



**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO, NIÓBIO E TÂN-
TALO EM ALGUNS MINÉRIOS URANÍFEROS DE ARAXÁ**

ALCIDIO ABRÃO e LAURA T. ATALLA

Publicação IEA — N.º 53

Agosto — 1962



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO, NIÓBIO E TÂNTALO EM ALGUNS MINÉ-
RIOS URANÍFEROS DE ARAXÁ*

Alcídio Abrão e Laura T. Atalla

Divisão de Radioquímica - Instituto de Energia Atômica -

São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 53

agosto-1962

*Apresentado na XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o
Progresso da Ciência - Curitiba - Paraná - 1962.-

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Almirante Octacílio Cunha

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antônio Barros de Ulhôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Diretor: Prof. Luiz Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Prof. Ivo Wolff	}	pelo C.N.Pq.
" Rui Ribeiro Franco		
Prof. Francisco J.H. Maffei	}	pela U.S.P.
" José Moura Gonçalves		

Divisões Científicas:

Física Nuclear - Chefe: Prof. M.D. de Souza Santos
Física de Reatores - Chefe: Prof. P. Saraiva de Toledo
Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima
Radiobiologia - Chefe: Prof. R. R. Pieroni
Engenharia Nuclear - Chefe: Prof. L. C. Prado
Metalurgia Nuclear - Chefe: Prof. T.D. de Souza Santos
Engenharia Química - Chefe: Prof. P. Krumholz.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO, NIÓBIO E TÂNTALO EM ALGUNS MINÉRIOS URANÍFEROS DE ARAXÁ

Alcídio Abrão e Laura T. Atalla.

Resumo.

Alguns minerais da Região de Araxá, em Minas Gerais, apresentam interesse para a sua exploração em virtude da presença de um conjunto de elementos de valor econômico. Assim é que esses minerais contêm fósforo em porcentagem que possibilita a sua exploração industrial para fertilizantes; contêm nióbio e tântalo, que poderão ser aproveitados, especialmente o nióbio para a fabricação de aços especiais e ligas de alta resistência ao calor; urânio e tório que, embora em baixas porcentagens, poderão ser concentrados, dada a avançada tecnologia moderna destes elementos, possibilitando processar economicamente minério de baixo teor. As amostras estudadas neste trabalho podem ser consideradas como misturas de pirocloros com fosforitas e apatitas; elas apresentam, ao lado do titânio, nióbio, tântalo, fósforo e cálcio, pequenas quantidades de ferro, manganês, urânio, terras raras (cério) e tório. Foram determinados os elementos de maior interesse: urânio, tório, nióbio, tântalo, titânio e fósforo. Estudos preliminares mostraram que um ataque oxidante do minério com ácido perclórico-nítrico solubiliza todo o urânio, apresentando vantagem sobre um ataque com água régia ou fusões. O urânio foi extraído com fosfato de tributíla (TBP) diluído em tetracloreto de carbono e foi determinado polarograficamente. Foram feitas experiências de solubilização do minério com mistura de ácidos perclórico-nítrico fluorídrico e posterior estudo de extração do urânio com TBP diretamente na mistura, diminuindo-se a interferência do ácido fluorídrico por adição controlada de nitrato de alumínio. Nióbio e tântalo foram primeiramente determinados em conjunto, usando-se a precipitação com ácido tânico segundo o método clássico de Schoeller (9), fazendo-se correções para o titânio após a determinação deste elemento nos óxidos de nióbio e tântalo. O método de Schoeller aplicado a este minério, deu resultados muito elevados para Nb+Ta, quando comparados com os resultados de Ta determinados por radioativação e com Nb determinado pelo método polarográfico. Sendo baixo o teor de nióbio e tântalo, foram feitas análises por radioativação; os óxidos obtidos pela calcinação do precipitado com tântano, foram irradiados no Reator IEAR-1, de São Paulo. O tântalo foi determinado, comparando-se a área do seu pico fotoelétrico (Ta-182, 111 dias de meia vida, energias gama de 0,06 e 1,22 Mev)

com a área de um padrão de tântalo irradiado em mesma geometria, usando-se um espectrômetro de raios gama de um canal. Nióbio foi determinado polarograficamente pela onda de redução catódica do complexo com EDTA a pH 2-3, após fusão dos óxidos com KOH em vidro Pyrex em lugar de cadinho de ouro recomendado por Brindley (12), obtendo-se bons resultados, sem perda de nióbio.

Tório foi determinado espectrofotometricamente com toron, tendo sido coprecipitado com o cálcio do próprio minério com ácido oxálico, coletado em seguida com hidróxido de ferro, depois novamente coprecipitado com oxalato de lantânio e separado deste por extração com óxido de mesetila na presença de ácido nítrico - nitrato de alumínio. Todas as fases do processamento analítico foram controladas por meio de Th-234, dando uma recuperação final de Th da ordem de 95% (desde a dissolução do minério até as leituras espectrofotométricas).

Incluem-se, neste trabalho, tabelas dando resultados dos vários elementos analisados em diversas frações provenientes de um trabalho de flotação do minério; nestas frações, foram encontrados U_3O_8 variando de 0,01 a 0,04% $(Ta+Nb)_2O_5$ variando de 0,01 a 0,5%, Ta_2O_5 de 0,003 a 0,07% e Nb_2O_5 de 0,01 a 0,4%, ThO_2 de 0,02 a 0,1% e P de 2,1 a 13,8%.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO, NIÓBIO E TÂNTALO EM ALGUNS MINÉRIOS URANÍFEROS DE ARAXÁ .

Alcídio Abrão e Laura T. Atalla - Divisão de Radioquímica - IEA.

Summary

Some ores from the Araxá area, Minas Gerais, Brazil, present economic interest by the fact that they contain a group of chemical elements allowing their exploitation. For instance they contain phosphorus in a percentage that enables their industrial exploitation for fertilizers manufacture; they contain also niobium and tantalum that could be recovered, the niobium mainly for the fabrication of special steels and alloys of high temperature resistance; uranium and thorium, as well, although in low percentage, could be recovered counting on modern concentration technology, allowing low grade ores to be processed economically. The samples analysed in this paper could be considered as mixtures of pyrochlores, phosphorite and apatite; they contain titanium, niobium, tantalum, phosphorus and calcium, with small quantities of iron, manganese, uranium, rare earths (cerium) and thorium. Analyses were made for the elements of greater importance: uranium, thorium, niobium, tantalum, titanium and phosphorus. Previous experiments had shown that a digestion with perchloric-nitric acid mixture, solubilizing the total uranium, was advantageous over aqua regia digestion or fusions. Uranium was extracted with tributylphosphate (TBP), diluted with carbon tetrachloride, and determined by polarographic technique. Some experiments were performed on solubilization of the ores with a perchloric-nitric - hydrofluoric acid mixtures and subsequent extraction of uranium with TBP, the interference of hydrofluoric acid being minimized by controlled addition of aluminum nitrate. Niobium and tantalum were first determined together by the classical tannic acid procedure of Schoeller (9) applying some corrections for titanium after its determination in the total oxides (Nb-Ta-Ti). The Schoeller procedure applied to those ores gave high results for Nb+Ta when compared with the tantalum results obtained by neutron radioactivation analysis and the niobium results from polarography. For the radioactivation analysis the oxides obtained by burning the tannic acid precipitate were submitted to the neutron flux of the

São Paulo IEA-R1 Reactor. Tantalum was determined by comparing the area of its photoelectric peak (Ta-182, half-life 111 days, gamma energy of 0.06 and 1.22 Mev) with that of a tantalum standard irradiated simultaneously in the same geometry, using a single - channel gamma spectrometer.

