



**DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE UO_2
EM UF_4 FOR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

M. I. Costa, I. M. Seto e K. Imakuma

**PUBLICAÇÃO IEA 496
CEQ - APE 4**

DEZEMBRO/1977

**DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE UO_2
EM UF_6 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

M. I. Costa, I. M. Sato e K. Imamura

CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Processos Especiais

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE UO_2 EM UF_4 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

M. I. Costa, I. M. Sato e K. Imakuma

RESUMO

O UF_4 obtido pelo processo de fluoridreção, pode conter micro quantidades de UO_2 . Desenvolveu-se então, um método de rotina para análise quantitativa por difração de raios-X.

Levantaram-se curvas padrões utilizando misturas padrões de UO_2/UF_4 com medidas de intensidade do pico (III) do UO_2 , pelo processo "step scanning".

As curvas das intensidades integradas versus concentração de UO_2 , no intervalo de 0 a 4,0%, apresentaram um comportamento linear.

Constatou-se uma boa reprodutibilidade nos processos de medida, que permite determinar pequenos teores de UO_2 em UF_4 com precisão de $\pm 0,08\%$.

I – INTRODUÇÃO

Em se tratando de misturas de materiais cristalinos, a técnica de difração de raios-X é altamente conveniente para se realizar análises quantitativas, uma vez que cada componente resulta num conjunto de perfis de difração característicos e bem definidos.

A intensidade de cada um dos picos de difração de um dado componente é proporcional a sua quantidade na mistura. Valendo-se desta propriedade, um método de análise quantitativa torna-se viável.

Essencialmente, a técnica consiste em medir um perfil, por varredura passo a passo, de uma linha de difração pré-selecionada do UO_2 e correlacionar a intensidade correspondente e o seu erro com o teor do mesmo na mistura. A intensidade integrada de cada linha de difração é obtida pela soma dos incrementos de intensidade acima do background, de acordo com a regra de Simpson.

Determina-se o teor de UO_2 mediante uma curva padrão levantada a partir de misturas de UO_2 e UF_4 , com quantidades conhecidas de UO_2 , utilizando-se a intensidade integrada de reflexão (III) do UO_2 .

II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A análise quantitativa por técnica de difração de raios-X se sustenta na propriedade bem conhecida e estabelecida da intensidade integrada dos raios-X difratados.

II.1 – Intensidade Integrada

A intensidade integrada de uma raia difratada por raios X de um material cristalino (1), (8), (3), é dada por:

$$I_{hkl} = \text{cte.} \frac{m_{hkl} (F_T)^2_{hkl} (LP)_{hkl}}{\mu} \quad (1)$$

onde:

- m_{hkl} = fator de multiplicidade da raia de índice hkl .
- $(F_T)_{hkl}$ = fator de estrutura do material em questão, de índice hkl , computado o fator de temperatura do mesmo.
- $(LP)_{hkl}$ = fator de polarização de Lorentz.
- μ = coeficiente de absorção de massa do material.

Dos quatro parâmetros acima, somente os três primeiros fazem parte intrínseca do processo de difração, sendo o termo $1/\mu$ correspondente ao volume do material iluminado por raios-X.

Assim, se o material em questão fizer parte de uma mistura, a intensidade integrada resultante da mesma raia será:

$$I_{hkl} = \frac{m_{hkl} (F_T)^2_{hkl} (LP)_{hkl}}{\mu_{\text{mistura}}} \cdot x \quad (2)$$

onde

- x = concentração do material na mistura.
- μ_{mistura} = coeficiente de absorção de massa da mistura, e o termo $m F_T^2 LP$ é chamado de refletividade.

Baseado nas considerações feitas resulta um conceito de análise quantitativa por difração de raios-X que simplifica a expressão (2) para:

$$I_{hkl} = \frac{K \cdot x}{\mu_{\text{mistura}}} \quad (3)$$

onde a constante K envolve os parâmetros m , F_T e LP .

11.2 – Coeficiente de Absorção de Massa

Quando se consideram misturas binárias, a análise quantitativa por difração de raios X pode ser dividida em dois grupos:

11.2.1 -- Os coeficientes de absorção de massa são iguais para ambos os componentes, isto é:

$$\mu_A = \mu_B$$

Neste caso pode-se escrever que a intensidade (I) do componente A é:

$$I_A = \frac{K'}{\mu_A} x_A \quad (4)$$

onde

K' = refletividade do componente A.

μ_A = coeficiente de absorção de massa do componente A.

x_A = concentração de A na mistura.

Da relação (4) usando I_A e x_A pode-se construir uma curva de calibração linear.

11.2.2 - Os coeficientes de absorção de massa são diferentes, isto é:

$$\mu_A \neq \mu_B$$

Neste caso pode-se escrever:

$$I_A = \frac{x_A \mu_A}{x_A [\mu_A - \mu_B] + \mu_B} I_{Ap} \quad (5)$$

onde:

I_{Ap} = intensidade da linha de A puro.

I_A = intensidade da linha de A na mistura.

μ_A e μ_B = coeficientes de absorção de massa de A e B, respectivamente.

x_A = concentração de A na mistura.

I_A versus x_A resulta numa curva de calibração não linear.

11.3 - Curva de Calibração Teórica (Intensidade Relativa Versus Concentração)

A intensidade difratada em função da concentração de um componente pode ser estudada teoricamente conforme segue:

Usando as relações (4) ou (5) dependendo das circunstâncias, e assumindo valores teóricos para x , é possível calcular a intensidade da linha de difração correspondente e com estes valores construir uma curva teórica.

Com os coeficientes de absorção calculados do UO_2 e UF_4 (item III.5) e com a relação (5) determinou-se a curva intensidade relativa versus concentração de UO_2 , onde os valores de x foram considerados padrões.

A tabela I apresenta esses valores calculados e a figura 1 a curva então definida.

Tabela I

Valores Teóricos da Relação de Intensidade e
Concentração de UO_2 .

| x_{UO_2} (Fração em peso) | I_{UO_2} / I_{UO_2p} |
|--------------------------------|------------------------|
| 0,0 | 0,0 |
| 0,1 | 0,11 |
| 0,2 | 0,22 |
| 0,3 | 0,33 |
| 0,4 | 0,43 |
| 0,5 | 0,53 |
| 0,6 | 0,63 |
| 0,7 | 0,73 |
| 0,8 | 0,82 |
| 0,9 | 0,91 |
| 1,0 | 1,00 |

Como a diferença entre os coeficientes de absorção de massa de UO_2 e UF_4 é muito pequena pode-se traçar uma reta pelos pontos.

Este ajuste é feito por mínimos quadrados, resultando:

$$I_{UO_2} / I_{UO_2p} = 0,02 + 0,999 x_{UO_2}$$

que é ilustrado pela figura 1.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Alinhamento do Difractômetro

O alinhamento do difratômetro Rigaku SG-8 foi efetuado segundo o manual desse equipamento.

