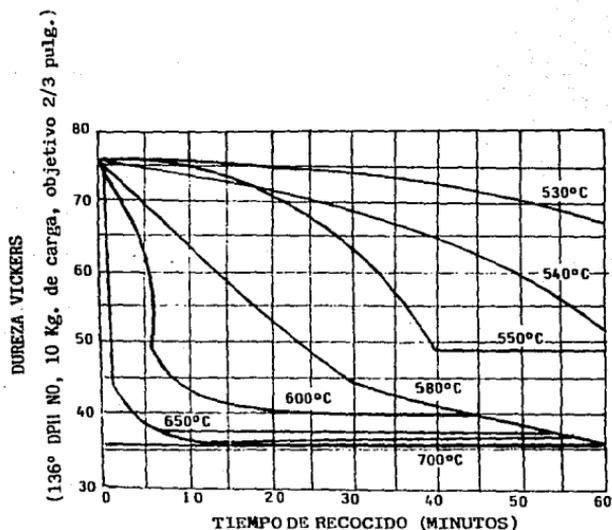


FIGURA No. 10.2 Curvas de recristalización isotérmica para torio obtenido según la técnica de van Arkel. Las probetas fueron sometidas a deformaciones en frío de casi el 80 por ciento.

10.3 METALURGIA DE POLVOS

La pulvimetalurgia del torio no difiere esencialmente de la de otros metales. Aunque el torio en polvo se puede obtener por diversos procedimientos, por ejemplo, por reducción del óxido de torio con calcio, desde el punto de vista práctico, el proceso que da mejores resultados es el que está basado en la formación del hidruro de torio y su descomposición posterior.

En la primera fase, se trata el torio metálico con hidrógeno, reacción que da lugar a dos hidruros de fórmulas ThH_2 y Th_4H_{15} . El primero de ambos se forma a unos 600°C, bajo una presión de hidrógeno de una atmósfera; la carga de torio aumenta de volumen, pero no se desmenuza para dar el polvo. Luego, a unos 250-300°C, se forma el segundo hidruro que se descompone posteriormente a unos 700°C, a baja presión. La formación de ambos hidruros es exotérmica.

El polvo obtenido es relativamente grueso, y aunque se puede reducir el tamaño por repetidas operaciones de formación y descomposición de hidruro, es preferible desmenuzar el hidruro superior en atmósfera inerte en un molino de bolas y descomponerlo luego a 700°C.

El polvo obtenido es suficientemente maleable para permitir obtener, mediante las técnicas de metalurgia de polvos, formas dúctiles.

XI ALEACIONES DEL TORIO

Los diagramas más importantes que se presentan aquí están recogidos, - fundamentalmente, de los trabajos de Saller y Rough (1965) y de Bauer y - Rough (1969).

11.1 ALEACIONES TORIO-CARBONO

La solubilidad del carbono en torio varía con la temperatura, según se indica en la tabla siguiente:

TABLA No. 11.1

Temperatura (°C)	Solubilidad (% en peso de carbono)
25	0.35
800	0.43
1,018	0.57
1,215	0.91

Según indica el diagrama en la FIG. No. 11.1, existen dos tipos de - carburos: el monocarburo, ThC , que posee una estructura cúbica centrada en las caras ($a=5.34 \text{ \AA}$) y el dicarburo, ThC_2 .

Aunque la resistencia mecánica del torio no es apreciablemente afectada por pequeñas adiciones de la mayor parte de los elementos metálicos, el carbono intersticial es, en cambio, el más poderoso modificador de la resistencia del torio, pudiendo decirse que es el elemento que contribuye principalmente a la diferencia de resistencia que posee el torio obtenido por reducción en bomba y el obtenido por la técnica del yoduro (Ogden y otros; 1957).

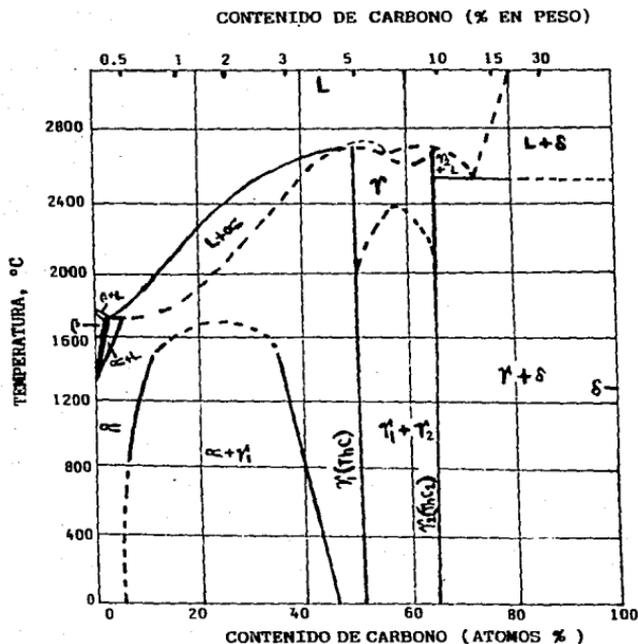


FIGURA No. 11.1 Diagrama de fases torio-carbono

Las aleaciones $Th-C$ se pueden tratar térmicamente para obtener una mayor resistencia, a causa de un proceso de endurecimiento por precipitación como consecuencia de la disminución de la solubilidad del carbono, a medida que disminuye la temperatura. El trabajo en frío también aumenta la resistencia mecánica de estas aleaciones. El máximo contenido en carbono para el que la ductilidad sea buena en los ensayos estáticos, es aproximadamente, el 0.25 por ciento en peso.

Las propiedades óptimas en las aleaciones torio-carbono, se consiguen con una adecuada combinación de trabajo en frío, seguido de un proceso de envejecimiento. En la FIGURA No. 11.2, se puede observar este efecto en las aleaciones que contenían de 0.10 a 0.13 por ciento en peso de carbono, laminadas en frío y envejecidas a 350°C.

Pequeñas cantidades de carbono añadidas al torio, aumentan la resistencia de éste a la corrosión por agua a 178°C. Sin embargo, según se sobrepasa el límite de solubilidad del carbono en el torio, la aparición de una fase separada de carburo reduce, sustancialmente, la resistencia a la corrosión del metal. Los siguientes datos experimentales son suficientemente significativos. Una aleación formada por una solución sólida de 0.3 por ciento de carbono y torio, se corroe a una velocidad de 5.5×10^{-4} mg/cm²·h, mientras que una aleación con el 1.24 por ciento de carbono que contenga carburo como fase secundaria, lo hace a una velocidad de 9.8×10^{-2} mg/cm²·h.

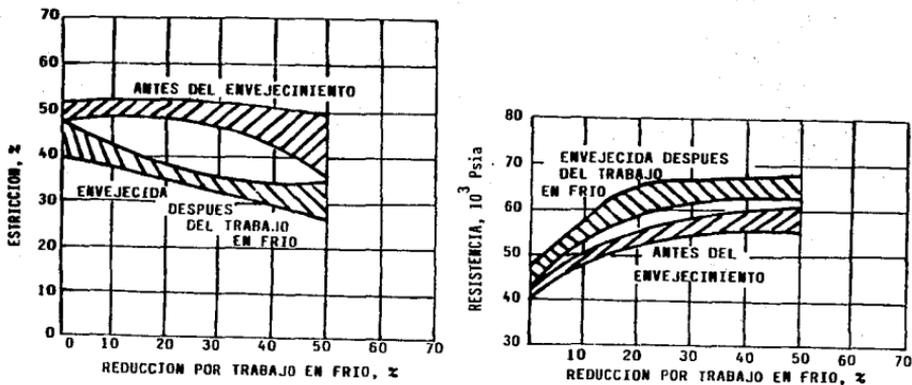


FIGURA No. 11.2 Efecto del trabajo en frío, con y sin posterior tratamiento de envejecimiento durante 20 horas a 350°C, sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones Th - 0,10 - 0,13 C.

11.2 ALEACIONES TORIO-CIRCONIO

Como se puede observar en el diagrama, el sistema Th-Zr presenta un mínimo en las curvas de líquidus y sólidos. Al final del sistema, para altos contenidos de circonio, tiene lugar una reacción eutectoide a 650°C.

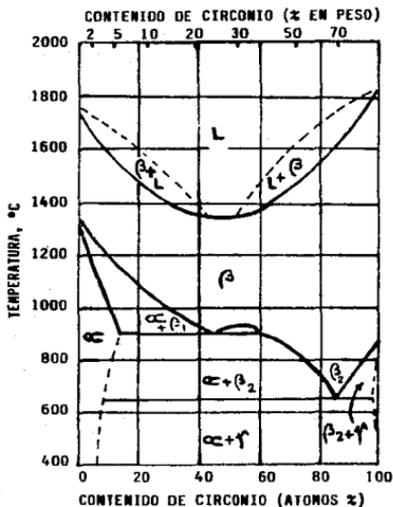


FIGURA No. 11.3 Diagrama de fases torio-circonio.

Para un 46 por ciento en átomos de circonio y a unos 900°C, tiene lugar una reacción monotectoide.