Niobium was determined by the polarographic technique using the cathodic reduction wave of the EDTA-Nb complex at pH 2-3, after fusion of the oxides with KOH in a Pyrex glass tube instead of the gold crucible advised by Brindley (12), with good results and without loss of niobium.

Thorium was measured spectrophotometrically with thoron; it was coprecipitated with the calcium existing in the sample with oxalic acid, was then collected with iron hydroxide, followed by a coprecipitation with lanthanum oxalate, and finally separated from lanthanum by solvent extraction with mesityl oxide in the presence of nitric acid and aluminium nitrate. The whole analytical procedure was controlled by using Th-234 tracer, the final recovery of Th being about 95% (from solubilized ore until spectrophotometric readings).

The paper include seven tables with the results of various elements analysed in eight different flotation fractions of the ores in which were found U_3O_8 varying from 0.01 to 0.04% (Ta+Nb) $_2O_5$ from 0.01 to 0.5%, Ta_2O_5 from 0.003 to 0.07%, Nb_2O_5 from 0.01 to 0.4%, ThO_2 from 0.02 to 0.1% and P from 2.1 to 13.8%.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO, NIÓBIO E TÂNTALO EM ALGUNS MINÉ- RIOS URANÍFEROS DE ARAXÁ*

Alcídio Abrão e Laura T. Atalla.

Alguns minerais da Região de Araxá, no Estado de Minas Gerais, Brasil, apresentam interesse econômico porque contém fósforo em porcentagem que possibilita a exploração industrial, que já está sendo feita através da produção de superfosfatos para fertilizantes, ao lado de nióbio e tântalo, que poderão ser aproveitados, especialmente o nióbio que tem o seu futuro assegurado na fabricação de aços especiais e ligas de alta resistência ao calor, de interesse à tecnologia de aviões supersônicos e foguetes teleguiados; o tântalo e algumas de suas ligas estão sendo empregados para fabricação de cápsulas para conter plutônio líquido nos reatores nucleares (14); urânio e tório que, embora em baixas porcentagens, poderão ser concentrados, dada a avançada tecnologia moderna desses elementos, possibilitando processar com economia, minerais de baixo teor.

Mineral e sua composição.

O pirocloro ou minerais do grupo dos pirocloros, são constituídos por niobatos e tantalatos, sais oxigenados dos ácidos metatântálico e metanióbico. Os pirocloros contêm ainda, considerável quantidade de titânio, elementos do grupo das terras raras, cálcio, silício, podendo conter pequenas quantidades de urânio e tório. O fluor é também encontrado nos pirocloros, como também ferro e manganês; alguns tipos de pirocloros podem conter chumbo e outros podem conter bismuto e antimônio (1).

* Apresentado na XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - Curitiba - Paraná - 1962.

2.

As amostras estudadas neste trabalho, de procedência da região de Araxá, poderiam ser consideradas como misturas de pirocloros com fosforitas e apatitas (2). Estas amostras apresentam, ao lado do titânio, nióbio, tântalo, fósforo, cálcio, bário e sulfato (barita), pequenas quantidades de ferro, manganês, urânio, terras raras (predominando o cério) e tório.

Foram determinados neste trabalho os elementos de maior interesse: urânio, tório, nióbio, tântalo, titânio e fósforo, em oito diferentes amostras de minérios, provenientes da mesma região, mas que passaram por operação de flotação e concentração -- trabalhos de mineração realizados por outro grupo de pesquisadores -- e de interesse da C.N.E.N. (3).

Solubilização do mineral.

Os pirocloros apresentam-se como minerais de difícil solubilização. Para a "abertura" completa eles requerem, via de regra, uma fusão ou uma combinação de tratamento ácido e fusão do resíduo. No caso de pirocloros, as fusões mais aplicadas são: fusão alcalina com KOH e fusão ácida com KHSO_4 . No tratamento ácido, geralmente, usa-se ácido fluorídrico ou misturas de ácido fluorídrico com outros ácidos minerais.

1. Determinação de Urânio.

Foi feito um exame da radioatividade das amostras, determinando-se a contagem total das energias gama por meio de um cintilômetro de cristal de NaI-Tl ativado, tipo poço. As amostras, de 1 grama cada, colocadas em tubos de poliestireno, foram contadas durante dez minutos. Este exame já revelou a indicação de baixo teor de urânio, tório ou a soma dos dois elementos, conforme se verifica pelos dados da Tabela 1.

Assim, para a determinação química do urânio já se sabia de antemão, pelo controle da radioatividade natural das amostras, que era necessário o tratamento de massa variando de 5 a 10 gramas do minério, quantidades já elevadas para as fusões analíticas.

Em relação ao urânio, estudos preliminares revelaram que um ataque ácido oxidante extraía praticamente a totalidade da radioatividade, restando um mínimo de radioatividade residual no minério não alterado, a exemplo do que ocorre com um outro minério de urânio já estudado em nossos laboratórios (4). Dêste modo, preferiu-se fazer um ataque ácido oxidante de massas maiores do minério, evitando-se as fusões, tendo sido o resíduo analisado posteriormente.

1.a - Digestão ácida do minério.

O ataque ácido do minério deveria ser oxidante para se ter o urânio no estado máximo de valência (U-VI, UO_2^{++}) e por outro lado, êste ataque estaria condicionado à posterior separação do urânio dos outros elementos constituintes do minério. Dos oxidantes poderiam ser usados água régia, ácido perclórico e sulfúrico concentrados ou misturas perclórico-nítrico, sulfúrico-nítrico, sulfúrico-perclórico.

Escolhendo-se o método de extração com carbonatos alcalinos para a posterior separação do urânio, complexando-o na forma do anion uranil-carbonato, qualquer dos oxidantes citados poderia ser usado. Mas, preferindo-se um método de extração por solventes, os ácidos clorídrico e sulfúrico podem apresentar inconvenientes. É sabido que os métodos de extração por solventes exploram a alta solubilidade do nitrato de uranila em certos solventes orgânicos, e a presença de outros anions como cloretos, sulfatos e fosfatos, interferem. O ácido clorídrico possibilita a extração de outros

4.

elementos junto com o urânio, entre eles, o ferro; os ácidos fosfórico e sulfúrico, diminuem a extração do urânio.

Levando-se em conta estes fatores, tentou-se um ataque ácido perclórico-nítrico e posterior extração do nitrato de uranila com fosfato de tributílica (TBP), tendo sido feitas experiências comparativas com ataques com água régia, eliminação do ácido clorídrico e transformação em nitrato por sucessivas evaporações com ácido nítrico e extração final com TBP; ataque só com HNO_3 ; fusões com Na_2CO_3 e posterior dissolução com HNO_3 . As experiências comprovaram que o ataque nítrico-perclórico é melhor do que o ataque com água régia para o caso do urânio, pois evita-se a eliminação de cloretos, que é demorada.