O estabelecimento das melhores condições de trabalho envolveu parâmetros como fendas adequadas, otimização da relação pico/background e verificação da posição 2θ por meio de um padrão de silício.

III.2 – Escolha da Linha de Difração a Ser Estudada

O pico de difração de UO_2 de maior intensidade é o de índice III, e se localiza numa região onde não se verifica nenhuma difração correspondente ao UF_4 puro.

Estes foram pois, os motivos pelos quais optou-se por estudar as misturas de UO_2/UF_4 segundo a difração (III) do UO_2 .

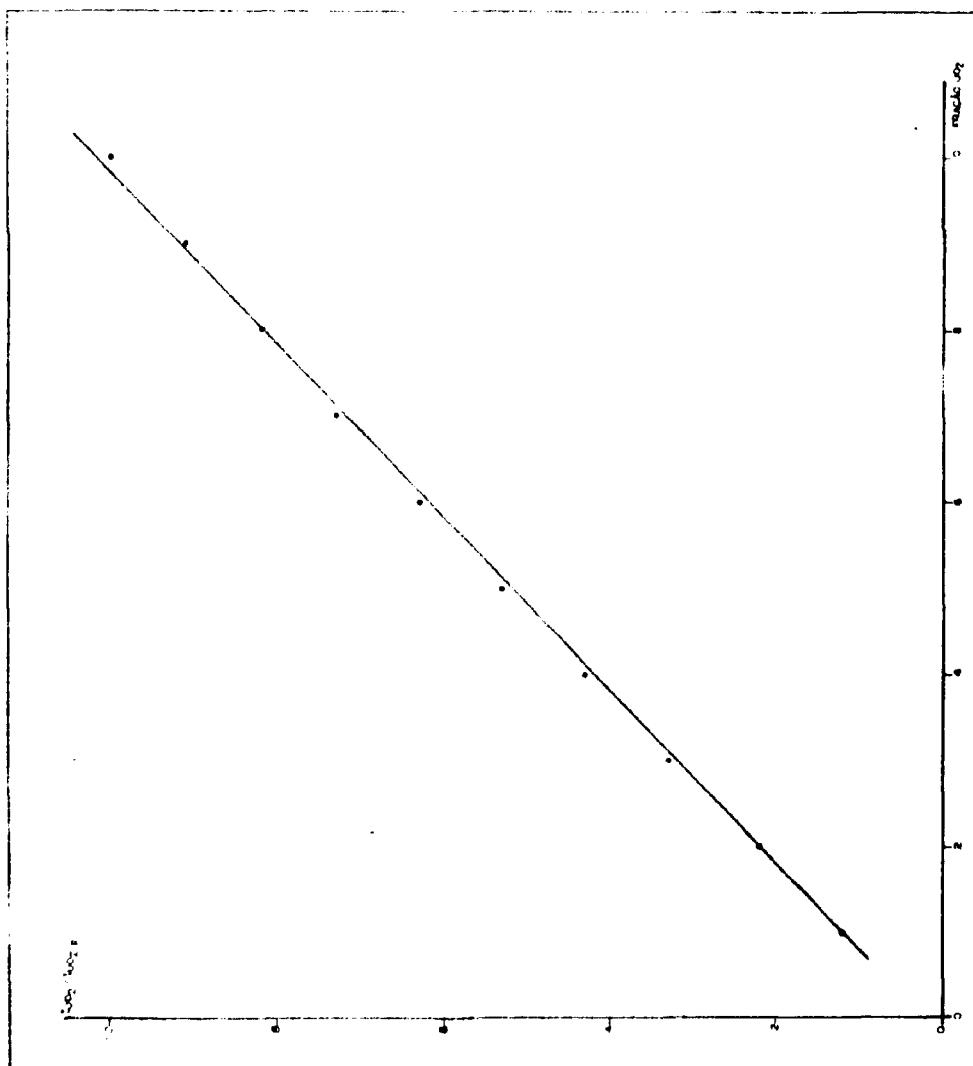


Figura 1 – Curva Teórica da Intensidade e Concentração de UO₂.

III.3 – Medidas de Intensidade da Linha de Difração

As intensidades podem ser determinadas segundo diferentes técnicas.

- 3.1 – Por contagem fixa, onde a leitura é efetuada com o detector fixo na posição 2θ correspondente ao máximo de intensidade do pico.
- 3.2 – Por contagem acumulada, varrendo a região angular que contém o pico de difração.
- 3.3 – Determinação da intensidade integrada, varrendo, passo a passo a região que contém o pico de difração.

Em todos esses processos considera-se a intensidade referente ao pico de difração como sendo a contagem total menos aquela referente ao background.

No presente trabalho optou-se pelo último método devido a presença de algumas impurezas contidas no UF₄, usado como padrão, que apresentam picos de difração próximos ao do UO₂.

Desta maneira evita-se a interferência de outras substâncias na análise.

III.4 – Análise das Substâncias Padrões

4.1 – Materiais usados como padrão.

UO₂: o dióxido de urânio utilizado foi preparado pelo Centro de Metalurgia Nuclear por calcinação de DUA-N e posterior redução do urânio a U-IV como UO₂. O produto final apresenta-se em partículas menores que 100 mesh.

UF₄: o tetrafluoreto de urânio foi preparado pelo Centro de Engenharia Química (2) a partir da fluoridretação de UO₂.

4.2 – Análise por fluorescência de raios-X.

As substâncias padrões foram analisadas por fluorescência de raios-X com o objetivo de se identificar as possíveis impurezas conforme o que mencionou-se no ítem III.3.

No UF₄ observou-se a presença de elementos como cobre, itérbio e tório em microquantidades e potássio em maior quantidade.

Analisou-se também o material de origem preparado pela NUCLEMON, isto é, o DUS (diuranato de sódio), no qual constatou-se a presença de tório, ferro e cobre.

4.3 – Análise por Difração de Raios-X.

Os resultados dos difratogramas de raios-X de UO₂, UF₄ – CEQ e UF₄ – inglês constam da tabela II.

Das figuras 2, 3 e 4, constam os respectivos difratogramas acima discriminados.

Nota-se nas figuras 1, 3 e 4 que as raias obtidas nos difratogramas do produto Inglês correspondem integralmente a UF₄, segundo as normas da ASTM⁽¹⁾, o que atesta sua pureza. No entanto o UF₄ utilizado, apresenta inúmeras raias extras apontando a presença de impurezas no produto.