La presencia de circonio mejora el comportamiento a la corrosión del torio por agua hirviendo, aumentando la resistencia según aumenta el contenido en Zr.

En la tabla siguiente, se pueden observar algunos resultados, deducidos de ensayos de una serie de aleaciones, en agua a 100° y 200°C. Todas las aleaciones fueron preparadas por fusión en arco, se laminaron en caliente, se recoció en vacío a 825°C durante 20 horas, enfriándose lentamente hasta la temperatura ambiente.

TABLA No. 11.2 Corrosión de aleaciones Th-Zr en agua a 100°C y a 200°C

Contenido de Zr(%)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Ganancia en peso (mg/cm ² ·mes)
10	100	662	0.07
20	100	662	0.07
25	100	662	0.08
30	100	662	0.04
40	200	100	260
50	200	100	170
60	200	100	100
70	200	100	45
80	200	100	6
90	200	100	0

11.3 ALEACIONES TORIO-MAGNESIO

El torio al contrario que el uranio, forma compuestos intermetálicos con el magnesio. Como se muestra en el diagrama, han sido identificados de fórmula $ThMg_2$; uno cúbico ($a=8.57\text{Å}$) y otro hexagonal ($a=6.086\text{Å}; c=19.64\text{Å}$). La forma hexagonal se descompone por calentamiento a unos 700°C en la forma cúbica. La solubilidad sólida del magnesio en el torio es muy baja.

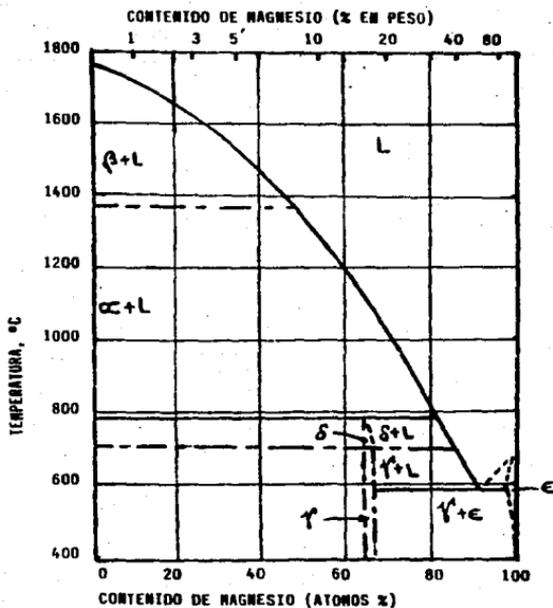


FIGURA No. 11.4 Diagrama de fases torio-magnesio

11.4 EFECTOS DE LA IRRADIACION SOBRE EL TORIO Y SUS ALEACIONES

La estabilidad del torio a la irradiación es, en general, bastante buena, lo que era de esperar dado el carácter más isotrópico en comparación con el uranio (Billington; 1965). No se produce el fenómeno de crecimiento, aunque sí un ligero aumento de dureza. También aumenta el límite de elasticidad y disminuye la resistencia al choque, lo que es sorprendente en un metal de estructura cúbica centrada en las caras.

Puesto que el torio no es un material fisionable, sino fértil, necesita ser enriquecido con isótopos fisionables de uranio o plutonio, por lo que se ha llevado a cabo un gran trabajo experimental con aleaciones torio-uranio y torio-plutonio (Pugh y Butcher; 1969). El torio, aleado con pequeñas cantidades de uranio o plutonio, es interesante en reactores térmicos con vistas a obtener pérdidas mínimas de reactividad con el quemado del combustible. Aleado con grandes cantidades de uranio o de plutonio, el torio es particularmente interesante en los reactores reproductores rápidos.

Con aleaciones torio-uranio ricas en torio, los resultados experimentales de irradiación a bajas temperaturas, indican una gran estabilidad para grados de quemado elevados (Kittel y Paine; 1968).

Precisamente, esta excelente estabilidad frente a la irradiación, hizo pensar en la utilización de aleaciones torio-uranio en el reactor Sodium - Graphite Thermal Reactor Experiment (SRE), que tenía como objeto desarrollar materiales combustibles para grandes grados de quemado o temperaturas elevadas (Hayward y Corzine; 1971).

Los experimentos con aleaciones conteniendo porcentajes mayores del 10 por ciento de uranio, han mostrado una gran resistencia al hinchamiento.

La excelente resistencia al hinchamiento de estas aleaciones puede explicarse por el pequeño tamaño de las partículas de uranio ($< 1 \mu$) que permite a los fragmentos de fisión escaparse por entre la red del torio, menos compacta. Además, las partículas de uranio, en gran número, ($\sim 10^3/\text{cm}^3$) actúan como centros de nucleación y de trampas para las burbujas de gases de fisión, de la misma forma que si tratase de aleaciones de uranio-molibdeno,

conteniendo pequeñas cantidades de silicio. Estudios más recientes sobre este comportamiento muestran que la adición de pequeñas cantidades de circonio, a las aleaciones torio-uranio, puede aumentar la resistencia al hinchamiento (Kittel y otros; 1974).

Respecto a las aleaciones torio-plutonio, puede decirse que son bastante estables hasta 450°C. Por ejemplo, ensayos con aleaciones de torio con 5 por ciento en peso de plutonio, irradiadas con grados de quemado de 1.9 - átomos por ciento y con 10 por ciento en peso de plutonio, irradiadas con 2.6 átomos por ciento a temperaturas de 450°C, han mostrado variaciones de volumen de, aproximadamente, 1 por ciento por cada 1 por ciento de átomos quemados (Horak y otros; 1972).

XII COMPUESTOS DEL TORIO

En contraposición con el torio metálico, sus combinaciones han adquirido una gran importancia industrial, por ejemplo: la fabricación de capuchones de incandescencia por gas.

ACETATO DE TORIO. $Th(C_2H_3O_2)_4$

Se obtiene cuando una solución de hidróxido de torio conteniendo ácido acético se evapora. En la industria se emplea una sal básica de torio, obtenida por ebullición de una solución de nitrato de torio y acetato de sodio. Esta solución se emplea para la impregnación de capuchones de seda artificial de incandescencia.

CARBONATO DE TORIO. $Th(CO_3)_4$

Las sales de torio pueden precipitar de sus soluciones en forma de carbonatos básicos por medio de la adición de carbonatos alcalinos. Un exceso de un carbonato básico disuelve al carbonato de torio, formándose un complejo. El carbonato de torio es un intermediario útil para la preparación de otros compuestos.

CARBURO DE TORIO. ThC_2

Se comporta de manera semejante al carburo de cerio, reacciona rápidamente con el agua. Es un intermediario en la preparación de compuestos anhidros de torio, particularmente los halogenuros.

Debido a su gran compactabilidad con los elementos moderadores de grafito y a su alta estabilidad térmica en atmósfera de gas inerte, el carburo de torio está incorporado como combustible para los reactores nucleares de alta temperatura enfriados por gas (H.T.G.R.). Los carburos se forman en un reactor a una temperatura de 1,400°C por la reacción del ThO_2 con C

entonces las partículas se recubren con grafito. Tanto las partículas de ThC_2 y UC_2 permanecen dispersas en una matriz de grafito.

CLORURO DE TORIO. ThCl_4

Su importancia radica en ser la materia prima para la obtención del metal. Se prepara por disolución del Th(OH)_4 en HCl y evaporando la solución. Si se deja enfriar se forman cristales de agujas blancas. También se puede preparar, calentando el dióxido al rojo claro en una corriente de cloro cargada de vapores de cloruro de azufre a 700°C . Se disuelve fácilmente en agua con desarrollo de calor considerable; es soluble en alcohol e insoluble en éter. P_f , 770°C y su P_b , 921°C . De color blanco.

FLUORURO DE TORIO. ThF_4

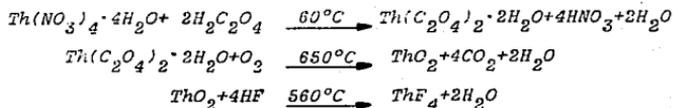
Es de uso comercial y de gran importancia en la obtención del metal. Es también un intermediario en la recuperación del torio de la monacita. La insolubilidad del compuesto en solución ácida permite la completa separación, en el proceso de digestión con ácido sulfúrico de la monacita.

El fluoruro se prepara adicionando una solución de una sal de torio en ácido fluorhídrico. De la misma manera que el fluoruro de torio se comportan los fluoruros de los metales térreos trivalentes y el fluoruro de uranio, mientras que los fluoruros de titanio y circonio son fácilmente solubles en agua y ácido fluorhídrico.

Cuando estos cristales son secados al aire, estos tienen la composición: $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. En seguida pierde 6 moles de agua cuando se calienta a 100°C . Cuando se seca al vacío se produce $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La reacción del ThF_4 con hidróxidos convierten al torio en Th(OH)_4 .

Para una producción a gran escala, la reducción térmica del tetrafluoruro de torio parece ser el método más práctico de reducción. En la PAG. No. 48 se describe la preparación del tetrafluoruro de torio a partir del nitrato de torio. El proceso "seco" es en la actualidad el más usado:

El óxido es convertido en tetrafluoruro de torio.