Uma série de experiências foi feita usando-se as dissoluções provenientes do ataque do minério com mistura ácido perclórico-nítrico-fluorídrico e extraíndo-se o urânio diretamente com TBP, na presença de ácido fluorídrico; para eliminar a interferência do íon fluoreto, adicionou-se suficiente nitrato de alumínio. Trabalhando-se em paralelo, foram feitos controles da extração do urânio, adicionando-se quantidades conhecidas de urânio à solução e determinando-se a porcentagem de recuperação. Conseguiu-se recuperação de 100% nos minérios, com a vantagem de se ter o minério praticamente solubilizado; com o ataque assim descrito, fica um pequeno resíduo branco, de fluoretos e sulfato de bário, porém menor que no caso do ataque ácido perclórico-nítrico.

Este ataque do minério com ácido fluorídrico e perclórico com subsequente extração do urânio com TBP, na presença de ácido fluorídrico-nitrato de alumínio, apresentou resultados que confirmam ser também todo urânio solubilizado no caso do ataque ácido perclórico-nítrico.

Embora o ataque do minério na presença de ácido fluorídrico o solubilize melhor e mais rapidamente e a extração com TBP na presença de nitrato de alumínio permita uma recuperação total do urânio na presença de ácido fluorídrico, optou-se pelo ataque do minério com ácido perclórico-nítrico, evitando-se cuidados especiais que o ácido fluorídrico requer.

1.b - Tratamento do resíduo.

O ataque ácido do minério deixa sempre um resíduo contendo principalmente sulfato de bário e sílica. Assim, este resíduo deve ser examinado quanto ao seu possível conteúdo de urânio.

Os resíduos provenientes do ataque ácido, quer de água régia, quer da mistura com ácido perclórico-nítrico, foram primeiramente tratados com mistura ácido sulfúrico-fluorídrico, aquecidos depois até despreendimento de vapores de SO_3 . Após resfriamento, juntou-se água gelada e água oxigenada, solubilizando-se praticamente todo o resíduo. A esta solução adicionou-se carbonato de sódio em excesso. O extrato de carbonato, após centrifugação, foi reacidulado e fervido até eliminação completa de gás carbônico. Em seguida, foram adicionados 5 miligramas de alumínio (nitrato) e precipitados com hidróxido de amônio. O precipitado, após filtração, foi redissolvido com ácido sulfúrico, juntando-se alguns cristais de sulfato de hidroxil-amina, aquecido para reduzir possível ferro e, em seguida, examinado polarograficamente.

As experiências demonstraram que o resíduo do ataque ácido perclórico-nítrico, não mais continha urânio. Foi feita comprovação juntando-se urânio ao resíduo e aplicando-se o tratamento acima descrito. Todo o urânio adicionado foi recuperado.

6.

1.c - Separação do urânio: extração por solventes.

A solução contendo urânio, proveniente do ataque com água régia, após eliminação do ácido clorídrico por sucessivas e vaporizações com ácido nítrico, ou provenientes do ataque perclórico nítrico, foi ajustada para a extração de urânio.

Havendo nesta solução fosfatos e possível presença de fluoreto, adicionou-se nitrato de alumínio suficiente para complexar esses anions. Juntou-se ácido nítrico para se ter uma acidez livre de, aproximadamente, 1 a 2M.

O urânio foi extraído com TBP 20% em CCl_4 . Escolheu-se esta mistura por ser mais densa que a solução e facilitar a extração, e por ser o CCl_4 um dos diluentes do TBP que apresentam um dos maiores coeficientes de distribuição para o urânio (5). O urânio foi depois re-extraído da fase orgânica por sucessivas adições de água quente e solução diluída de carbonato de sódio: essas soluções foram reunidas, aciduladas com ácido sulfúrico, concentradas por evaporação e o urânio foi determinado polarograficamente(6) e para o cálculo da concentração de urânio, usou-se o método da adição de padrão interno (7). A tabela dois apresenta resultados das análises de urânio nas várias frações de flotação.

1.d - Ataque do minério, extração e determinação do urânio.
Técnica Operatória.

Transferir 5 a 10 gramas do minério, adicionar 20ml de ácido perclórico 60% e 20ml de ácido nítrico concentrado, lavar as bordas do copo com 10 a 20 ml de água, cobrir o copo com vidro de relógio e fazer a digestão em chapa quente durante 15 minutos, agitando ocasionalmente. Esfriar. Decantar e passar o sobrenadante para outro copo, repetindo o ataque com o resíduo. Filtrar

ou centrifugar, lavar o resíduo com ácido nítrico diluído, reunindo as soluções e águas de lavagem. Transferir a solução para um funil de separação de 250ml, adicionar 1g de nitrato de alumínio por grama de minério e suficiente ácido nítrico para ajustar a acidez livre entre 1 e 2M. Extrair com 4 frações de 10ml de TBP 20% com CCl_4 , agitando durante 1 minuto, e após a última, fazer uma extração com 10ml de tetracloreto de carbono, reunindo as cinco extrações. Desprezar a fase aquosa. Voltar a fase orgânica para o balão de separação e lavar com duas porções de 15 ml de ácido nítrico 1+1, desprezando a fase aquosa.

O urânio é removido da fase orgânica agitando-se com três porções de 25ml de água quente e mais três porções de 15ml de solução 2% de carbonato de sódio, no final, controlando por adição de duas gotas de alaranjado de metila diretamente no funil de separação; a fase aquosa deve ser levemente alcalina, caso contrário, continuar a lavagem com solução diluída de carbonato de sódio. Cada extração deve ser agitada durante 1 minuto. As fases aquosas são reunidas e evaporadas até, aproximadamente, 15ml, transferidas para um frasco de Kjeldahl, adicionar 5ml de H_2SO_4 1+1 e calcinar até despreendimento de SO_3 . Esfriar, diluir com água até 15ml, ferver novamente. Adicionar alguns cristais de sulfato de hidroxilamina e aquecer durante 1 minuto. Transferir para um balão volumétrico de 25ml e completar o volume, devendo ser a acidez controlada para se ter 0,5 a 1.0N em H_2SO_4 . O urânio é determinado fazendo-se o polarograma após a adição de 1 gota de alaranjado de metila.

Resultados.

A tabela 2 apresenta os resultados das porcentagens de urânio nas diversas frações do minério analisado.

8.

2. Determinação de Fósforo.

2.a - Solubilização do minério.

Digerir 2 gramas do minério com 25ml de ácido nítrico concentrado, em banho-maria, durante uma hora; após este ataque, adicionar 25ml de água e filtrar através de papel médio. Lavar o resíduo com 10ml de ácido nítrico 1+1 e depois com um pouco de água. Guardar esse filtrado.

Calcinar o resíduo e depois fundi-lo com 20 gramas de mistura de carbonato de sódio-potássio. Esfriar, lixiviar a massa fundida com água quente e filtrar. Acidular o filtrado com ácido nítrico, ferver para eliminar gás carbônico e reunir ao filtrado da operação anterior, completando o volume para 250 ml, num balão volumétrico: solução A.