O presente trabalho visa concluir na especificação do UF₄, obtido na usina piloto do I.E.A., dentro das distintas possibilidades de seu emprego. O UF₄ pode ser destinado à obtenção de urânio

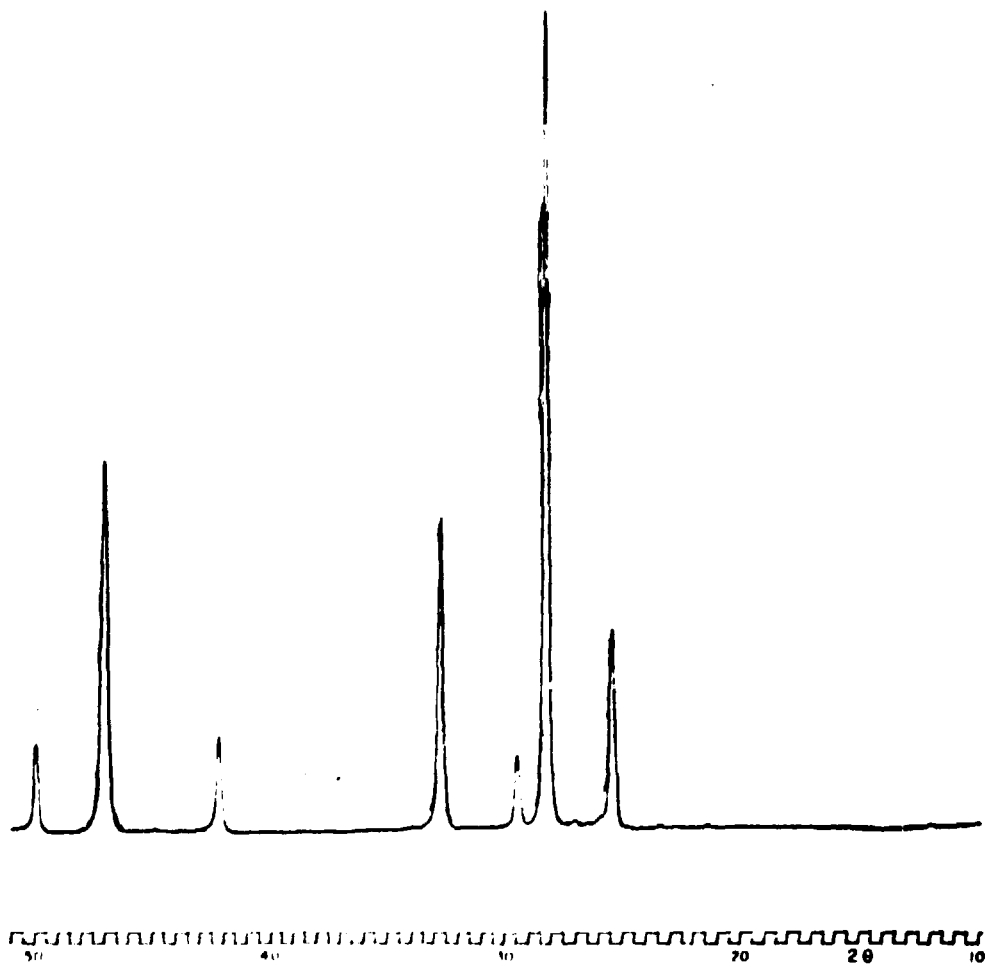


Figura 2 - Difratograma do UO_2 .

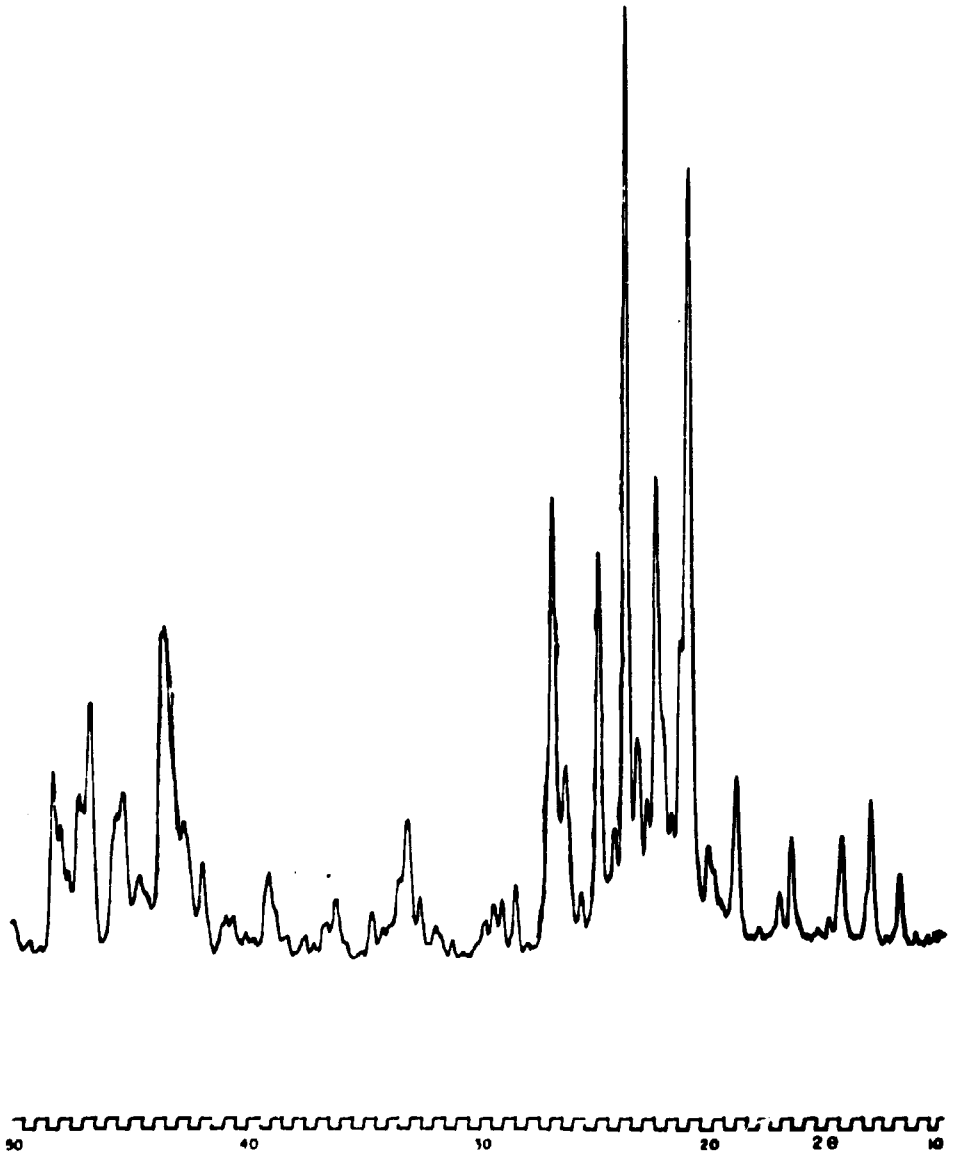


Figure 3 - Difratograma do UF₄ - C.E.O.