FOSFATO DE TORIO. $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$

Se forma de la reacción de una sal soluble de torio o hidróxido de torio con ácido fosfórico o un fosfato de un metal alcalino. El precipitado es insoluble en agua pero es soluble en ácidos fuertes concentrados.

HIDROXIDO DE TORIO. $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Las sales de torio son precipitadas en forma de hidróxido por álcaliz cáusticos, el amoníaco, sulfuros alcalinos y bases orgánicas. El hidróxido es insoluble en ácidos minerales e insoluble en un exceso de precipitante. Cuando se adiciona un álcali, se forma un precipitado gelatinoso.

HIDRURO DE TORIO.

Calentando el metal torio en una atmósfera de hidrógeno a $400^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$ se forman los hidruros, Th H_2 . A 100°C los hidruros absorben hidrógeno, formando Th H_{3-4} . A temperaturas cercanas a 700°C , el hidruro se disocia a metal torio. Cuando el hidruro de torio está puro reacciona lentamente con el agua y se inflama espontáneamente con el aire. Es de color negro.

IODURO DE TORIO. Th I_4

Se tratan 2 gramos de Th en polvo en la parte *a* del aparato de vidrio Pyrex representado en la FIGURA No. 12.1, y se calienta una hora a 500°C , mientras que se mantiene en continuo funcionamiento la bomba de alto vacío, empalmada en *o*. Se enfría a la temperatura ambiente y se rompe la delgada pared de vidrio *d*, con ayuda de una bola de acero *g* y de un imán; de este -

modo, se establece comunicación con el recinto *b* en el que hay 3 gramos de iodo. La bola *g* se separa del aparato, cerrando ésta a la llama por el punto *h*. Se cierra después por *i*, al soplete, y se desconecta la bomba. El vapor de iodo reacciona en seguida (si es necesario se calienta suavemente) y de manera cuantitativa con el *Th*, con formación de ThI_4 . Cuando la reacción ha terminado, se cierra con el soplete en *m*, y previa rotura de la pared intermedia *f*, se aspiran los gases liberados, con ayuda de una bomba de alto vacío empalmada en *q*. Cerrando a la llama el tubo por el punto *k*, se puede calentar el ThI_4 existente en *a*, y resublimarlo en *c*; después de lo cual se cierra al soplete por *n*. Las pequeñas cantidades de gas liberadas durante el proceso de sublimación, se succionan con una bomba empalmada en *p*; y después de ello, se puede cerrar al soplete por *l*.

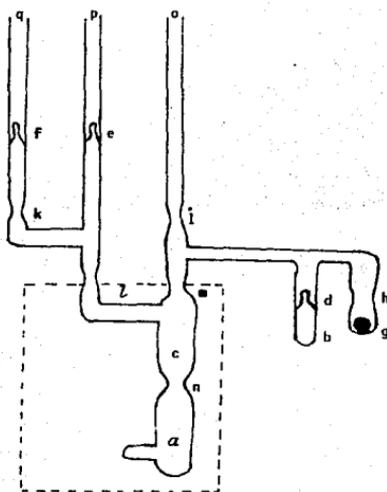


FIGURA No. 12.1 Preparación del ioduro de torio (IV); d,e,f, válvulas de persecución; g, bola de acero.

El ioduro de torio se descompone rápidamente por calentamiento o por la acción de luz.

NITRATO DE TORIO. $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$

Se puede obtener a partir de la disolución del hidróxido de torio en ácido nítrico. La purificación del nitrato de torio se lleva a cabo de la forma siguiente:

El nitrato impuro se recristaliza cinco veces en agua, con adición de NH_4NO_3 purísimo, en forma de $Th(NO_3)_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot 8H_2O$. La purificación se continúa aún de la manera siguiente: se disuelve el producto en triple cantidad destilada, se añade ácido nítrico redestilado y se concentra la solución en una cápsula de platino, y sobre un baño de agua eléctrico, hasta cristalización incipiente; la solución se enfría con hielo, con agitación continua, y los cristales que se separan, se centrifugan y se disuelven de nuevo. Repitiendo cinco veces estas operaciones se obtiene, aproximadamente, la mitad del torio de que se partió, al estado de nitrato doble.

Se disuelve esta substancia en agua purísima, se filtra nuevamente y se precipita el Th en medio nítrico, con ácido oxálico puro, al estado de oxalato; se filtra éste, y se lava con alcohol y se seca. El oxalato de torio así obtenido se puede transformar en óxido por calcinación o se puede disolver de nuevo en ácido nítrico concentrado, para transformarlo en nitrato.

a) Preparación de los hidratos

A partir de las disoluciones en ácido nítrico del $Th(OH)_4$ o del óxido calcinado a una temperatura no demasiado elevada, cristaliza el $Th(NO_3)_4$, con distinta proporción de agua según las condiciones de obtención. De las soluciones no muy ácidas, concentradas a baja temperatura, cristaliza con 12 H_2O ; si se concentra la disolución a 15°C, se obtiene el pentahidratado, que es estable hasta 80°C en atmósfera exenta de CO_2 . A más alta temperatura, se transforma en el trihidrato, que entre 125-150°C se transforma a su vez en el hemihidrato. Por encima de los 150°C, se descompone dando no solo agua, sino también óxidos de nitrógeno.

b) Preparación del nitrato anhidro

El $Th(NO_3)_4$ se obtiene al hacer reaccionar los hidratos inferiores con N_2O_5 , que se ha condensado sobre ellos a $-78^\circ C$.

Propiedades. Pesos fórmula: $Th(NO_3)_4$, 480.15; $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, 670.23

Es muy soluble en agua y en alcohol; la disolución acuosa tiene reacción ácida debido a la hidrólisis que sufre, y separa lentamente sal básica.

El producto comercial, suele tener 4 moles de H_2O y contiene en general sulfatos, se combina con facilidad con los nitratos alcalinos y alcalinotérreos, dando sales dobles muy bien cristalizadas. Las sales alcalinas, de fórmula Alc. $[Th(NO_3)_4]$, cristalizan en forma anhidra, mientras que los compuestos análogos de los metales alcalinotérreos lo hacen con $8H_2O$.

NITRURO DE TORIO. Th_3N_4

Se suele obtener calentando el Th en una corriente de N_2 puro y seco. Para que la reacción sea completa basta calentar las virutas del metal a $800^\circ C$ durante tres horas. La presencia de óxido ejerce una reacción perjudicial sobre el grado de nitruración.



En este caso no es aplicable el procedimiento de crecimiento sobre un hilo de W calentado a más de $1,000^\circ C$, en atmósfera de $N_2 + H_2$, ya que el Th_3N_4 no conduce la corriente eléctrica, por lo que el rendimiento del Th_3N_4 es malo.

Es un polvo de color pardo oscuro, casi negro, que es estable al aire seco y se disuelve fácilmente en los ácidos.

OXALATO DE TORIO. $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Se prepara por la adición de una solución de ácido oxálico a una solu-

ción de una sal de torio. El grado de solubilidad depende de la presencia de un exceso de ácido oxálico y ácido libre. La mínima solubilidad es de 4mg/lit a 5 por ciento de ácido oxálico y 5 por ciento de ácido nítrico. La reacción no es para separar al torio de los lantánidos, ya que precipitan cuantitativamente a esta acidez. El oxalato de torio es soluble en soluciones de oxalato de amonio. Este es descompuesto por álcaliz. El oxalato con un metal alcalino forma una sal doble de la forma $Na_4Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Cuando el oxalato de torio está en aire seco, se forma el hexahidrato, el cual se convierte a hidrato por calentamiento a 100°C. Se descompone a 800°-850°C para formar el óxido.

OXIDO DE TORIO. ThO_2

El ThO_2 se obtiene al descomponer térmicamente el $Th(OH)_4$ (obtenido por precipitación con amoniaco) o las sales de los oxiácidos. El nitrato y el oxalato son los más indicados, pues el sulfato cede los últimos restos de SO_4 con mucha dificultad.

Se coloca nitrato de torio muy puro en una cápsula ancha y se calienta muy cuidadosamente en un horno eléctrico. A 300°-400°C, el nitrato se hincha intensamente y forma una masa voluminosa, que disminuye después de volumen y se hace compacta. A fin de que el óxido no fije SiO_2 durante la calcinación, una vez que se ha descompuesto el nitrato casi por completo, se pasa el polvo obtenido a un crisol de platino y se calienta de 1-2 horas a 800°-850°C.

El $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ va cediendo su agua de cristalización hasta los 300°C; y a 450°C se ha transformado casi por completo en óxido (con < 1 por ciento de exceso de peso).

Propiedades. Polvo blanco, denso o voluminoso según el procedimiento de obtención, gravedad específica 9.87, punto de fusión 3,050°C, punto de ebullición 4,400°C. Calcinado fuertemente es casi insoluble en ácido; pero se disgrega fácilmente al fundirlo con bisulfato o tratamiento con H_2SO_4 hasta humos densos. A diferencia del TiO_2 y del ZrO_2 no forma sales con los óxidos básicos; y por lo tanto no se disgrega con $NaOH$ o $NaCO_3$ fundidos. El óxido obtenido al calcinar el oxalato a 500°C, se solubiliza por peptiza

ción con HCl diluido.