O precipitado de carbonato é tratado com ácido nítrico 1+1, a quente, e filtrado diretamente para um balão volumétrico de 100, completando-se o volume: solução B. Este tratamento deixa um pequeno resíduo; secá-lo, queimar o papel e fundi-lo com 5-10g de $KHSO_4$ e lixiviar a massa fundida com 25ml de ácido sulfúrico 5% ; repetir este tratamento até solubilização completa do resíduo, colocando em balão volumétrico: solução C.

2.b - Determinação de fósforo.

O fósforo será determinado nas soluções A e B. Constatou-se que na solução C não há fósforo. De acordo com o conteúdo de fósforo, usar alíquotas das soluções A e B de 10 a 50ml, precipitar com solução de molibdato de amônio, dissolver com hidróxido de sódio e titular com ácido sulfúrico, segundo a técnica usual (8). Para isso, diluir a alíquota aproximadamente a 50 ml e precipitar o fosfomolibdato de amônio a 40°C, deixar o precipitado decantar durante uma noite. Filtrar e lavar com ácido nítrico 2% e depois com nitrato de potássio 1% até não dar mais reação ácida nas lavagens. Dissolver o precipitado com 25ml de NaOH 0,5N e titular o excesso de soda com H_2SO_4 0,5N.

2.c - Resultados.

A Tabela 2 dá a porcentagem de fósforo (como P) nas diversas frações do minério.

3. Determinação de Nióbio e Tântalo.

Para a determinação das chamadas terras ácidas (nióbio e tântalo), foi feita a precipitação com ácido tânico numa solução proveniente do ataque ácido clorídrico do minério, calcinação do precipitado e eliminação do titânio coprecipitado, segunda precipitação com ácido tânico e pesagem dos óxidos obtidos por nova calcinação do precipitado com ácido tânico, seguindo a técnica de Schoeller (9).

3.a - Determinação de titânio na mistura de óxidos de nióbio e tântalo.

Foi necessária a determinação de titânio nos óxidos das terras ácidas, uma vez que êle é coprecipitado com nióbio e tântalo na precipitação com tanino. Essa determinação foi feita colorimetricamente, com ácido sulfúrico e água oxigenada (10).

3.b - Técnica operatória.

Transferir para um copo de 100ml 0,5 a 4,0 gramas do minério e adicionar 5ml de HCl conc. para cada grama de minério, digerir em banho-maria e evaporar até secura. Umedecer o copo com gotas de ácido clorídrico e adicionar 50ml de água contendo 0,5 a 2,0 gramas de cloreto de hidroxilamina para reduzir o ferro e levar à fervura durante alguns minutos. Precipitar adicionando 0,5g de tanino dissolvido em 20ml de água, agitar bem e deixar em repouso durante a noite. Filtrar em papel médio e lavar o precipitado com cloreto de amônio 2%, levemente ácido (1 ml de HCl 1+1 em 500 ml de solução): Precipitado 1 e Filtrado 1. Desprezar o filtrado 1. Calcinar o precipitado (contendo minério não atacado) em cadinho de platina e fluorizar com 5-10ml de HF conc. e 1 ml de

10.

H_2SO_4 1+1 até fumos brancos. Em seguida, fundir com 3-5g de $KHSO_4$ e lixiviar com 100ml de H_2SO_4 4% contendo 2g de tanino. Ferver a solução e deixar em repouso durante a noite.

Filtrar novamente em papel médio, lavar com H_2SO_4 2% e calcinar como antes. Precipitado 2 e Filtrado 2. Desprezar o filtrado 2. Fundir o produto calcinado com 3-5g $KHSO_4$, dissolver a massa fundida em 30ml de solução saturada de oxalato de amônio e filtrar em papel Whatman 42. Se o resíduo insolúvel (principalmente sulfato de bário), fôr grande, repetir o tratamento, isto é, filtrá-lo, calciná-lo e fundí-lo novamente com $KHSO_4$ e tratar a massa fundida com solução saturada de oxalato de amônio. Ferver, filtrar e lavar com água quente e desprezar o resíduo (Resíduo 1). Combinar as duas soluções de oxalato de amônio, ajustar a acidez com NH_4OH diluído e HCl 1+1, usando vermelho de metila como indicador interno, de maneira a ter duas gotas de ácido em excesso para cada 100ml de solução. (pH da solução deve ser aprox. 4,2). Para êsse mesmo volume de solução, adicionar 5g de NH_4Cl e, em seguida, 2g de tanino dissolvido em água, precipitando a quente, com agitação e deixar em repouso durante a noite. Filtrar o precipitado em papel Whatman 40, lavar com solução de NH_4Cl a 5%. Sendo muito volumoso o precipitado, voltar para o copo de precipitação, adicionar solução de cloreto de amônio a 5% e novamente filtrar, para possibilitar uma lavagem melhor: Filtrado 3 (desprezar). Calcinar o precipitado e depois digerir os óxidos com 3ml de HCl concentrado em banho-maria, durante 15 minutos; adicionar em seguida 5ml de NH_4OH 1+1, filtrar em papel Whatman 42, e calcinar em cadinho tarado. Os óxidos obtidos serão pesados como sendo a soma $Nb_2O_5 + Ta_2O_5 + TiO_2$.

Após esta determinação, deve-se examinar os óxidos quanto ao teor de titânio; êste será determinado espectrofotometricamente e

deduzido dos óxidos anteriores. A Tabela 3 dá os resultados dos óxidos totais nas diversas frações dos minérios, resultados estes obtidos pela técnica de Schoeller.

3.c - Determinação de titânio nos óxidos totais.

Fundir os óxidos totais (Nb + Ta + Ti) com 3-5g de KHSO_4 e dissolver a massa em 30ml de solução saturada de oxalato de amônio, transferindo as soluções para balões volumétricos de 100 ou 250 ml, conforme a massa dos óxidos, completando o volume.

Tomar alíquotas para se ter 4-7 miligramas de óxidos; evaporar com 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico concentrado, diretamente num frasco de Kjeldhal, para destruir o oxalato. Continuar o aquecimento até fumos brancos de SO_3 , esfriar, adicionar alguns ml de água e aquecer novamente até fumos brancos. Esfriar e transferir a solução para balão volumétrico de 25ml, adicionar um ml de água oxigenada a 3% e completar o volume com água. Fazer a leitura em 4100Å² contra um branco preparado da mesma maneira como o padrão, apenas não contendo titânio. A tabela 3 dá os resultados dos óxidos de nióbio + tântalo, após dedução do titânio.

Contrôle do método de Schoeller usando-se Ta-182.

Foi feito um contrôle da técnica de Schoeller aplicada ao minério em estudo, fazendo-se uso de Ta-182 como traçador, tendo-se analisado tôdas as fases do processo. Foram repetidas as análises das amostras 4 e 8, respectivamente, mais pobre e mais rica em tântalo + nióbio, usando-se alíquotas de 5 e 2,5 gramas para cada amostra, respectivamente. Após adição de Ta-182, foi aplicado o método Schoeller como descrito. Esse contrôle foi feito, tendo-se

12.

em vista as baixas porcentagens de nióbio e tântalo existentes nas amostras: suspeitou-se haver perda daqueles elementos durante o processamento.