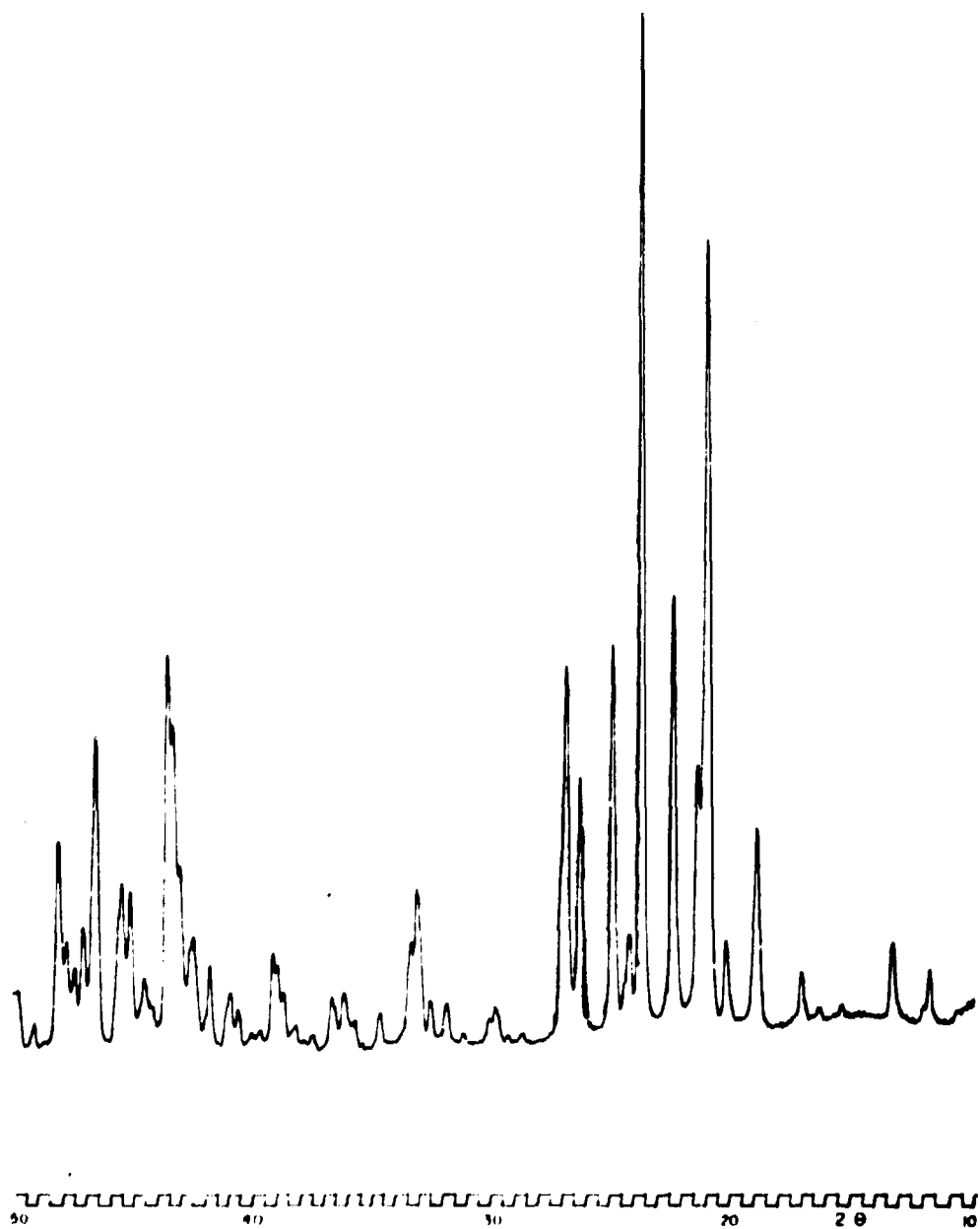


Figure 4 - Difratograma do UF_4 - Inglês.

metálico ou à preparação do UF_4 , e naturalmente, para cada um dos casos, há uma especificação vigente para o produto quanto a tolerância dos teores de impurezas⁽²⁾.

Tabela II

Análise Qualitativa por Difração de Raios-X de UO_2 e UF_4 .

| UO_2 | | | | UF_4 - CEO | | | | UF_4 - Inglês | | | |
|--------|-----------|------|-----|--------------|-----------|------|---------|-----------------|-----------|------|---------|
| | 2θ | d | hkl | | 2θ | d | hkl | | 2θ | d | hkl |
| 1 | 28.2 | 3.16 | 111 | 1 | 11.25 | 7.86 | — | 1 | 11.80 | 7.50 | 110 |
| 2 | 32.7 | 2.74 | 200 | 2 | 11.85 | 7.47 | 110 | 2 | 13.40 | 6.61 | 111 |
| 3 | 47.0 | 1.93 | 220 | 3 | 13.25 | 6.68 | 111 | 3 | 17.20 | 5.15 | 200 |
| 4 | 55.6 | 1.65 | 311 | 4 | 14.50 | 6.11 | — | 4 | 19.10 | 4.64 | — |
| 5 | 58.5 | 1.58 | 222 | 5 | 16.15 | 5.49 | — | 5 | 21.15 | 4.20 | 202 |
| 6 | 68.8 | 1.36 | 400 | 6 | 17.20 | 5.15 | 200 | 6 | 22.50 | 3.95 | 311 |
| | | | | 7 | 21.10 | 4.20 | 202 | 7 | 23.85 | 3.73 | 220 |
| | | | | 8 | 21.80 | 4.07 | — | 8 | 25.00 | 3.56 | 312 |
| | | | | 9 | 21.90 | 4.06 | — | 9 | 26.35 | 3.38 | 130 |
| | | | | 10 | 22.20 | 4.00 | — | 10 | 27.00 | 3.30 | 222,131 |
| | | | | 11 | 22.50 | 3.95 | 311 | 11 | 27.20 | 3.28 | 310 |
| | | | | 12 | 22.85 | 3.89 | — | 12 | 32.00 | 2.79 | 221 |
| | | | | 13 | 22.95 | 3.87 | — | 13 | 32.60 | 2.74 | — |
| | | | | 14 | 23.35 | 3.81 | — | 14 | 33.20 | 2.70 | 313 |
| | | | | 15 | 23.85 | 3.73 | 220 | 15 | 33.60 | 2.67 | 112 |
| | | | | 16 | 25.00 | 3.56 | 312 | 16 | 34.75 | 2.58 | 400 |
| | | | | 17 | 25.80 | 3.45 | — | 17 | 35.80 | 2.51 | — |
| | | | | 18 | 26.45 | 3.37 | 130 | 18 | 36.25 | 2.48 | 241 |
| | | | | 19 | 27.00 | 3.30 | 222,131 | 19 | 36.80 | 2.44 | 311 |
| | | | | 20 | 28.10 | 3.17 | — | | | | |
| | | | | 21 | 28.60 | 3.12 | — | | | | |
| | | | | 22 | 29.20 | 3.06 | — | | | | |
| | | | | 23 | 29.50 | 3.03 | — | | | | |
| | | | | 24 | 32.05 | 2.79 | 221 | | | | |
| | | | | 25 | 32.70 | 2.74 | — | | | | |

Para que este UF_4 seja utilizado na produção de urânio metálico, por exemplo, a Mallinckrodt Chemical Works⁽⁷⁾ apresenta como quantidade limitante em I.O.A. (substâncias Insolúveis em Oxalato Amônio, tais como os óxidos) um máximo de 1.2% e um máximo de 2.3% em UO_2F_2 .