PIROFOSFATO DE TORIO. ThP_2O_7

Puede ser precipitado como un compuesto cristalino por la adición de un pirofosfato ácido o alcalino a una solución ácida de una sal de torio

SULFATO DE TORIO. $Th(SO_4)_2 \cdot nH_2O$

Donde $n=2, 4, 6$ y 9 , se prepara por la adición de ácido sulfúrico a una solución de cloruro de torio o nitrato de torio. Los cristales granulados que se forman son moderadamente solubles en agua. Estudios de las solubilidades y características del sulfato de torio muestran que cuando precipita a los $43^\circ C$, el tetrahidrato es la forma estable. El octahidrato se forma a temperaturas superiores a $30^\circ C$ y a concentraciones mayores del 33 por ciento de ácido sulfúrico. A bajas temperaturas, el nonahidrato se forma. Los dihidratos se forman en una solución ebuliente. La completa deshidratación del sulfato de torio ocurre cerca de los $350^\circ C$. Este compuesto es un intermediario en el aislamiento del torio de la monacita.

Las sales dobles de la fórmula general $Th(SO_4)_2 \cdot M_2SO_4 \cdot nH_2O$, son formados por soluciones de una sal soluble de torio, por saturación de la solución con un metal alcalino o con un sulfato de amonio.

Los sulfatos dobles con metales alcalinos son mucho más solubles que el sulfato de torio.

XIII PRINCIPALES APLICACIONES DEL TORIO Y SUS COMPUESTOS

El torio se usa principalmente en forma de compuestos, tales como el óxido, nitrato y cloruro. El consumo total en los Estados Unidos, en todas sus formas, en 1983 se estimó en 47 toneladas cortas, ésto nos da una idea de la importancia del torio, para diversos usos.

13.1 APLICACIONES DEL METAL

El uso del metal torio como constituyente aleante con otros metales, en general da como resultado el incremento de la dureza así como la dificultad de fabricación de las aleaciones.

En la actualidad, las aleaciones de magnesio son uno de los usos más importantes del torio. Un 10 por ciento del consumo total en los Estados Unidos es usado para tal propósito. Dichas aleaciones contienen diferentes porcentajes de torio, alrededor de 3 por ciento de torio. La aleación que contiene 97 por ciento magnesio y 3 por ciento torio, designada como *HK 31A*, retiene su máxima resistencia entre 200° y 350°C que cualquier otro material de igual densidad, tal descubrimiento incrementó su aplicación en los componentes de cubiertas de proyectiles, naves supersónicas, y en la fabricación de armas.

Frolich y Barthel investigaron los efectos en la adición del torio en las aleaciones *Cr-Ni-Fe*, *Cr-Ni*, y *Cr-Al* en el rango de 0.1 a 1.0 por ciento. Tal adición muestra un incremento en la resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.

Se ha reportado que el torio actúa como refinador del grano en el acero así como en el vanadio, molibdeno y titanio, y que las propiedades mecánicas del aluminio se mejoran por la adición del torio. Como referencia sobre algunos diagramas de solubilidad de algunas aleaciones, ver el capítulo XI.

TABLA No. 13.1 Aleaciones de magnesio-torio

Designación de la aleación: ASTM	Contenido de Th (% peso)	Formas producidas
HK 31A	3.0	láminas y placas
HM 21A	2.0	piezas forjadas y placas
HM 31A	3.0	extrusiones
HZ 32A	3.0	arenas de fundición
HM 11XA	1.2	cajas de moldeo
HZ 21A	2.5	extrusiones y láminas
HZ 62A	1.8	piezas forjadas, extrusiones y láminas.

La gran estabilidad y la alta emisividad electrónica son propiedades - del torio que encuentran una aplicación comercial en varios tipos de lámparas de descarga gaseosa. Su uso como electrodo provee un bajo potencial, - características de operación más uniformes, y, en algunos casos, una larga vida la cual se fundamenta en la capa de óxido que cubre los electrodos o - en el tungsteno toriatado.

El uso del metal torio en lámparas del tipo de descarga gaseosas, se ilustra en la lámpara de mercurio de alta intensidad. El electrodo consiste de una varilla de torio insertada en una hélice, tal como se muestra en la FIGURA No. 13.1.

El metal ha sido usado en tubos fotoeléctricos para la medición - de ciertas bandas del espectro ultravioleta. El rango de estos tubos se - extiende entre 2,000-3,750 A°. La construcción y operación de tales tubos fué descrita por Rentschler*.

El metal torio también se ha usado en lámparas de cátodo frío. - Estas lámparas generalmente son huecas, ya que tienen un electrodo cilíndrico de níquel con una pequeña lámina de torio soldada dentro del electrodo.

* Rentscher, H.C., Henry D.C. y Smith, K.O., Rev. Sci. Inst., 3, 724 (1932).

En algunas ocasiones las propiedades radiactivas del torio han sido -
 utilizadas en la producción de partículas ionizadas.

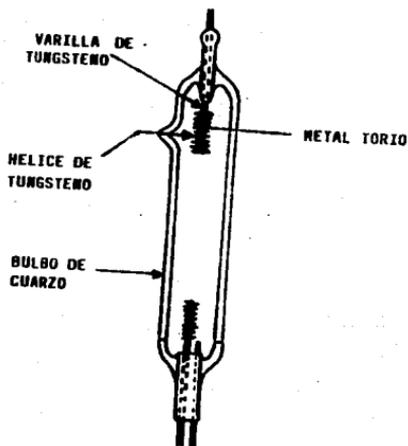


FIGURA No. 13.1 Lámpara de mercurio
 de alta intensidad.

13.2 APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS DEL TORIO

Cabe señalar que el uso más importante del torio es en la industria de las lámparas de gas tipo Welsbach, el torio se usa en forma de nitrato. El nitrato de torio para lámparas a gas contiene cerca de 0.5-1.0 por ciento -

de sulfato de torio, se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas del óxido de torio que se forma cuando el capuchón se quema.

Los capuchones ordinarios de algodón o fibras sintéticas se impregnan en soluciones con 99.0-99.2 por ciento de nitrato de torio y conteniendo de 1 a 2 por ciento de nitrato de cerio para mejorar la emisividad espectral. Cerca de 1/2 kg de ThO_2 se consume por cada 1,000 lámparas. Aproximadamente, un 50 por ciento del consumo total se utiliza en la fabricación de dichas lámparas. Se estima que un 17 por ciento del consumo doméstico en los Estados Unidos se destina para tal uso.

TABLA No. 13.2 Conductividad térmica de algunos materiales cerámicos

Material	Conductividad térmica, cal/seg.cm.°C	
	100°C	1000°C
Al_2O_3	0.072	0.015
BeO	0.525	0.049
MgO	0.090	0.017
$MgAl_2O_4$	0.036	0.014
ThO_2	0.025	0.007
mullite	0.014	0.009
UO_2	0.024	0.008
grafito	0.430	0.150
ZrO_2	0.005	0.006
sílice fundida	0.005	0.006
cal-sílice fundida	0.004	—
tiC	0.060	0.014
porcelana	0.004	0.005
arcilla refractaria	0.003	0.003

Otro de los usos importantes del torio es como refractario. Los crisoles de óxido de torio (toria) se usan para fundir molibdeno, níquel, columbio, titanio, y algunos otros metales. La toria se encuentra en las arenas

monocíticas principalmente y tiene un punto de fusión de 3,050°C aproximadamente. Ahora bien, debido a que la toria tiene una mala resistencia al choque térmico, y debido a su costo elevado e incapacidad para contener a los metales en presencia de oxígeno, últimamente se ha estado utilizando como refractario. (Ver TABLA No. 13.2).

Como se mencionó anteriormente, la toria no resiste el choque térmico, debido a que su coeficiente de expansión térmico es alto, tal como se muestra en la tabla siguiente:

TABLA No. 13.3 Coeficientes de expansión térmica para varios materiales cerámicos, en el rango de 0-1,000°C.

Material	Coficiente (°C x 10 ⁶) ⁻¹	Material	Coficiente (°C x 10 ⁶) ⁻¹
Al ₂ O ₃	8.8	silice fundida	0.5
BeO	9.0	cal-silice fundida	9.0
MgO	13.5	TiC	7.4
mullite	5.3	porcelana	6.0
spinel	7.6	arcilla refractaria	5.5
ThO ₂	9.2	B ₄ C	4.5
Circón	4.2	UO ₂	10.0
SiC	4.7	Y ₂ O ₃	9.3
ZrO ₂ (estable)	10.0		

El sulfato de torio también es un buen refractario, y en ocasiones se usa en crisoles para fundir al torio metálico. Se estima que un 53 por ciento del consumo doméstico en E.U.A. se destina para la producción de refractarios.

La toria, raras veces se utiliza como catalizador en la industria del petróleo e industrias químicas, por ejemplo; en la conversión del amonio en

ácido nítrico o el óxido de azufre a trióxido de azufre.