Medindo-se a atividade dos filtrados e resíduos desprezados durante a análise, pode ser determinada a perda nas várias fases da análise e aplicar a devida correção. A Tabela 4 apresenta os resultados calculados com referência à contagem gama total.

4. Determinação de Tântalo e Nióbio Isoladamente.

Estávamos interessados em conhecer, isoladamente, as porcentagens de nióbio e tântalo no minério. Como os óxidos finais separados contêm muito TiO_2 (Tabela 3), o método clássico de separação com ácido tânico (9), levando em conta as diferenças de pH na precipitação dos dois elementos não é recomendada.

Tentou-se a separação de Nb, Ta e Ti por meio de resina aniônica, segundo o trabalho de Bandi, Bryok, Lewer e Melnick(13), mas por não se dispor da resina indicada (Dowex 1, X-8, aniônica forte 200-400 mesh, fabricada pela Dow Chemical Co.), foi usada uma aniônica SBR (aniônica forte, também fabricada pela Dow Chemical Co.), moída e classificada em nosso laboratório; foi utilizado o material que passou pela peneira de 200 mesh. No caso do minério aqui analisado, a separação dos três elementos acima indicados, não foi satisfatória.

Determinação de tântalo por radioativação.

Recorreu-se, então, à análise por radioativação com neutrons, para a determinação do tântalo. Este elemento forma um radionuclídeo favorável à sua determinação, apresentando secção de choque e meia vida favoráveis a uma boa análise por ativação: Ta-182(111

dias de meia vida). Titânio e nióbio não interferem na ativação, dadas as suas características nucleares; o titânio formando um isótopo Ti-51 de apenas 5,8 minutos de vida média e o nióbio, ativando-se dificilmente por apresentar baixa secção de choque. Ta-182 apresenta-se com 16 valores de energia gama (11), mas para a sua determinação por comparação das áreas de seus picos fotoelétricos, foram usadas as energias de 0,065 e 0,067 Mev, obtendo-se apenas um pico pela soma das duas energias, uma vez que o analisador de raios gama usado não discrimina energias tão próximas. Ta-182 apresenta outros 1,121, 1,188 e 1,223 Mev; nesta região o pico do Na-24 de 1,32 Mev daria preferência, a menos que se observasse um período de resfriamento suficiente para decair todo o Na-24 (15 horas de meia vida).

Determinação polarográfica de nióbio.

Para a determinação do nióbio, escolheu-se a técnica polarográfica indicada por Brindley (12). Não interferem tântalo e titânio. O tântalo não se reduz no eletrodo de gota e o titânio apresenta onda catódica antes que o nióbio, $E_{1/2} = 0,25Vx ECS$ (eletrodo de calomelano saturado).

4.a - Ativação e determinação de tântalo.

Processar duas gramas de minério, conforme o método de Schoeller (9) até obter os óxidos totais (Nb+Ta+Ti) em solução de oxalato de amônio; transferir essa solução para um balão volumétrico de 200 ml e completar com água. Pipetar duas alíquotas de 50ml, correspondendo a 0,5 g do minério, precipitar com tanino como já descrito. Calcinar para obter os óxidos.

14.

Ativação.

Transferir os óxidos para papel de filtro de 3 X 3 cm, embrulhá-los e depois protegê-los com envólucro de papel alumínio. Acomodar os padrões de tântalo da mesma maneira. Para a irradiação, as amostras foram montadas num tubo de polietileno, observando-se a seguinte ordem, de baixa para cima: um padrão de tântalo (1 a 5mg de Ta) amostras 1, 2 e 3 seguidas de um segundo padrão de tântalo e as correspondentes paralelas 1a., 2a., 3a., terminando com um terceiro padrão de tântalo. As amostras foram separadas umas das outras por algodão. O tubo plástico foi fechado e colocado dentro de um tubo pneumático de irradiação (coelho) e submetido ao fluxo de neutrons durante uma hora a dois megawatts (aproximadamente 10^{13} neutrons/cm²/seg.). Após a irradiação, observou-se um período de resfriamento de 72 horas. Foram retirados os envólucros de alumínio e o papel de filtro contendo os óxidos irradiados. Foi transferido para um tubo de poliestireno e foi feito o espectrograma de energia gama. O conteúdo de tântalo nos óxidos foi determinado por comparação das áreas dos padrões.

O uso de mais de um padrão num mesmo tubo de irradiação serviu para controlar o fluxo de neutrons, mostrando-se que as amostras estavam sujeitas ao mesmo fluxo.

A tabela 5 apresenta os resultados, já corrigidos pelas perdas que se observaram durante o processamento (Tabela 4).

4.b - Determinação polarográfica de nióbio.

Separar os óxidos totais (Nb+Ta+Ti) pelo método de Schiller (9), usando 1-2g de minério. Fundir os óxidos com 3-5g de KHSO₄, esfriar, dissolver a massa fundida em 100ml de H₂SO₄ 4% contendo 2g de tanino. Com êsse tratamento, a maior parte do ti-

tânio fica em solução. Deixar em repouso durante uma noite antes de filtrar. No caso de amostras com baixo teor em nióbio e tântalo, adicionar à solução, aproximadamente 2 mg de tântalo, como coletor, usando para isso, uma solução de oxalato de amônio, contendo tântalo. A adição do coletor de tântalo deve ser feita no momento de dissolver a massa fundida com ácido sulfúrico. Filtrar o precipitado e calcinar a 800°C. Transferir os óxidos para um tubo de ensaio Pyrex de 1,5 cm de diâmetro, adicionar 1,5g de KOH e fundir usando chama de bico Bunsen, mantendo a temperatura pouco acima do ponto de fusão de KOH, aproximadamente 360°C. Para isso, colocar e retirar o tubo de chama, observando somente uma leve crepitação durante o aquecimento. A fusão dos óxidos é rápida, devendo-se porém, prolongar o aquecimento durante 3 a 5 minutos para garantir a transformação do óxido de nióbio em niobato de potássio. Por sua vez, um aquecimento muito prolongado não é conveniente porque solubiliza muita sílica. Esfriar. Dissolver a massa fundida em água, transferir a solução para um copo de 100ml, adicionar EDTA (solução de EDTA em KOH) suficiente para se ter solução 0,01M em EDTA, adicionar H₂SO₄ 10% até pH 2 e ferver durante pelo menos uma hora para garantir a formação do complexo Nb-EDTA (12). Esfriar e completar o volume para 25, 50 ou 100 ml, conforme o conteúdo das amostras. Em seguida, fazer o polarograma segundo a técnica habitual. O complexo Nb-EDTA apresenta em pH 2 a meia onda em -0,53 volts x ECS (eletrodo de calomelano saturado). Para o cálculo do conteúdo de nióbio, foi aplicada a técnica da adição de padrão interno(7). A solução de adição foi preparada pela mesma técnica, isto é, passando-se pela fusão com KOH e depois complexação com EDTA.