III.5 - Cálculo dos Coeficientes de Absorção de Massa

Para uma determinada substância A composta dos elementos i e j , tem-se:

$$\mu_A = \mu_i \omega_i + \mu_j \omega_j$$

(8)

onde:

μ_A , μ_i e μ_j são os coeficientes de absorção de massa da substância A e dos elementos i e j respectivamente.

ω_i e ω_j as frações em pesos dos elementos i e j quando combinados para formar a substância A.

Após o uso de valores apropriados de μ_O , μ_U , μ_F , conforme referência⁽⁷⁾, a relação (6), então fornece:

$$\mu_{UO_2} = 311.28 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$\mu_{UF_4} = 271.72 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

III.6 – Preparação dos Padrões

Preparou-se uma série de padrões contendo cada um quantidades conhecidas de UO_2 em matriz de UF_4 conforme a tabela III.

Tabela III

Padrões de UO_2 em matriz de UF_4 – Concentração para cada Padrão.

| Amostra | m_{UO_2} (g) | m_{UF_4} (g) | x_{UO_2} (%) |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,01020 | 5,21534 | 0,19 |
| 2 | 0,01000 | 4,98910 | 0,20 |
| 3 | 0,03790 | 8,71155 | 0,43 |
| 4 | 0,03437 | 5,00603 | 0,68 |
| 5 | 0,05925 | 5,85250 | 1,01 |
| 6 | 0,06975 | 5,00106 | 1,37 |
| 7 | 0,11365 | 6,19865 | 1,83 |
| 8 | 0,12116 | 5,17034 | 2,29 |
| 9 | 0,20185 | 6,09925 | 3,31 |
| 10 | 0,20647 | 5,14991 | 3,85 |

As misturas foram homogeneizadas em almofariz de ágata e posteriormente prensadas em porta amostras de alumínio com 10 toneladas durante dois minutos.

IV – DADOS EXPERIMENTAIS

As intensidades de difração foram medidas pela técnica de determinação da intensidade integrada varrendo passo a passo a região que contém o pico de difração.

Constam da Tabela IV as condições nas quais foram efetuadas as medidas.

Seguindo os passos experimentais já descritos, analisaram-se os diversos padrões. Os valores das intensidades constam da Tabela V.

Tabela IV

Condições Experimentais

| | (a) | (b) |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| Radiação (Filtrada) | Cu K | Cu K |
| Filtro | Ni | Ni |
| Voltagem (kV) | 40 | 40 |
| Amperagem (mA) | 20 | 20 |
| Tipo de contagem | Tempo Fixo | Tempo Fixo |
| Tempo (s) – passo (grau) | 10 – 0.02 | 10 – 0.02 |
| Intervalo (grau) (2θ) | 27.30 a 29.50 | 27.30 a 29.50 |
| Detetor | cintilação | cintilação |

Tabela V

Valores Experimentais de Intensidades, relativas às diferentes Misturas.

| Amostra | x_{UO_2} (%) | I_i (a) | I_i (b) |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 1 | 0,19 | 528250 | 638184 |
| 2 | 0,20 | 538021 | 617672 |
| 3 | 0,43 | 510256 | 625674 |
| 4 | 0,68 | 534747 | 612415 |
| 5 | 1,01 | 558416 | 651958 |
| 6 | 1,37 | 548288 | 672525 |
| 7 | 1,83 | 571053 | – |
| 8 | 2,29 | 589194 | 688509 |
| 9 | 3,31 | 614242 | – |
| 10 | 3,85 | 626909 | 696686 |
| UF ₄ | – | 526217 | 627106 |

A figura 5 apresenta dois difratogramas das amostras discriminadas na tabela V nos quais se observa a região contendo o pico de difração em questão.

Para a obtenção da intensidade integrada considerou-se em cada ponto a intensidade medida menos o background (BG) no mesmo ponto.

Utilizou-se para a medida do BG uma amostra de UF₄ (figura 5) onde as intensidades foram medidas passo a passo no mesmo intervalo das outras amostras. Visto que as intensidades foram medidas em pontos equidistantes, a própria somatória das intensidades (pico menos BG) representa a intensidade integrada.