Una aplicación importante del óxido de torio es en el control del tamaño de grano de los filamentos de tungsteno usados como fuente de energía ra-
diante. El tungsteno puro es insatisfactorio para los filamentos, debido a la velocidad con que el cristal crece elevando la temperatura. La adición de 0.9 a 1.0 por ciento de óxido de torio, el cual se añade como nitrato al ácido tungsténico para la reducción, da un tungsteno metálico estabilizado. El alambre terminado queda con un tamaño de grano pequeño, con una estructura más estable y además, con una energía vibracional superior, prolongando así la vida del filamento, y mejorando la estabilidad del arco.

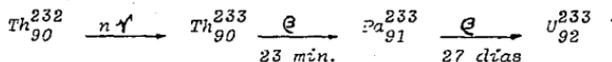
La soldadura de arco inerte puede usar al metal torio y/o a la toria - como electrodos, ésto apenas comienza a ser investigado.

Las sales de torio son usadas en medicinas para la piel y lociones; su baja toxicidad, y otras propiedades hacen a las sales efectivas para el tratamiento de algunos parásitos infecciosos de la piel.

Sin embargo, el mayor uso del torio en tiempos posteriores, sin duda alguna, será como combustible nuclear, debido a que el torio es un material fértil, pudiendose convertir en un reactor nuclear a uranio-233, el cual es un combustible atómico, ésto determina el gran interés por el torio, en materia nuclear.

El empleo del torio en reactores nucleares, en parte se debe a que gracias a éste, se puede producir energía a un costo inferior al que resulta - de reactores alimentados con uranio-235.

Aunque el Th^{232} supuestamente no es fisiónable, al absorber neutrones - se convierte en fisiónable, U^{233} por la reacción siguiente:



De manera que, si un reactor tiene combustible que contenga torio e - inicialmente algo de U^{233} o U^{235} , ocurrirá una reacción de automantenimien-

to, en el cual el torio se convierte a U^{233} . Tales reactores, se conocen como reactores de " cría ", los cuales prometen un papel muy importante en el desarrollo de la energía atómica. En tales reactores la recuperación de energía teórica es del 70 por ciento, comparado con los reactores térmicos (los cuales producen menos combustible fisionable del que consumen) que es del 2 por ciento.

Otra propiedad del torio, también de gran importancia para su empleo como combustible, es que, en forma metálica, gracias a su estructura cristalográfica simple y como ThO_2 a causa de su estequiometría, también simple, resisten el deterioro por irradiación mucho mejor que los correspondientes compuestos de uranio.

Entre los compuestos o combinaciones de torio que han sido investigados para ser empleados como combustible nuclear, se incluyen:

- a) Aleaciones $Th-U$ y mezclas de ThO_2-UO_2 en forma de barras encerradas en vaina metálica.
- b) Partículas recubiertas, con núcleos de ThO_2 o ThC_2 (o de otras mezclas con los compuestos de uranio correspondientes) dispersas en grafito o en óxido de berilio.
- c) Sales fundidas con torio y/o uranio disueltas en una mezcla de fluoruros fundidos.
- d) Monocarburos, aunque éstos han sido menos estudiados.
- e) $ThBe_{13}$, ThN , ThP , $ThSi$, Th_3Si_2 , ThS y Th_2S_3 como posibles combustibles de tipo cerámico. Los estudios de todos ellos son aún preliminares.

En la TABLA No. 13.4 se da una lista de algunos de los reactores alimentados con torio.

TABLA No. 13.4 Algunos reactores alimentados con torio

<u>DENOMINACION</u>	<u>Ubicación</u>	<u>Tipo</u>	<u>Potencia</u>	<u>Combustible</u>	<u>Año</u>
Indian Point Power Reactor	Indian Point, EUA	PWR	265 MW (e)(1)	ThO ₂ —UO ₂	1962
Elk River Power Reactor	Elk River, EUA	BWR (circulación natural)	22 MW (e)(2)	ThO ₂ —UO ₂ (3)	1964
MSRE	Oak Ridge, EUA	Sales fundidas	10 MW (t)(4)	ThF ₄ + UF ₆ (5)	1965
Peach Bottom Power Reactor	Peach Bottom, EUA	HTGR	40 MW (e)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1967
Dragon Reactor Experiment	Winfrith, Reino Unido	HTGR	20 MW (t)(4)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1964
AVR	Jülich, República Federal de Alemania	HTGR (lecho de bolas)	15 MW (e)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1967
KSH	Geesthacht, República Federal de Alemania	HTGR (turbina de gas)	22 MW (e)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1973
Fort St. Vrain Power Reactor	Fort St. Vrain, EUA	HTGR	330 MW (e)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1973
THTR	Schneehausen, República Federal de Alemania	HTGR (lecho de bolas)	300 MW (e)	ThC ₂ —UC ₂ (6)	1975

(1) Incluidos 104 MW (e) del sobrecalentador (quemá fuel-oil).

(2) Incluidos 5 MW (e) del sobrecalentador (quemá carbón).

(3) Solamente primer núcleo.

(4) No produce electricidad

(5) Desde octubre de 1968 alimentado con U-233

(6) Partículas dispersas en una matriz de grafito.

13.3 GRADOS Y ESPECIFICACIONES

El grado metalúrgico del óxido de torio es mayor al 99.8 por ciento. Para usos nucleares, usualmente se requiere de un producto de alto grado de -

acuerdo a las especificaciones establecidas de cada reactor. El material - de grado reactor, tanto óxido o metal, deben ser de 99.9 por ciento de pureza, además deben ser especialmente bajos en elementos que absorban neutrones altos, tales como el boro, cadmio, gadolinio, samario, disprosio, y europio, los cuales deben estar por debajo de una parte por millón; muchas - otras impurezas metálicas deben estar por debajo de cincuenta partes por - millón.

A pesar de la complicada apariencia de los procesos de extracción, los productos finales son de alta pureza, a continuación se muestra la pureza - de los compuestos químicos de torio:

TABLA No. 13.5 Análisis típico del nitrato de torio tetrahidratado*
(grado capuchón)

Constituyente	Contenido	Constituyente	Contenido, ppm
Th	40.6%	Tierras raras	100
NO ₃	42.4%	Ce	44.0
SO ₄	0.5-1.5%	Nd	12.2
Ca	0.2%	Y	9.7
Mg	0.2%	La	9.2
Si	400 ppm	Gd	2.1
Fe	300 ppm	Pr	1.85
Al	50 ppm	Sm	1.6
Ni	10 ppm	Eu	0.43
Mn	10 ppm	Yd	0.26
Cu	5 ppm	Dy	< 0.38
Pb	5 ppm	Er	< 0.25
B	2 ppm	Tm	< 0.06
		Eu	< 0.04

* No necesariamente son representativos de una producción comercial.

TABLA No. 13.6 Pureza del torio metálico*

Impureza	Proceso de reducción con calcio (% en peso)	Proceso electrolítico (% en peso)
Oxígeno	0.02 - 0.06	0.02 - 0.06
Hierro	0.03 - 0.05	0.01 - 0.02
Silicio	0.03 - 0.05	0.03 - 0.05
Calcio	0.03 - 0.05	nada
Carbono	0.015 - 0.020	0.01 - 0.02
Nitrógeno	0.015 - 0.020	no determinado
Molibdeno	nada	0.001 - 0.005

* no necesariamente son representativos de una producción comercial.

13.4 TOXICIDAD DEL TORIO Y PREVENCIONES

El torio presenta los peligros siguientes:

- toxicidad radiológica,
- toxicidad química,
- riesgos de incendio,
- riesgos de explosión.

a) Toxicidad radiológica.

La toxicidad radiológica proviene de las radiaciones alfa, beta y gamma, emitidas por el torio o sus productos de desintegración. El mayor peligro se presenta cuando el material penetra en el cuerpo por inhalación o por ingestión. De acuerdo con la cadena de desintegración del torio, desde el punto de vista químico, el problema estriba esencialmente en el manejo de dos elementos, el torio y el radio. Si el material radiactivo penetra en el organismo, las sustancias del tipo torio tienden a localizarse en el hígado, en los riñones, en el bazo y en la médula espinal, mientras que las sustan-

cias del tipo radio se sitúan en el esqueleto. Por ello, el organismo recibe radiación, tanto en los huesos como en los restantes tejidos.

En ensayos realizados con ratones, se registró un 50 por ciento de mortalidad en 20 ó 30 días, para dosis entre 36 y 58 microcurios por kilogramo de peso (un microcurio equivale a unos 10^{-9} gramos de radiotorio).

En el trabajo con torio, es necesario una inspección frecuente, que deba incluir la toma de muestras de aire para asegurar que el torón (*Rn-220*) y los productos de desintegración de éste no alcanzan concentraciones superiores a la tolerable.

b) Toxicidad química.

En general, es baja, sea cual sea el modo de introducirse el torio en el organismo. El nitrato, el cloruro y el fluoruro de torio son prácticamente inocuos, si se introducen por vía oral.

c) Riesgos de incendio.