A Tabela 5 apresenta os resultados, já com as devidas correções pelas perdas observadas durante o processamento (Tabela 4).

16.

Contrôle da fusão em vidro:

Não se dispendo de cadinho de ouro em nosso laboratório, tentou-se outra técnica de solubilização do nióbio, como já descrito, usando-se tubos de ensai Pyrex. Com a finalidade de observar se havia perdas de nióbio pela possível passagem de sílica proveniente do vidro, foram feitos ensaios padrões de nióbio puro, e padrões de nióbio contendo titânio, aplicando sempre a técnica já descrita, de fusão com KOH no tubo de vidro. Foram preparadas duas séries de soluções, complexadas com EDTA a pH 2 e 3, respectivamente. Um pH mais elevado teria a vantagem de solubilização maior do EDTA. Observou-se que os resultados são praticamente os mesmos. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises polarográficas de nióbio puro e nióbio na presença de titânio, feitas pelo método proposto.

Conclusão.

No caso específico do minério da região de Araxá estudado neste trabalho, a aplicação direta do método clássico de Schoeller, para a análise conjunta de nióbio e tântalo, dá resultados muito elevados, não correspondendo à realidade os valores atribuídos a Nb e Ta. Com uma única fusão não é possível eliminar todo o titânio, como indica o método, e além disso, deve haver arrastamento de outras impurezas nos precipitados com tanino.

Contudo, aplicou-se o procedimento de Schoeller para o preparo dos óxidos a serem determinados polarograficamente ou por radioativação, fazendo-se as devidas correções para perdas, durante o processamento, que são da ordem de 15%, conforme se pode verificar na Tabela 4.

No caso do nióbio, conseguiu-se com êxito a substituição do cadinho de ouro pelo tubo de Pyrex para a solubilização e poste-

rior determinação polarográfica. A prática da fusão em tubo de vidro, mantendo-se a temperatura indicada e observando-se o tempo de aquecimento entre três e cinco minutos, oferece bons resultados (Tabela 6) e assim substitui, com êxito, o cadinho de ouro recomendado no trabalho de Brindley (12).

5. Determinação de tório.

Tório é coletado com oxalato de cálcio e depois da calcinação e dissolução dos óxidos é feita a coleta com hidróxido de ferro e, em seguida, nova precipitação de oxalato de lantânio, calcinação e dissolução dos óxidos em ácido nítrico. Finalmente, o tório é separado das terras raras por extração com óxido de mesetila em meio ácido nítrico-nitrato de alumínio.

5.a - Ataque do minério.

O ataque do minério foi feito com ácido clorídrico. O resíduo dêsse ataque foi fundido com mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$. A massa fundida foi lixiviada com água. Os carbonatos insolúveis foram lavados com água quente até eliminação de sulfato (proveniente da barita contida no minério). Os carbonatos insolúveis foram dissolvidos com ácido clorídrico e filtrados, restando um pequeno resíduo cuja atividade foi verificada para se determinar a perda em relação à atividade original do minério. Verificou-se que a atividade dêsse resíduo é de 0 a 1% da atividade original. O resíduo foi desprezado.

Esta solução clorídrica foi reunida à solução proveniente do ataque com ácido clorídrico, para posterior determinação de tório.

O filtrado dos carbonatos insolúveis também foi examinado quanto ao possível conteúdo de tório. Foi acidulado com ácido clo

18.

rídrico e fervido para eliminação de gás carbônico; adicionou -se carregador de ferro (20mg) e precipitou-se com hidróxido de amônio. Examinando-se a atividade dêsse precipitado, concluiu-se que não há perda de tório no filtrado dos carbonatos.

Sendo baixa a atividade original do minério, o procedimento descrito foi repetido, após ter-se adicionado Th-234 ao minério; a atividade foi controlada em cada fase do processamento. A adição de Th-234 facilitou o contrôle das várias operações, diminuindo-se, p.ex., o tempo de contagem; a recuperação de atividade inicial é superior a 99%.

5.b - Separação do tório.

O tório foi precipitado juntamente com cálcio, pela adição de ácido oxálico à solução clorídrica proveniente do ataque do minério e solubilização dos carbonatos insolúveis, subindo -se o pH até 1,5 com adição de hidróxido de amônio. Ao filtrado do oxalato de cálcio, foi adicionado mais cálcio para provocar uma segunda precipitação e garantir um arrastamento de Th superior a 98%. O precipitado arrasta, também, pequenas quantidades de outros elementos, principalmente ferro. Os oxalatos foram calcinados, os óxidos dissolvidos com ácido clorídrico e foi feita precipitação com hidróxido de amônio. O precipitado foi centrifugado e dissolvido com ácido clorídrico. À solução, adicionou-se carregador de lantânio e foram precipitados os oxalatos.

Tôdas as operações foram controladas por meio de Th-234, adicionado no início, verificando-se que o precipitado final de oxalato de lantânio contem 97 a 98% do tório inicialmente contido no minério.

Os oxalatos de lantânio foram calcinados, os óxidos dissolvidos com soluções ácido nítrico-nitrato de alumínio e o tório foi extraído com óxido de mesitila, sendo finalmente determinado colorimetricamente com thoron.

5.c - Técnica operatória.

Pesar 0,2 a 1,0 g de minério, atacar com 5 a 20ml de HCl 1+1 durante 30 minutos a quente. Diluir com 20ml de água quente e deixar decantar o resíduo. Filtrar em papel Whatman 42. Lavar com 4-5 porções de 10ml de HCl 10%. Calcinar o resíduo e fundir com 3-4g de mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$. Lixiviar a massa fundida com água quente, deixar decantar e filtrar o sobrenadante usando papel fino. Lavar várias vezes o precipitado por decantação, usando água quente, até que o filtro não dê mais reação de SO_4 . Dissolver o precipitado no copo com 10ml de HCl 1+1 a quente e passar pelo filtro, reunindo-se o filtrado à solução proveniente do ataque do minério. Lavar o filtro várias vezes com HCl 10% quente e desprezar o resíduo.

A solução clorídrica que deve conter praticamente todo o tório é aquecida, neutralizada com hidróxido de amônio até início de precipitação, adicionando-se, então, 30ml de ácido oxálico 15% e, em seguida, adicionando-se hidróxido de amônio até, aproximadamente, pH 1,5. Decantar os oxalatos durante 2-3 horas, filtrar em papel Whatman 40, e lavar com água quente. Ao filtrado do oxalato de cálcio, adicionar gota a gota 10ml de solução de cloreto de cálcio com 5mg/ml. Fazer esta precipitação a quente e deixar decantar durante 2-3 horas. Filtrar, reunir ao primeiro precipitado e calcinar a 800°C. Dissolver os óxidos com 10ml de HCl 1+1 e adicionar 50ml de água. Ferver e adicionar amoníaco para precipitar hidróxidos (Th, Fe, Terras Raras, provenientes do arrasta-

20.