$$I_i = \sum_j (I_{ij} - I_{bgj}) = \sum_j I_{ij} - \sum_j I_{bgj} \quad (7)$$

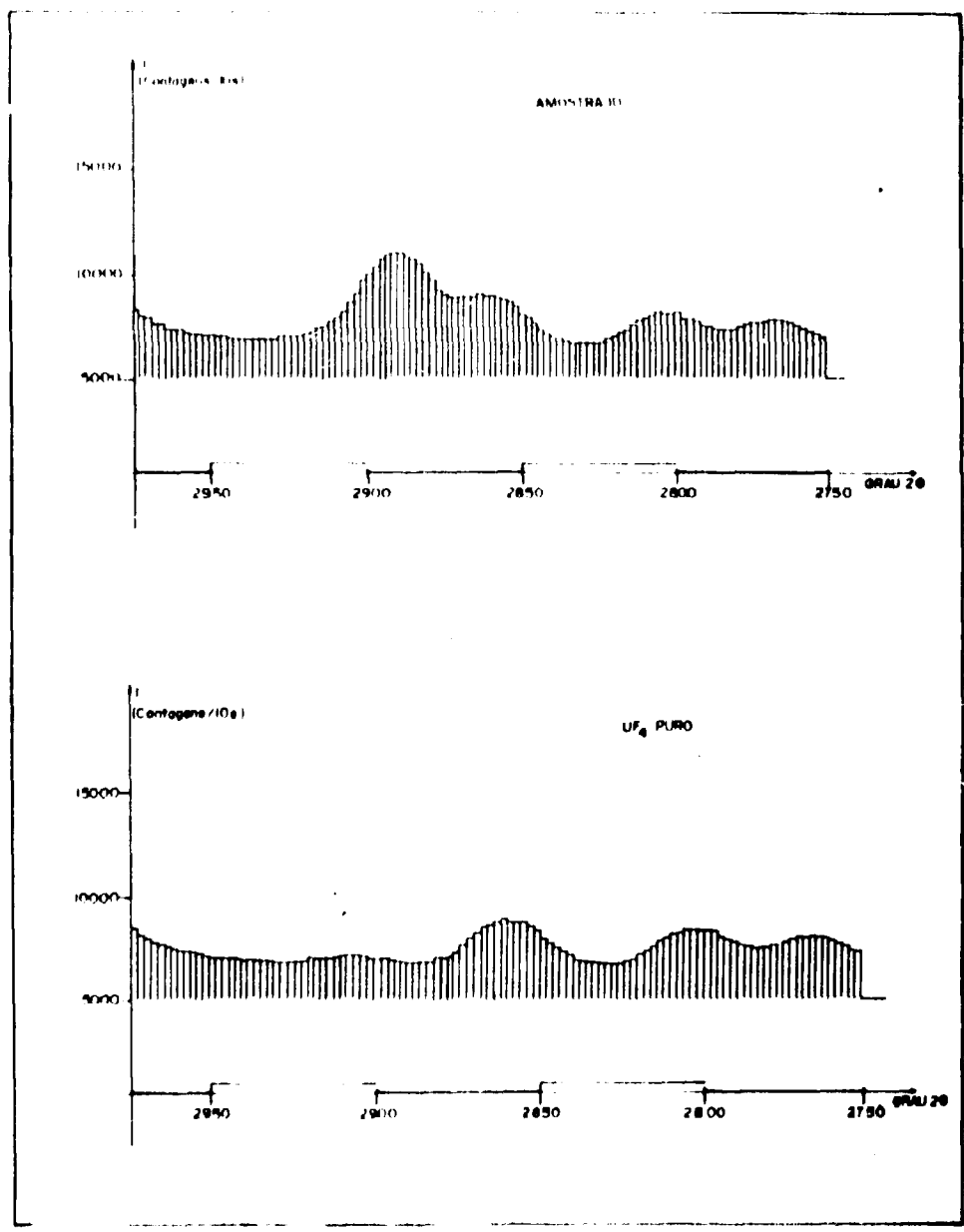


Figura 5 - Difractogramas das Amostras UF₄ Puro e Nº 10.

onde

I_j = a intensidade referente a quantidade de UO_2 na amostra.

I_{ji} = a intensidade de cada amostra (j) em cada passo (i).

I_{bgi} = a intensidade de cada passo (i) do background.

Assim, para a obtenção da intensidade integrada fez-se a somatória das intensidades do pico menos a somatória das intensidades do background, e efetuou-se em cada amostra correções apropriadas para minimizar o efeito de instabilidade das condições experimentais.

Corrigiu-se esta instabilidade determinando um fator (f_j) que é um valor médio de 15 passos de razão I_{ji}/I_{bgi} cujos valores de I_j foram retirados de uma região onde não existe nenhuma influência do pico referente ao UO_2 .

Determinou-se então o background fazendo,

$$I_{bgi} = f_j \sum_i (I_{UF_4})_i \quad (8)$$

Obteve-se a intensidade integrada de cada padrão, representando a quantidade de UO_2 presente no mesmo, segundo as expressões (7) e (8).

$$I_j = \sum I_{ji} - f_j \sum (I_{UF_4})_i \quad (9)$$

Na tabela VI tem-se representado todos os valores de I_j e nas figuras 6 e 7 tem-se I_j versus fração em peso de UO_2 , para as condições experimentais (a) e (b) respectivamente.

Tabela VI

Valores de I_j e x_{UO_2} .

| Amostra | x_{UO_2} (%) | I_j (a) | I_j (b) |
|---------|----------------|--------------|--------------|
| 1 | 0,19 | 0,79 ± 0,01 | 0,66 ± 0,01 |
| 2 | 0,20 | 0,47 ± 0,01 | 0,78 ± 0,01 |
| 3 | 0,43 | 1,25 ± 0,02 | 1,07 ± 0,02 |
| 4 | 0,68 | 1,99 ± 0,04 | 2,38 ± 0,04 |
| 5 | 1,01 | 2,64 ± 0,05 | 3,03 ± 0,05 |
| 6 | 1,37 | 3,67 ± 0,07 | 4,58 ± 0,08 |
| 7 | 1,83 | 6,42 ± 0,13 | - ± - |
| 8 | 2,29 | 7,50 ± 0,15 | 8,08 ± 0,14 |
| 9 | 3,31 | 10,35 ± 0,19 | - ± - |
| 10 | 3,85 | 12,96 ± 0,25 | 13,66 ± 0,24 |

Pelo cálculo de mínimos quadrados, obteve-se

$$I_j = \alpha + \beta x_{UO_2}$$

e para (a) tem-se $\alpha (a) = - 0,2651 \pm 0,2154$ $\beta (a) = + 3,340 \pm 0,110$ (10)

(b) $\alpha (b) = - 0,2182 \pm 0,1407$ $\beta (b) = + 3,586 \pm 0,075$ (11)

V – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Um método de análise não é completo sem o cálculo do desvio padrão e uma confirmação de sua reprodutibilidade.

Para tal, calcula-se a variância (s_o) ou o desvio padrão segundo ref. (4,5). Aplica-se o teste t para verificar se na curva padrão está incluído estatisticamente o ponto zero dentro de um nível de significância pré-estabelecido.

A reprodutibilidade pode ser confirmada verificando a igualdade estatística entre as variâncias calculadas para as curvas estabelecidas em diferentes ocasiões.

Aplica-se agora novamente o teste t usando os coeficientes angulares das curvas para verificar a existência de um paralelismo entre as mesmas.

V.1 – Variância

Usando

$$S_o^2 = \frac{\sum (y - Y)^2}{n - 2} \quad (12)$$

onde:

s_o = variância (desvio padrão)

y = valor de I experimental

Y = valor de I calculado por (10) e (11)

n = número de amostras

obteve-se:

$$s_o^2 (a) = 0,1829 \quad s_o (a) = 0,4276$$

$$s_o^2 (b) = 0,0741 \quad s_o (b) = 0,2722$$

V.2 – Teste t

Neste caso o teste t é aplicado para verificar se os valores de α das equações (10) e (11) podem ser consideradas iguais a zero.