El polvo de torio o el de hidruro arde fácilmente al aire, tanto mejor, cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas de polvo.

Existen riesgos de incendio en algunos procedimientos de obtención de torio por reducción. Las cargas de haluros mezclados con calcio, han de manipularse con gran cuidado, ya que se puede iniciar prematuramente una reacción fuertemente exotérmica. Igualmente, en estas reducciones en bomba, se puede originar una presión excesiva durante la reacción. El contenido - límite de oxígeno, en mezclas de gas inerte y aire, con objeto de evitar la ignición por chispa del polvo de torio, es del 2 por ciento para el argón, 2.5 por ciento para el nitrógeno y 4.9 por ciento para el helio.

d) Riesgos de explosión.

El polvo de torio o de hidruro suspendido en el aire, puede dar lugar a explosiones violentas. Algunos autores han estudiado las propiedades -

explosivas de estos polvos en cierto número de gases, determinando las temperaturas mínimas de ignición. Algunos datos son los siguientes: nubes de polvo metálico en aire, 270°C; capas de polvo de metal en aire, 280°C; en CO_2 , 450°C y en nitrógeno, 500°C; nubes de polvo de hidruro en aire, 260°C y en CO_2 , 740°C.

XIV PRODUCCION MUNDIAL

La fuente más importante del torio es la monacita. La monacita se ha venido recuperando como un subproducto de las arenas minerales de titanio y circonio en muchos países y como un subproducto del procesamiento del estaño en Malasia y Tailandia. Debido a que la monacita se procesa casi siempre por el contenido de las tierras raras, ésto ha originado un exceso de residuos que contienen torio.

La TABLA No. 14.1, enlista a los países más importantes que producen monacita :

TABLA No. 14.1 Producción y capacidad mundial de concentrados de monacita (toneladas métricas de óxido de torio, ThO₂)

	Producción 1984 ^e	Capacidad		
		1983	1984	1990 ¹
Norte América: Estados Unidos	W	18	20	119
Sud América : Brasil	177	78	78	78
Europa : URSS	ND	35	35	35
Africa : Zaire	4	11	11	11
Asia :				
China	ND	175	175	175
India	359	298	510	612
Malasia	30	88	88	88
Sri Lanka	25	11	11	11
Tailandia	11	10	10	10
Oceanía : Australia	1,072	700	700	700

TOTAL MUNDIAL ²	1,678	1,423	1,637	1,838

^e Estimado - W datos que no pueden ser publicados (no incluidos en el total)

¹ Predicción - ² Excluye a E.U.A. - ND No disponible.

Los productores principales de monacita son Australia, Brasil, China y la India. En Australia, varias compañías producen monacita como un subproducto de la explotación de los minerales de titanio y de circonio principalmente: Allied Eneabba Ltd., Associated Mineral Consolidated Ltd., Cable Sands Pty. Ltd., Consolidated Rutile Ltd., Rutile and Zircon Mines Ltd., y Westralian Sands Ltd.. Esencialmente toda la monacita producida en Australia se exporta.

La Comissao Nacional de Energía Nuclear (CNEN) se encarga de regular la producción de monacita y de torio en Brasil debido al potencial de torio como combustible nuclear. La monacita se produce en los Estados de Río de Janeiro y Espírito Santo. El torio se produce en una planta en São Paulo, en Brasil.

En la India, la monacita es procesada por la Indian Rare Earths Ltd., con la explotación en los Estados de Kerala y Tamil Nadu y una mina en Orissa, y Kerala Minerals and Metals Ltd., con una mina también en Kerala. Los compuestos de torio son producidos por la Indian Rare Earths en una planta de proceso en Alwaye, Kerala, para el Gobierno de la India, y no todo es para exportar.

Entre los productores extranjeros de compuestos, los mayores son Rhône-Poulenc, S.A., en Francia; Treibacher Chemische A.G., en Austria; Th. Goldschmidt, A.G., en la República Federal Alemana; Nippon Yttrium Co. Ltd., en Japón; y Rare Earth Products Ltd., en el Reino Unido.

La Magnesium Electron Ltd., en el Reino Unido es el productor principal del metal y aleaciones de torio.

Las capacidades de explotación de torio, se muestra en la TABLA No. 14.1, se espera un incremento significativo en los Estados Unidos y la India entre 1984 y 1990. La predicción de un incremento en los Estados Unidos, se basa en la mina nueva en Colorado para la producción de monacita como un subproducto de procesamiento del oro. En la India se espera un incremento en su producción como resultado de la construcción de una planta de beneficio en el Estado de Orissa.

XV DEMANDA

Dado que el torio es un subproducto del procesamiento de otros minerales, se ha excedido a la demanda por varios años. Como resultado de esto, en los Estados Unidos y el resto del mundo se tiene un sobrante. Además, - con el crecimiento en la demanda de algunas de las tierras raras (por ejemplo; el cerio) y la baja demanda del torio ha hecho mayor el problema de sobrante.

En los Estados Unidos, la demanda para el año 1983 fué de 47 toneladas de óxido de torio, como se indica en la tabla siguiente:

TABLA No. 15.1

DEMANDA DE E.U.A.*
(Toneladas métricas de óxido de torio, ThO₂)

	<u>1973</u>	<u>1978</u>	<u>1983</u>
Reactores nucleares	52	2	3
Lámparas	19	6	8
Aleaciones aeroespaciales	5	5	5
Refractarios	5	10	25
Electrodos	2	3	2
Otros	10	8	4
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
TOTAL	93	34	47

Los principales países exportadores de materiales crudos que contienen torio son: Australia, Brasil, la India y Malasia. Los Estados Unidos, - Francia, el Reino Unido, Alemania Occidental y otros países industrializados son los principales importadores de concentrados de torio y exportadores de compuestos de torio y del metal, para usos diversos.

* W.S. Kirk, Minerals Facts and Problems, Bureau of Mines, 1984.

El incremento en la demanda del torio, está directamente relacionado - con la penetración del torio como combustible en reactores nucleares en la industria generadora de electricidad en los Estados Unidos y en otros países industrializados. Se espera que la demanda del torio para usos no energéticos quizás no se incremente significativamente.

Sin embargo, con los grandes avances tecnológicos de los últimos años, se puede ver incrementada la demanda; el uso del torio para la producción - de capuchones puede aumentar asumiendo la escasez de gas natural y el menor uso de las lámparas de gas butano-propano, para el alumbrado al aire libre. Así como en los usos aeroespaciales y refractarios, en la electrónica, etc. en que las recientes investigaciones han aclarado la gran utilidad del - elemento torio y sus compuestos.

XVI FACTORES ECONOMICOS

En 1983, el precio de la monacita basado en el contenido de torio de 7 por ciento, se puede decir que osciló entre 5.78 Dls. US. y 6.29 Dls. US. por kilogramo de óxido de torio contenido.

El valor promedio de la monacita importada decreció significativamente durante 1984 a 377 Dls. US. por ton, 45 Dls US. por ton menos que el valor de 1983. A principios de 1984, el precio de la monacita de Australia (con un mínimo de 55 por ciento de óxidos de tierras raras, incluyendo el óxido de torio, l.a.b.), se incrementó de 420 Dls. A. a 460 Dls. A. (392 Dls. US. a 432 Dls. US., basado en el tipo de cambio de 1984 de 1.135 Dls A=1.00 - Dl. US ≈ 192.- M.N.) por tonelada.

La compañía Rhone-Poulenc, S.A., en Francia, produjo diversos compuestos a partir de monacita importada, principalmente de los Estados Unidos y del Reino Unido, cotizó productos de torio, por kilogramo, neto a 30 días, l.a.b. New Brunswick, NJ, o pago en el punto de entrega, efectivo al 1º de enero de 1984, como sigue: óxido de torio con 99 por ciento de pureza, - 34 Dls. US; 99.99 por ciento de pureza, 56 Dls US. El nitrato de torio purificado al 99.5 por ciento (grado capuchón) se cotizó a 11.25 Dls. US por kilogramo de óxido de torio equivalente.

CONCLUSIONES

De toda una época de "feliz" e irresponsable despandio de hidrocarburos, se ha comenzado a dirigir la mirada de la ciencia a las fuentes alternas de energía. Pero el énfasis se puso sobre todo en el átomo; la nucleoelectricidad, hecha realidad desde los años cincuenta, se ha pasado a convertir en la única posibilidad real a corto plazo para descargar de los hidrocarburos el peso que supone ser fuente del 70 por ciento de la energía - que mueve al mundo contemporáneo.

Se considera que en la década de los ochentas, la energía nuclear proporcionará alrededor del 20 por ciento de la energía eléctrica del mundo, - cifra que se verá notoriamente incrementada durante las dos o tres siguientes décadas. Lo anterior se basa en el hecho incontrastable de que el petróleo verá reducida su participación ante la irreversible escasez de yacimientos, además de que otras fuentes alternas aún no podrán ser explotadas económicamente o bien habrán agotado sus posibilidades (hidráulicas). Aunado al desarrollo nuclear está el torio como fuente potencial de energía nuclear.