mento pelo precipitado de oxalato de cálcio). Centrifugar e dissolver o precipitado com 2-3ml de ácido clorídrico 1+1. Diluir com água até, aproximadamente, 100ml, adicionar 10mg de La, aquecer a solução e precipitar com 15ml de ácido oxálico 15%. Decantar o precipitado e filtrar em papel Whatman 40, calcinar e dissolver os óxidos com 10-20 ml de solução de nitrato de alumínio em ácido nítrico a 15%. Transferir a solução para um funil de separação de 150ml e fazer a extração do tório agitando a solução durante 30 segundos, usando cinco porções de 5ml de óxido de mesetila. Desprezar a fase aquosa. Recolher as fase orgânicas em outro funil de separação e lavá-las duas vezes com 20ml de solução de nitrato de alumínio. Extrair o tório da fase orgânica, agitando quatro vezes com 10ml de água, recolhendo-se as fases aquosas num copo de 100ml. Evaporar a solução até secura, adicionar 0,5ml de HClO_4 60% e 1ml de solução de hidroxilamina 10% e 5ml de água. Ferver durante alguns minutos para reduzir Fe-III e Ce-IV, que interferem na determinação colorimétrica do tório. Transferir para um balão volumétrico de 25ml e adicionar 2,0 ml de solução e thoron 0,1%. Completar o volume.

Preparar uma prova em branco e padrões de tório contendo de 20 a 200 microgramas, seguindo a mesma técnica. O tório será determinado, fazendo-se as leituras a 5450Å.

Contrôle usando-se Th-234.

Todo o procedimento, em tôdas as análises feitas, foi controlado com traçador Th-234, para verificar possíveis perdas de tório. Com êsse contrôle foi constatada uma recuperação final de tório (do ataque do minério até as leituras no espectrofotômetro) de 90-95%. Os resultados de Th, já corrigidos para as respectivas perdas, estão contidos na Tabela 7.

Discussão

1. URÂNIO E TÓRIO

Dos elementos determinados no minério estudado neste trabalho, Urânio e Tório, juntamente com seus descendentes, contribuem para a radioatividade natural das amostras. Conforme se deduz da Tabela 1, a inspeção da radioatividade das amostras, comparadas com padrões de Urânio e Tório, mostra que não é possível determinar-se os dois elementos pelos métodos radiométricos. Foram encontrados valores bem inferiores de U e Th daqueles avaliados pelas contagens totais de energia gama. Por outro lado, a atividade não é suficientemente alta para que fôsse feita a discriminação das energias gama numa tentativa de determinação de U e Th pelos seus descendentes. Uma das causas desta discrepância é a possível diferença de idade das amostras e dos padrões, podendo não haver equilíbrio secular.

2. NIÓBIO E TÂNTALO

Especialmente nas amostras analisadas, não se pode aplicar o método clássico de Schoeller para a determinação conjunta de nióbio e tântalo: os resultados são muito elevados, comparados com os resultados de nióbio e tântalo analisados separadamente por outros métodos. Contudo, foi aplicado o procedimento de Scheller para uma separação prévia de nióbio + tântalo, para a posterior de terminação de tântalo por ativação com neutrons e de nióbio pela técnica polarográfica. Para isso, foram aplicadas correções para compensar a perda destes elementos durante o processamento; estas perdas foram constatadas, no caso dos minérios analisados neste trabalho, acompanhando o procedimento analítico em tôdas as suas fases, por meio de Ta-182, como elemento traçador.

3. DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE NIÓBIO

Na determinação polarográfica do nióbio, era necessário, segundo o trabalho de Brindley (12) o uso de cadinho de ouro para a solubilização da amostra; outros cadinhos davam resultados erráticos por perda de nióbio. Aqui, contornou-se o uso de ouro, demonstrando-se que é possível fazer fusão em tubo Pyrex em condições facilmente controláveis, assegurando bons resultados. Por outro lado, a onda de redução catódica do complexo Nb-EDTA pode ser determinada numa faixa de pH compreendida entre 2 e 3, com bons resultados, sendo vantajosa a medida a pH 3, pois é maior a solubilidade do EDTA, facilitando, também, ao analista o acerto do pH; Brindley recomenda exatamente pH 1,9.

22.

Equipamento.

1. Espectrômetro de raios gama. Para a contagem gama foi usado um analisador de impulsos de um canal (IEA); um amplificador Linear "Technical Measurement Corp." 41-4A; um "scaler" 181-A Nuclear Chicago Corp. e um cristal de cintilação de iodeto de sódio -tálio ativado, modelo XT-100, da Nuclear Chicago Corp.
2. Espectrofotômetro Hilger Uvispek H.700.308, da Hilger & Watts Ltd., Londres, Inglaterra.
3. Polarógrafo. Foi usado um registrador, modelo XXI, da E.H. Sargent & Co., Chicago, U.S.A. A célula polarográfica original, foi substituída por outra com adaptação para eletrodo de calomela no saturado (ECS). O nitrogênio é purificado borbulhando-se numa solução de cloreto de Cr-II mantida sobre amálgama líquida de zinco 2%, seguida de lavagem com água. Os polarogramas foram determinados a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Reagentes:

Ácido sulfúrico conc. P.A.

Ácido perclórico 60%, P.A.

Ácido nítrico conc., P.A.

Fosfato de tributila (TBP) 20% em tetracloreto de carbono. Dilui 20ml de TBP comercial (sem purificação prévia) a 100ml com tetracloreto de carbono PA.

Na_2CO_3 2%. Dissolver 2g de carbonato de sódio PA em água, completando o volume a 100ml.

Mistura K_2CO_3 - Na_2CO_3 . Misturar 50g de cada em almofariz de porcelana.

Cloreto de hidroxilamina - 100g/l. Dissolver 100g do sal em água e completar o volume.

Tanino: Baker e Adamson - USA.

Cloreto de amônio 2%. Dissolver 2g do sal e completar o volume a 100ml.

EDTA (ácido etileno diamino tetraacético). Dissolver 58 g do ácido EDTA no mínimo de KOH e completar o volume a um litro com água deionizada.

Tântalo metálico - BDH (Londres) 99,5% puro.

Pentóxido de nióbio - BDH (contendo 0,5% de tântalo).

Traçador Ta-182 - 40mg de Ta_2O_5 foram irradiados durante 8 horas a 2Mw, fluxo de 10^{13} neutrons/cm²/seg. Observou-se um período de resfriamento de 24 horas e depois o óxido foi fundido com 3g de $KHSO_4$, dissolvido em seguida com 30ml de ácido oxálico 0,5M e diluído a 250ml com água.

Molibdato de amônio (8). Solução nº 1. Colocar num beaker 100g de ácido molibídico 85%, adicionar 240ml de água destilada e 140ml de NH_4OH conc., filtrar e adicionar 60ml de HNO_3 concentrado. Solução nº 2. Diluir 400 ml de HNO_3 conc. com 960 ml de água destilada. Adicionar a solução 1, depois de resfriada, à solução 2, agitando constantemente; adicionar 0,01 de fosfato de amônio dissolvido em 10ml de água destilada e deixar decantar durante 24 horas, antes de usar.

Nitrato de alumínio (10). Dissolver a quente, 380 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em 170 ml de água e 30ml de ácido nítrico.