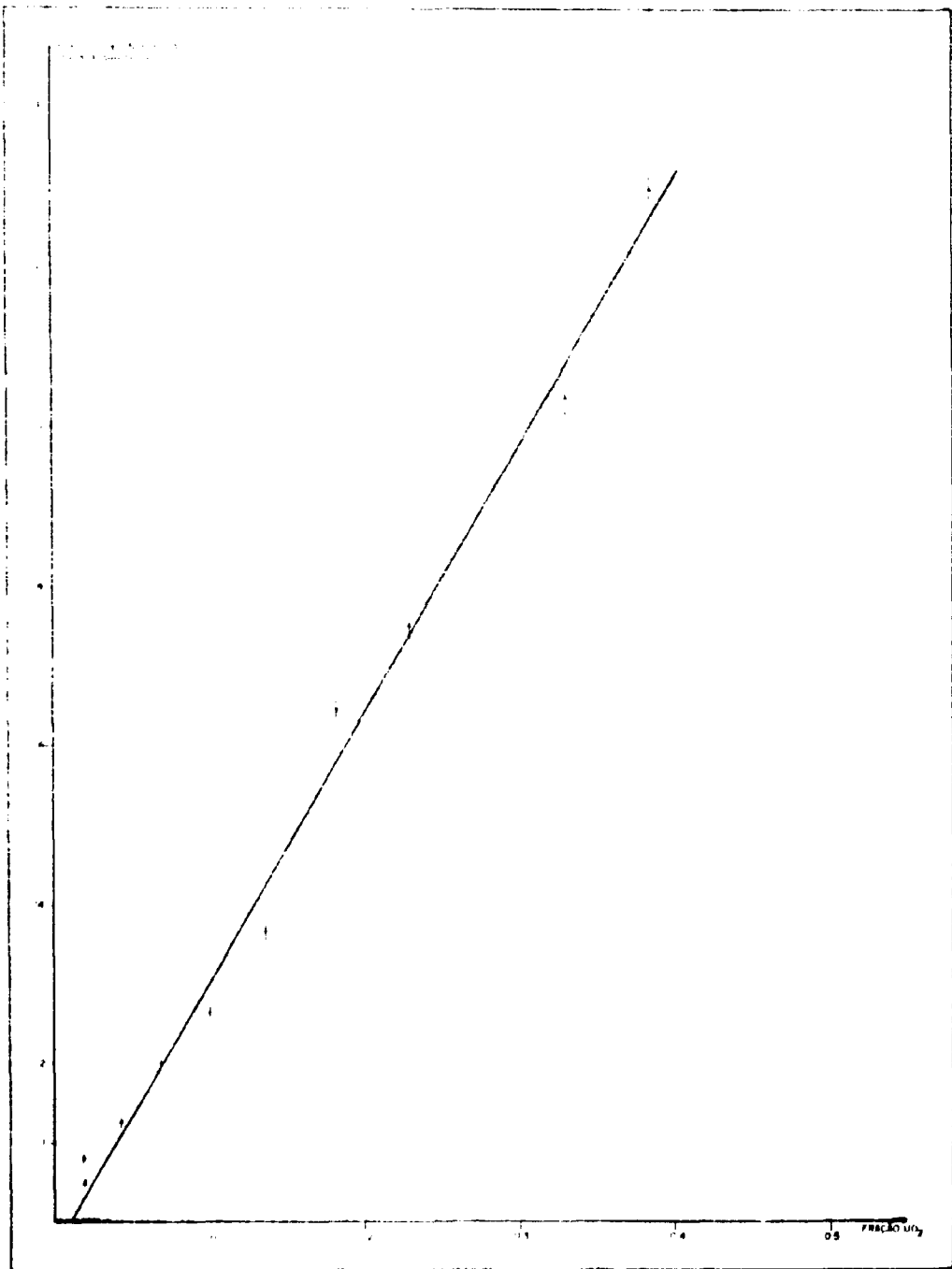


Figura 6 — Curva de Intensidade Versus Fração de UO_2 nas Condições Experimentais a.

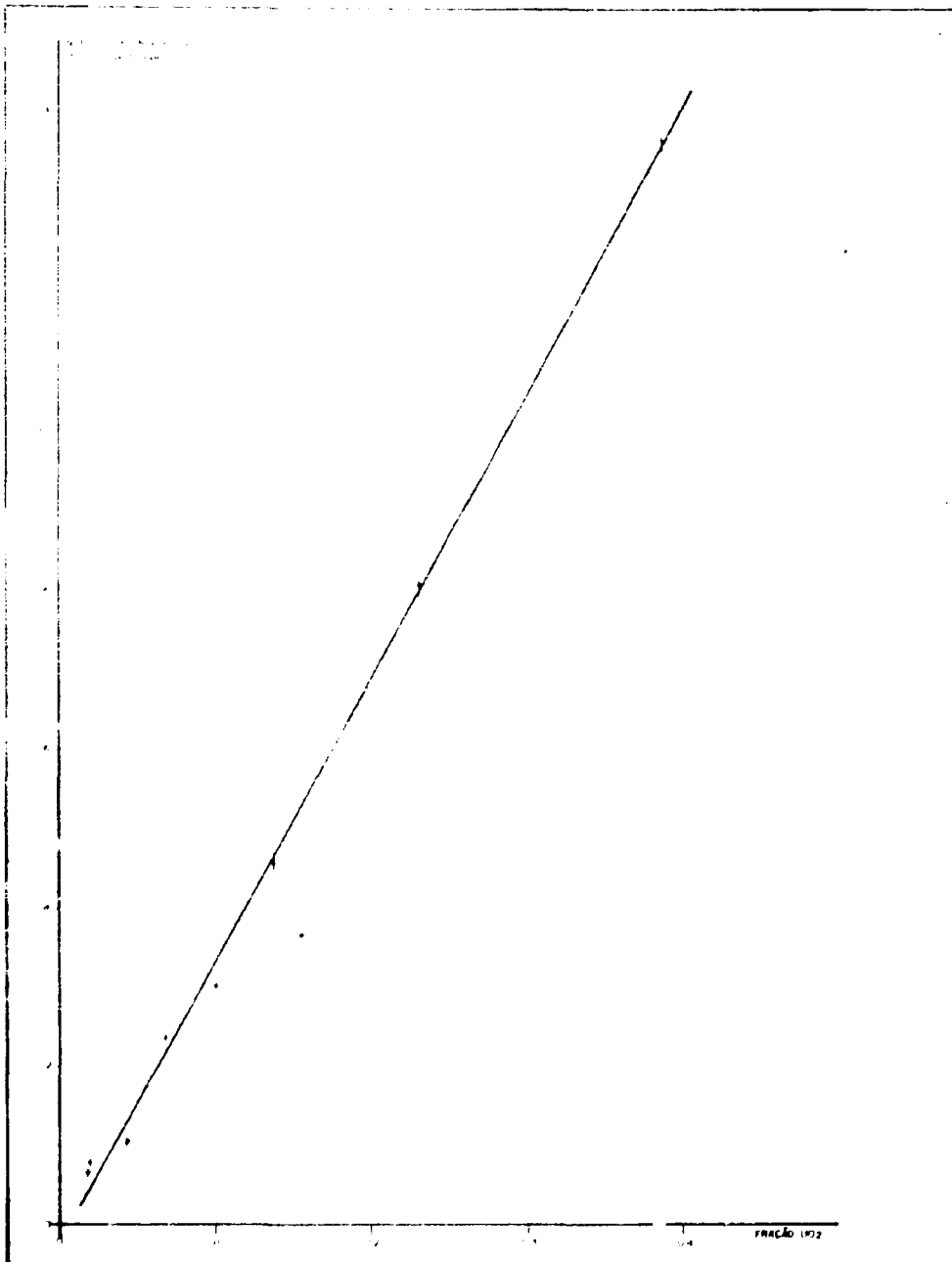


Figura 7 -- Curva de Intensidade Versus Fração de UO₂ nas Condições Experimentais b.