Parece evidente que en este momento se encuentren ya reactores nucleares funcionando con tecnología moderna, económicamente competitivos. Sin embargo, el empleo del torio se justifica por el empleo eficaz de combustible nuclear a un costo inferior del que resulta de los reactores cargados - con uranio, lo que repercute en el bajo costo de energía producida. Además, posiblemente existan más reservas de torio que de uranio, a bajo costo.

En realidad el futuro en el uso del torio como combustible nuclear es incierto, sin embargo en aplicaciones no energéticas, se espera que por año el promedio de crecimiento sea del 2.6 por ciento entre 1983 y 2000, ya que con la obtención del torio puro y de compuestos de alta calidad, si bien no en gran número, se les han estado encontrando cada vez más aplicaciones.

En la actualidad, el torio no tiene usos en México y solo se utilizan

a nivel de laboratorio algunos compuestos químicos y a nivel industrial es posible que se utilice nitrato de torio para la fabricación de capuchones - de incandescencia de Auer para lámparas a gas.

Es por ello necesario investigar a fondo al torio en el aspecto industrial, lo que llevará consigo sin duda alguna grandes beneficios en el futuro de la humanidad.

APENDICE

TABLA No. A-1 Propiedades y estructura cristalina de algunos compuestos básicos del torio

Compuesto	Color	Punto de fusión, °C	Estructura Cristalina				Densidad g/cm ³	
			simetría	a ₀	b ₀	c ₀		
ThH ₂	Negro	—	Tetragonal	0.5735	—	0.4971	9.5	
Th ₄ H ₁₅	Negro	—	Cúbico	—	—	8.25	9.2	
ThO ₂	Blanco	3050	Cúbico	0.5597	—	—	9.87	
ThI ₂	Oro	—	Hexagonal	0.397	—	3.175	—	
ThI ₄	Amarillo	556	Monoclínico	1.3216	0.868	θ = 98.68°	0.766	6.00
ThF ₄	Blanco	10 68	Monoclínico	1.300	1.099	φ = 126.4°	0.860	6.20
ThCl ₄	Blanco	770	Tetragonal	0.8491	—	—	0.7483	4.60
ThBr ₄	Blanco	—	Tetragonal	0.8931	—	—	0.7963	5.77
ThN	Gris (casi negro)	2630	FCC (NaCl)	Constante	5.21 Å	—	—	11.5
ThC ₂ (%C=9.37) Peso.	—	2655	Monoclínico	0.6691	0.4231	=103° 50'	0.6744	8.65
ThC (%C=4.92) Peso.	—	2625	FCC	Constante	0.5346 nm	—	—	10.64
				Cristalina				

APENDICE

TABLA No. A-1 Propiedades y estructura cristalina de algunos compuestos básicos del torio

Compuesto	Color	Punto de Fusión, °C	Estructura Cristalina				Densidad g/cm ³	
			simetría	a ₀	b ₀	c ₀		
ThH ₂	Negro	—	Tetragonal	0.5735	—	0.4971	9.5	
Th ₄ H ₁₅	Negro	—	Cúbico	—	—	8.25	9.2	
ThO ₂	Blanco	3050	Cúbico	0.5597	—	—	9.87	
Th ₂	Oro	—	Hexagonal	0.397	—	3.175	—	
ThI ₄	Amarillo	556	Monoclínico	1.3216	0.868	a = 98.68°	0.766	6.00
ThF ₄	Blanco	10 68	Monoclínico	1.300	1.099	a = 126.4°	0.860	6.20
ThCl ₄	Blanco	770	tetragonal	0.8491	—	—	0.7483	4.60
ThBr ₄	Blanco	—	tetragonal	0.8931	—	—	0.7963	5.77
ThN	Gris. (casi negro)	2630	FCC (NaCl)	Constante	5.21 Å	—	—	11.5
ThC ₂ (%C-9.37) Peso.		2655	Monoclínico	0.6591	0.4231	=103° 50'	0.6744	8.65
ThC (%C-4.92) Peso.		2625	FCC	Constante	0.5346 nm	—	—	10.64
				Cristalina				

TABLA A-2 Propiedades de los metales actínidos

Elemento	Punto de fusión °C	Calor de vaporización, kJ/mol (kcal/mol)	Punto de ebullición °C	Estructura cristalina			Densidad g/cm ³ a °C				
				Fase	Rango de estabilidad °C	Simetría		Parámetro de red, nm			
								a ₀	b ₀	c ₀	
actinio	1323	293(70)		cc	R1-1400	FCC	0.5311			10.07,25	
torio	2028	564(130)	4788	cc	1400-1750	FCC	0.5086			11.724,25	
protactinio	1575			cc	R1-1170	BCC	0.411				
				cc	1170-1575	tetragonal	0.3929			0.3241	15.27,25
uranio	1132	446.4(106.7)	4134	cc	R1-668	ortorrómbico	0.2854	0.5869		0.4956	18.95,25
				cc	668-774	tetragonal	1.0759			0.5656	18.11,770
				cc	774-1132	BCC	0.3525				18.08,805
neptunio	637 ± 2	410(100)	3900	cc	R1-280 ± 5	ortorrómbico	0.4721	0.4880		0.6861	20.45,25
				cc	280 ± 5-577 ± 5	tetragonal	0.4888			0.3388	19.36,313
				cc	577 ± 5-637 ± 2	BCC	0.2518				18.06,600
plutonio	639.5	333.5(79.7)	3235	cc	R1-115	monoclinico	0.6183	0.4822	0 = 101.8°	1.0963	19.86,21
				cc	115-185	BC monoclinico	0.9284	1.0463	0 = 92.13°	0.7859	17.70,190
				cc	185-310	monoclinico	0.3159			1.0162	17.13,235
				cc	310-452	FCC	0.4637				15.92,370
				cc	452-480	tetragonal	0.3326			0.4463	16.01,460
				cc	480-639.5	BCC	0.3636				16.48,490
americio	995	230(55)	2607	cc	R1-1079	hexagonal	0.3468			1.1241	13.67,20
				cc	1079-1176	FCC	0.4895				13.65,20
curio	1340 ± 40	386(92.2)	3110	cc	1340	hexagonal	0.3498			1.1331	13.51,25
				cc		FCC	0.5033				12.86,25
berkelio	986 ± 25			cc		hexagonal	0.3416			1.1069	14.78,25
				cc	986	FCC	0.4997				13.25,25
californio	627			cc		hexagonal	0.339			1.101	15.1,25
				cc		FCC	0.494				13.7,25
einsteinio	860 ± 30			cc		FCC	0.575				8.70,25
				cc		FCC	0.575				

-- FCC -- Cúbico Centrado en las Caras

-- BCC -- Cúbico Centrado en el Cuerpo

Constantes Termoquímicas de Compuestos de Torio

TABLA A-3 CONSTANTE DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE TORIO

Substancia	Estado	$-\Delta H_{fo}^{\circ}$, kcal	Substancia	Estado	$-\Delta H_{fo}^{\circ}$, kcal
Th	cristal	0	ThI ₄	cristal	131.0
Th ⁺⁴	acuoso	183.0	Th(NO ₃) ₄	acuoso, 100	380.5
ThBr ₄	cristal	227.1	ThO ₂	cristal	292.0
ThC ₂	cristal	45.0	Th(OH) ₄	cristal*	421.5
ThCl ₄	cristal	285.0	Th ₂ S ₃	cristal	262.0
ThF ₄	cristal	477.0	Th(SO ₄) ₂	cristal	502.0
ThH ₄	cristal	43.0			

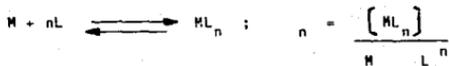
*soluble

TABLA A-4 PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD

Reacción	pKs	Ks
Th(OH) ₄ ⇌ Th ⁺⁴ + 4OH ⁻	14.4	4 × 10 ⁻⁴⁵
ThF ₄ ⇌ Th ⁺⁴ + 4F ⁻	28.3	5 × 10 ⁻²⁹
Th(IO ₃) ₄ ⇌ Th ⁺⁴ + 4IO ₃ ⁻	19.8	1.35 × 10 ⁻²⁰
Th(HPO ₄) ₂ ⇌ Th ⁺⁴ + 2HPO ₄ ⁻²	20.0	1 × 10 ⁻²⁰
ThF ₄ · H ₂ O + 2H ⁺ ⇌ ThF ₂ ⁺⁴ + 2HF	7.23	5.9 × 10 ⁻⁸

TABLA A-5 Constantes de formación de complejos

En los complejos no se incluye la reacción, sino que se indica únicamente el ión metálico y el ligando.