Solução padrão de Th (10). Dissolver 23,8g de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ em água e diluir a 1 litro. Padronizar a solução, evaporando uma alíquota a secura e calcinando a 1000°C. A partir desta solução, preparar outra contendo 10 microgramos de Th por ml. Esta última deve ser recentemente preparada.

Thoron ou thoronol ou sal sódico do ácido 1-(o-arsono-fenil-azo)-2-naftol-3,6-dissulfônico. Solução aquosa 0,1%.

TABELA 1

Radioatividade gama total no minério. U e Th calculados comparativamente com padrões de U_3O_8 e ThO_2 , admitindo-se ser a atividade total devida a ^{238}U uma só família: U ou Th

Amostra nº	Contagem ipm/g.min	Urânio % calculado	U_3O_8 % analisado	ThO_2 % calculado
1	149	0,307	0,041	0,321
2	144	0,297	0,039	0,320
3	251	0,517	0,045	0,557
4	76	0,158	0,005	0,169
5	151	0,311	0,031	0,335
6	81	0,181	0,008	0,195
8	73	0,150	0,009	0,162
Padrão U_3O_8 317 (6,55mg)				
Padrão ThO_2 99 (2,20mg)				

TABELA 2

Resultados das análises nos minérios de Araxá

Amostra nº	Descrição	Urânio % U_3O_8	Fósforo % P
1	Rejeito	0,041 ± 0,006(S)	8,68
2	Phosphate ex camig	0,039 ± 0,007	11,63
3	Frente da bomba	0,045 ± 0,007	12,10
4	Explosivo velho	0,005 ± 0,0008	13,81
5	Frente do rádio	0,039 ± 0,002	11,81
6	Morro agudo	0,008 ± 0,0007	10,21
7	Final Tailings ex Araxá Mill	< 0,001	2,16
8	4º de Ora	0,009 ± 0,001	12,44

S = desvio padrão

TABELA 3

Óxidos Totais (Nb+Ta+Ti) e Ta+Nb) ₂ O ₅ determinados pela técnica de Schoeller			
Amostra	Óxidos Totais (Nb+Ta+Ti) %		(Nb+Ta) ₂ O ₅ %
1	2,22	2,26	0,63 ± 0,14 ^s
2	1,63	1,47	0,55 ± 0,04
3	1,42	1,43	0,30 ± 0,02
4	0,68	0,59	0,14 ± 0,06
5	1,22	1,25	0,17 ± 0,04
6	1,22	1,11	0,52 ± 0,04
7	2,04	2,11	1,54 ± 0,09
8	4,26	4,46	1,95 ± 0,14

s = desvio padrão

TABELA 4

Contrôle do método de Schoeller usando-se Ta-182

	Amostra 4		Amostra 8	
	a	b	a	b
Atividade total adicionada (cpm)	33835	209108	33913	217910
Perda no filtrado 1 (%)	2,7	2,5	2,4	2,7
Perda no filtrado 2 (%)	6,7	8,4	8,2	1,3
Perda no resíduo nº 1	1,9	0,8	3,1	2,0
Perda no filtrado 3 (%)	5,4	1,0	4,8	6,0
Perda total (%)	16,7	12,7	18,5	12,0

TABELA 5

Determinação de Ta e Nb pelo processo Schoeller, comparado com a determinação de Ta (ativação) e nióbio (polarográfica).			
Amostra n ^o	(Nb+Ta) ₂ O ₅ % (a)	Ta ₂ O ₅ % (b)	Nb ₂ O ₅ % (c)
1	0,63 ± 0,14 ^s	0,007 ± 0,001 ^s	0,014 ± 0,001
2	0,55 ± 0,04	0,009 ± 0,001	0,136 ± 0,009
3	0,30 ± 0,02	0,018 ± 0,001	0,060 ± 0,009
4	0,14 ± 0,06	0,004 ± 0,001	<0,010
5	0,17 ± 0,04	0,023 ± 0,003	0,038 ± 0,006
6	0,52 ± 0,04	0,071 ± 0,006	0,188 ± 0,015
7	1,54 ± 0,09	0,003	0,415 ± 0,021
8	1,95 ± 0,14	0,022 ± 0,002	0,100 ± 0,004

s = desvio padrão
 (a) método Schoeller
 (b) Ta determinado por radioativação
 (c) Nb determinado polarograficamente

TABELA 6

Determinação polarográfica de Nb em soluções sintéticas. Método: fusão com KOH em tubo Pyrex				
Análise n ^o	Adicionado (mg)		Recuperado (mg)	
	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	
			pH 2	pH 3
1	1,1	5,2	1,0	1,0
2	5,2	6,2	5,1	5,1
3	2,6	3,1	2,6	2,6
4	6,3	0	6,3	6,3
5	2,2	0	2,3	2,3
6	3,2	0	3,0	3,4
7	4,4	0	4,1	4,2
8	1,6	0	-	1,4

TABELA 7

Resultados da determinação colorimétrica de tório com thoron

Amostras	% ThO ₂
1	0,095 ± 0,011
2	0,043 ± 0,003
3	0,110 ± 0,021
4	0,053 ± 0,002
5	0,051 ± 0,005
6	0,073 ± 0,009
8	0,027 ± 0,002

BIBLIOGRAFIA.

1. E.S.Dana., "A Text Book of Mineralogy", John Wiley & Sons, 4ª edição, pg. 693 (1943).
2. "On the Intensity Levels of Natural Radioactivity in Certain Selected Areas of Brazil". F.X. Roser e T.L. Cullen - CNEN - DTC - 1.IBBD - 1958 - pg. 21.
3. Comunicação pessoal do prof. M.D. de Souza Santos, Presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear.
4. A.Abrão. "Simultaneous Determination of Gold and Uranium in Ores by Radioactivation Analysis". Publ. IEA nº 7 (1959).
5. Clement J.Rodden. "The Uranium and its Compounds". Cap. de extração por solventes (no prelo).
6. Clement J.Rodden. "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", McGraw-Hill, Co., pg. 602.
7. I.M.Kolthoff e James J.Ligane. - Polarography - Interscience Publishers - 2ª edição - 1952, vol. 1.
8. Scott's Standards Methods of Chemical Analysis. D.Van Nostrand Co., 5ª edição, pg. 697.
9. W.R.Schoeller e A.R.Powel "The analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements". 3ª edição, C.Griffin & Co. Ltd. Londres, pg. 224 (1955).
10. E.B. Sandell "Colorimetric Metal Analysis". 3ª edição Interscience Publishers, Inc., pg. 870.
11. Reactor Handbook Physics-Selected Reference Material U.S.Atomic Energy Program - Geneve, August, pg. 270 (1955).
12. D.J. Brindley - "The Analyst", vol.85 nº 1017, pg.877 (1960).
13. Bandi, Bryok, Lewer, Melnick - Anal.Chem.agosto-1961, pg.1275.
14. Richard M.Bidwell - Desenvolvimento de Ligas de Tântalo para cápsulas para plutônio líquido - 17º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Gb., julho-1962.

29.

Agradecimentos.

Os autores expressam sua gratidão ao Dr. F. W. Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica, pela valiosa discussão durante o decorrer dêste trabalho.