Sendo
$$t_{\alpha} = \frac{\alpha - 0}{s_{\alpha}} \text{ para } (n-2) \text{ graus de liberdade} \quad (13)$$

$$s_{\alpha}^2 = \frac{s_o^2 \sum x^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (14)$$

onde

s_{α} = variância de α

n = número de amostras

x = concentração de UO_2 nas amostras

Dai

$$s_{\alpha}^2 (a) = 0,0464$$

$$s_{\alpha}^2 (b) = 0,0198$$

$$s_{\alpha} (a) = 0,2154$$

$$s_{\alpha} (b) = 0,1407$$

$$t_{\alpha} (a) = 1,231$$

$$t_{\alpha} (b) = 1,55$$

$(n-2) = 8$ graus de liberdade

$(n-2) = 6$ graus de liberdade

Aceita-se a hipótese de α ser igual a zero estatisticamente quando o valor de t calculado é menor que o t tabelado, considerando o nível de significância desejado e os devidos graus de liberdade.

Conforme dados tabelados em (4) tem-se:

$$t_{0,05(8)} = 2,306$$

$$t_{0,05(6)} = 2,447$$

Computando os valores de t calculado com os respectivos t tabelados tem-se que em ambos os casos:

$$t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$$

o que indica que pode-se aceitar a hipótese dos α serem estatisticamente iguais a zero.

V.3 – Teste F

Para verificar a igualdade estatística entre as variâncias aplica-se o teste F num nível de significância desejado. Pode-se admitir a igualdade quando o F calculado é menor que o F tabelado.

$$F = \frac{s_o^2 (a)}{s_o^2 (b)} = \frac{0,1829}{0,0741} = 2,468 \quad (15)$$

para $(n_{(a)} - 2), (n_{(b)} - 2)$ graus de liberdade = (8,6)

○ F tabelado para um nível de significância de 0,05 e (8,6) graus de liberdade é 4,15.

Portanto o $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ e pode-se aceitar a hipótese da igualdade estatística entre as variâncias.

V.4 – Cálculo da Variância Média

Por:

$$s_o^2 = \frac{(n_{(a)} - 2) s_o^2(a) + (n_{(b)} - 2) s_o^2(b)}{(n_{(a)} + n_{(b)} - 4)} \quad (16)$$

para $[n_{(a)} + n_{(b)} - 4]$ graus de liberdade $s_o^2 = 0,1363$

V.5 – Teste t

Agora o teste t é aplicado para verificar se as retas (10) e (11) são paralelas ao nível de significância desejado.

Para tal, compara-se o t calculado e o t tabelado para $[n_{(a)} + n_{(b)} - 4]$ graus de liberdade.

Se o $t_{\text{calculado}}$ for menor que o t_{tabelado} pode-se aceitar que as retas são paralelas estatisticamente dentro do nível de significância pré-estabelecido.

$$t = \frac{\beta_{(a)} - \beta_{(b)}}{s_{\beta(a)} - \beta(b)} \quad \text{para } [n_{(a)} + n_{(b)} - 4] \text{ graus de liberdade} \quad (17)$$

$$s^2 \beta(a) - \beta(b) = s_o^2 (1/D_{(a)} - 1/D_{(b)}) \quad (18)$$

$$D = x^2 - n x^2 \quad (19)$$

Tem-se, então:

$$s_{\beta(a)}^2 - \beta(b) = 0,02136$$

$$s_{\beta(b)}^2 - \beta(b) = 0,14614$$

$$t = 1,683$$

Sendo o t tabelado igual a $t_{0,05(14)} = 2,14$, pode-se concluir que as retas são paralelas pois o $t_{\text{calculado}}$ é menor que o t_{tabelado} .

VI – CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

O objetivo fundamental deste trabalho foi desenvolver uma técnica de difração de raios-X no sentido de estabelecer um método analítico quantitativo.

Desenvolveu-se uma técnica de determinação de pequenas concentrações de UO_2 em produtos à base de UF_4 , com a preocupação principal de se criar um potencial analítico de rotina, capaz de atender diferentes serviços para fins de garantia de qualidade.

Como pode ser observado nos diagramas das figuras 2 e 3, o UF_4 inglês apresenta uma região isenta de picos em torno da posição (III) do UO_2 ; o mesmo não acontece com o UF_4 produzido no I.E.A., que apresenta picos naquela região devido às impurezas. No entanto, em decorrência dos objetivos deste trabalho, não utilizou-se o UF_4 inglês nas calibrações, embora este fato tenha dificultado a determinação das intensidades integradas no que diz respeito a correção do BG.

Como se observa na representação teórica de II versus fração em peso de UO_2 (Figura 1), o comportamento é praticamente linear, para pequenos teores de UO_2 ; assim, a faixa de concentração deste trabalho experimental envolveu concentrações de UO_2 até 4%.

Mesmo a presença de UO_2F_2 na mistura não causa nenhum problema pois μ_{UF_4} e $\mu_{UO_2F_2}$ são praticamente iguais.

A partir dos cálculos estatísticos expostos em V, pode-se verificar que numa amostra de UF_4 isenta de UO_2 e intensidade integrada é nula.

Numa análise de erros, conforme explícito no ítem V, pode-se calcular a precisão do método desenvolvido analisando o desvio padrão e determinando a faixa de erro que o mesmo incide nas concentrações de UO_2 . Obteve-se, assim, uma precisão de $\pm 0.08\%$ de UO_2 .

ABSTRACT

In the fluorination process, the final product UF_4 contain different levels of UO_2 as a contaminant. A routine method for quantitative analysis by x-ray diffraction has been developed.

Standard curves have been plotted using a standard mixtures of UO_2/UF_4 with measures of intensity of (III) peak of UO_2 by the step scanning process.

The integrated intensity versus UO_2 concentration curves present a linear behavior in the range from 0 to 4%.

A good reproducibility of measuring process has been observed through statistical analysis which permits to determine low fractions of UO_2 in UF_4 with $\pm 0.08\%$ of accuracy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1967.
2. CUSSIOL FILHO, A. & ABRÃO, A. *Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio por fluoridação de UO_2 obtido de diuranato de amônio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-379).
3. KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedure*. New York, Wiley, 1954.
4. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1963.

5. PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science*. New York, Wiley, 1961.
6. PEISER, H. S. et alii. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. London, The Institute of Physics, 1955.
7. VIES, J. D. et alii. Laboratory studies relating to green salt quality. In: PROCESS development quarterly progress report January-March, 1961. Weldon Spring, Mo., Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, May, 1961. (MCW-1464) p.25-42.
8. WARREN, B. E. *X-ray diffraction*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1968.
9. ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types. *Acta Cryst.*, 2:388-90, 1949.