Ejemplo: $Th^{+4}/IO_3^- ; \log \beta_3 = 7.2; 10^{7.2} = \frac{Th(IO_3)_3^{+1}}{Th^{+4} IO_3^{-3}}$

log	(β_1)	(β_2)	(β_3)	(β_4)
Th^{+4}/F^-	7.8	13.8	18.8	22.0
Th^{+4}/HF^-	4.69	7.49	8.97	
Th^{+4}/IO_3^-	2.9	4.8	7.2	
$Th^{+4}/H_2PO_4^-$	4.2	7.5		
Th^{+4}/SO_4^{-2}	3.2	5.5		
Th^{+4}/SCN^-	1.1	1.8		
Th^{+4}/Y^{-4}	23.2			
Th^{+4}/NO_3^-	1.55	0.15		

TABLA A-6 Solubilidad de algunos compuestos de torio

SOLUBILIDAD DEL ThO_2 A 25°C		
Disolvente	Normalidad	Solubilidad del ThO_2 , g/l
H_2O	—	< 0.00002
H_2SO_4	1	0.002
HNO_3	1	0.0006
HCl	1	0.0005
NaOH	1	< 0.00005
Na_2CO_3	1	< 0.00003
K_2CO_3	1	< 0.00002
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	0.8	0.0003

SOLUBILIDAD DEL $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ EN SOLUCIONES DE SULFATO DE AMONIO A 25°C

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, g/100 g de solución	$\text{Th}(\text{CO}_3)_2$, g/100 g de solución
0	1.85
3.3	3.50
13.2	7.83
26.4	16.24

SOLUBILIDAD DEL $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ EN HCl A 25°C

Concentración de HCl, %	Contenido del ThO_2 , g/100 g de solución
24.8	0.100
37.0	3.450
37.6	3.492

SOLUBILIDAD DEL $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ EN H_2SO_4 A 25°C

Concentración de H_2SO_4 , N	Contenido del ThO_2 , g/1000 g de solución
1	0.0258
2	0.039
2.9	0.045
4.32	0.11
6.175	0.1513
6.685	0.1794
8.45	0.2473

**SOLUBILIDAD DEL $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
EN OXÁLICO A 25°C**

Concentración del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Contenido del ThO_2 , g/1000 g de solución
1 N	0.0015
Solución saturada con ácido oxálico y oxalato de torio	0.0029-0.0030

**SOLUBILIDAD DEL OXALATO DE
TORIO EN OXALATO DE AMONIO**

Concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, N	Contenido del ThO_2 , g/100 ml de solución
0.01	0.004
0.1	0.22
0.5	1.76
Solución saturada	14.83

SOLUBILIDAD DEL IODATO DE TORIO

Disolvente	Concentración del disolvente	Temperatura, °C	Solubilidad del $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	
			mg/l	mol/l
H_2O	—	0	138	
H_2O	—	25	203.1	$2.17 \cdot 10^{-4}$
H_2O	—	100	660	
KIO_3	0.01 M		$7.83 \cdot 10^{-6}$	
Alcohol	95 %	insoluble	Insoluble	
Eter.	95 %		Insoluble	

NOTA: El producto de solubilidad del iodato de torio $[\text{Th}^{4+}] [\text{IO}_3^-]^4 = K_s = 1.35 \cdot 10^{-20}$

SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE TORIO EN HCl A 30°C

Compuesto	HCl, %	Solubilidad, g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en 100 g de solución	Compuesto	HCl, %	Solubilidad, g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en 100 g de solución
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4.55	3.541	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	18.33	2.199
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	12.14	2.811	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20	2.110
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	15.71	2.360	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.9	1.277

SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE TORIO EN HNO_3 A 30°C

Compuesto	HNO_3 , %	Solubilidad, g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en 100 g de solución	Compuesto	HNO_3 , %	Solubilidad, g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en 100 g de solución
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5.17	3.68	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	28.51	3.88
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	16.68	4.84	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33.17	3.34
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	21.99	4.47	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38.82	2.51

SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE TORIO EN H_2SO_4 A 25°C

Compuesto	Concentración de H_2SO_4 , N	Solubilidad, g de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en 100 g de solución como óxido	como sulfato anhidro
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.1	1.14	1.831
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.16	0.9265	1.488
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.32	0.545	0.8751
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6.68	0.2685	0.4312
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9.68	0.0651	0.1045
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	10.89	0.0396	0.0636
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15.15	0.0192	0.0308

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- American Society for Testing and Materials, Standard methods for chemical - analysis of magnesium alloys.- Annual Book of ASTM Standards Designation: E 35-63, 129-146 (1980).
- Ausley, A.C., y R.M. Lind, The extraction of thorium from monazite.- Extraction and Refining of the Rare Metals, Stephen Austin and Sons, Ltd, - 351-372 (1957).
- Barghusen, J.J. y M.L. Smutz.- Industrial and Engineering Chemistry, 50, - No. 12, 1754-1756 (1958).
- Barnes, I.L., Determination of lead, uranium, thorium, and tantalum in silicates glass standard materials by isotopic dilution mass spectrometric.- Analytical Chemistry, 45, No. 6, 880-885 (1973).
- Brauer, G.R., Química Inorgánica Preparativa, Reverté, S.A., Barcelona, -- 1958.
- Cotton, F.A., Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley, Nueva York, 1980, - Traduc. Rubén Levitus, Editorial Limusa, S.A., 1975.
- Cuthbert, F.L., Thorium Production Technology, Addison-Wesley Publishing - Company, Inc., Mass., 1958.
- Dana, E.S., Manual of Mineralogy, John Wiley, Nueva York, 1963, Traduc. -- Alberto Berumen, Compañía Editorial Continental, S.A., 1979.
- Grainger, L.B., Uranium and Thorium, George Newnes Ltd, Inglaterra, 1958.
- Griffiths, J.R., Rare - Earths - attracting increasing attention.- Industrial Minerals, 19-37 (1984).
- Habashi, F.A., Principles of Extractive Metallurgy, Vol 2, Gordon and -- Breach, 1970.
- Hampel, A.C., Rare Metals Handbook, Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 429-454 (1954).
- Hedrick, B.J., Thorium.- Minerals Facts and Problems, Bureau of Mines, boletín 675, 1985.

- Hillebrand, F.C., Applied Inorganic Analysis, John Wiley, Nueva York, reimpresso 1975.
- Huh, A.E., Determination of concentration of thorium in sea water by neutron activation analysis.- Analytical Chemistry, 57, 2138-2142 (1985).
- James, G.W. y L.R. Hathway, Exploration for uranium ore deposits.- International Atomic Energy Agency, 330-331, Viena (1976).
- Jander, G.A., Química Inorgánica General, Grijalvo, S.A., España, 1968.
- Jeffery, P.G., Chemical Methods of Rock Analysis, Pergamon Press, Inglaterra, 1970.
- Joshi, S.R., Determination of thorium-228, thorium-230, and thorium-232 in sediments by anion exchange and nuclear spectrometry.- Analytical Chemistry, 57, 1023-1026 (1965).
- Kelly, D.F., Technological and Economic Problems of Rare Earth Metals and Thorium Resources, Bureau of Mines, Inf. Circular 8124, 1962.
- Kraus, H.R., Mineralogy, 5a. ed., Mc Graw Hill, Nueva York, 1959.
- Langade, A.D., Solvents extraction of scandium (III), thorium (IV) and lanthanum, zirconium, iron and other elements.- Analytical Chemistry, 52, 2031-2033 (1980).
- Ley Koo A.M., Informe de Análisis por Activación, ININ, 1984.
- López, R.M. y P.F. Martínez, Materiales Nucleares, Aguilar, S.A., Madrid, 1968.
- Nininger, R.D., Minerals for Atomic Energy. A guide to exploitation for uranium, thorium and beryllium, Van Nostrand Company Inc., 1956.
- Orf, M.G., Preparation and applications cromatografics of the amide resin.- Analytical Chemistry, 50, No. 9, 1328-1330 (1978).
- Othmer, Kirk, Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley, N.Y., 1978.
- Remy, H.A., Treatise on Inorganic Chemistry, Vol II, Elsevier, N.Y., 1956
- Roelands, I.R., Determination of thorium in materials geologics by x-ray fluorescence spectrometric after of the extraction by anion exchange.- Analytical Chemistry, 55, 1637-1639 (1983).
- Schoeller, W.R. y A.R. Powell, Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, Hafner Publishing Company, N.Y., 1955.

- Scott's, W.W., Standard Methods of Chemical Analysis, 6a. ed., Van Nostrand, Nueva York, 1962.
- Spencer, S.S., Industrial Minerals and Rocks, 4ed., Stanley J. Lefond, 851-859,(1975).
- Still, W.C., Determination of isotopes of thorium and uranium in minerals - and ball mills by alpha spectrometry.- Analytical Chemistry, **49**, No. 4, 618-621,(1977).
- Treadwell, F.P. y W.T. Hall, Determination of the thorium in the monazite - sands with tiosulfate of sodium.- Analytical Chemistry Vol II, John Wiley, N.Y., 1942.
- Ulmann, Fritz, Enciclopedia Química Industrial, sec. IV, tomos lII y VI, - Gustavo Gili Editor, Barcelona, 1932.
- Weast, C.R., Handbook of Chemistry and Physics, 60 ed., CRC Press Inc., -- Ohio, 1980.
- Zabre, R.H., El Torio en México, Tecnología LANFI, 1979.
- Zelikman, K. y A. Samsonov, Metallurgy of Rare Metals, Wiener Binger Ltd, Jerusalem, 1966.