

BR 280 1507



**SOBRE O MINÉRIO URANÍFERO DO MORRO DO AGOSTINHO, POÇOS DE
CALDAS, MINAS GERAIS, BRASIL. DETERMINAÇÃO DO URÂNIO E
APRESENTAÇÃO DE UM ESQUEMA PARA O APROVEITAMENTO
DO URÂNIO E DO MOLIBDÊNIO DAS SUAS
LIXÍVIAS, POR TROCA-IÔNICA.**

Harko Tamura Matsuda

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 009

FEVEREIRO/1976

**SOBRE O MINÉRIO URANÍFERO DO MORRO DO AGOSTINHO, POÇOS DE
CALDAS, MINAS GERAIS, BRASIL. DETERMINAÇÃO DO URÂNIO E
APRESENTAÇÃO DE UM ESQUEMA PARA O APROVEITAMENTO
DO URÂNIO E DO MOLIBDÊNIO DAS SUAS
LIXÍVIAS, POR TROCA-IÔNICA**

Harko Tamura Matsuda

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco.
Apresentada e defendida em 28 de agosto de 1970,
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JANEIRO/1976

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

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

ÍNDICE

	pág.
Resumo	1
 CAPÍTULO I	
Introdução	1
 CAPÍTULO II	
Determinação Volumétrica de Urânio	8
 CAPÍTULO III	
Espectrometria de Raios Gama	11
1 – Introdução	11
2 – Considerações Teóricas	14
2.1 – Interação da Radiação Gama com a Matéria	14
2.2 – Espectrometria Gama	15
2.3 – Equipamento	16
3 – Parte Experimental	17
3.1 – Princípio do Método	17
3.2 – Técnica de Medida	17
3.3 – Curva de Calibração	19
3.4 – Equipamento Utilizado	21
3.5 – Interferências	21
3.6 – Determinação de Urânio em Algumas Amostras do Mineral e Comparação com o Método Químico	27
 CAPÍTULO IV	
Determinação de Quantidades Diminutas de Tório	28
1 – Introdução	28
2 – Método	28
 CAPÍTULO V	
Espectrometria de Raios-X Fluorescentes	31
1 – Introdução	31
2 – Considerações Teóricas	32
2.1 – Espectrógrafo de Raios-X	32

	Pág.
2.2 – Análise Qualitativa	34
2.3 – Análise Quantitativa	34
3 – Parte Experimental	35
3.1 – Preparação da Amostra	35
3.2 – Análise Qualitativa do Minério	35
3.3 – Análise Quantitativa do Minério	35
3.3.1 – Determinação da Espessura Crítica	35
3.3.2 – Seleção da Linha Analítica de Urânio	38
3.3.3 – Curva de Calibração	38
3.4 – Determinação de Urânio em Algumas Amostras do Minério e Comparação com os Resultados Químicos	38
 CAPÍTULO VI	
Medida de Nêutrons Atrasados	42
1 – Introdução	42
2 – Considerações Teóricas	44
3 – Parte Experimental	46
3.1 – Arranjo Experimental	46
3.2 – Tempo de Irradiação	47
3.3 – Tempo de Espera	47
3.4 – Tempo de Contagem	47
3.5 – Procedimento	49
3.6 – Condição de Contagem	49
3.7 – Verificação da Reprodutibilidade do Processo	49
3.8 – Determinação da Radiação de Fundo	49
3.9 – Curva de Calibração	49
3.10 – Determinação de Urânio em Amostras do Mineral e Comparação com o Método Químico	51
 CAPÍTULO VII	
Separação do Molibdênio e do Urânio em Resina Aniônica Fraca: Aplicação nas Lixívias Sulfúricas do Minério	53
1 – Introdução	53
2 – Parte Experimental	55
2.1 – Materiais e Reagentes	55
2.2 – Aparelhos e Colunas de Troca Iônica	55
2.3 – Operação da Coluna	56
2.4 – Procedimento	56
2.4.1 – Experiências com Molibdênio	56
2.4.2 – Experiências com Urânio	61
2.5 – Aplicação em Lixívias Sulfúricas do Minério	61

	Pág.
CAPÍTULO VIII	
Discussão e Conclusões	61
APÊNDICE I	
Determinação Colorimétrica do Ferro	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

SOBRE O MINÉRIO URANÍFERO DO MORRO DO AGOSTINHO, POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS, BRASIL. DETERMINAÇÃO DO URÂNIO E APRESENTAÇÃO DE UM ESQUEMA PARA O APROVEITAMENTO DO URÂNIO E DO MOLIBDÊNIO DAS SUAS LIXÍVIAS, POR TROCA-IÔNICA.

Harko Tamura Matsuda

RESUMO

Apresentam-se neste trabalho três métodos não destrutivos de determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, visando à sua determinação rápida. A tabela VIII-1 permite a comparação entre os métodos agora citados e uma análise química feita pelo método volumétrico.

- 1 - Espectrometria de raios gama, baseada na radioatividade natural, cuja análise se baseia na medida da intensidade do fotopico do tório-234 de 93 KeV, descendente imediato do urânio-238.
- 2 - Espectrometria de raios-X fluorescentes, que se baseia na medida da intensidade da linha $UL\alpha_1$ de ordem II.
- 3 - Medida de nêutrons atrasados emitidos na fissão de núcleos físséis quando irradiados com nêutrons térmicos.

Discute-se também nesta dissertação o comportamento de urânio e do molibdênio em relação ao sistema sulfúrico-resina aniônica. Fez-se um estudo comparativo de retenção de urânio e de molibdênio em resinas aniônica forte e aniônica fraca, bem como sua eluição seletiva por meio de reagentes adequados. O molibdênio é retido e eluído mais facilmente da resina aniônica fraca enquanto o urânio é retido e eluído melhor da resina aniônica forte. Em vista dos resultados obtidos, sugere-se um esquema para a separação desses elementos nas lixíviias sulfúricas do minério do Morro do Agostinho.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A região de Poços de Caldas, Estados de Minas Gerais e São Paulo, vem sendo objeto de estudo há muitos anos, quer pela natureza das rochas aí encontradas, quer pela ocorrências de minerais, algumas delas apresentando interesse econômico. Assim, são conhecidas, de longa data, suas rochas de natureza alcalina, todas objeto de numerosos trabalhos: brechas e tufo, ankaratritos, lavas fonolíticas, tinguaítos e fonólitos, foiaítos, lujauritos, chibinitos. De mesma data são referidos, por exemplo, seus depósitos de bauxito, de "caldasito" (mistura mecânica de zircão e de baddeleyíta), de argilas. Enquadrar-se-ia, aqui, a ocorrência de bastnaesita, um fluorcarbonato de metais céricos, do Morro do Ferro, que poderá se tornar uma fonte econômica de terras raras e tório, caso se confirmem as suspeitas de uma concentração substancial desse mineral.

A pesquisa minuciosa e sistemática da região de Poços de Caldas que vem se desenvolvendo há dez anos, aproximadamente, com o objetivo de localizar ocorrências novas de minerais de urânio, permitiu a descoberta, em 1965, de uma nova área de interesse para o urânio. Situa-se ela na parte central do planalto do maciço alcalino, mais precisamente no local conhecido pela designação de Morro de Agostinho, ver a figura 1.

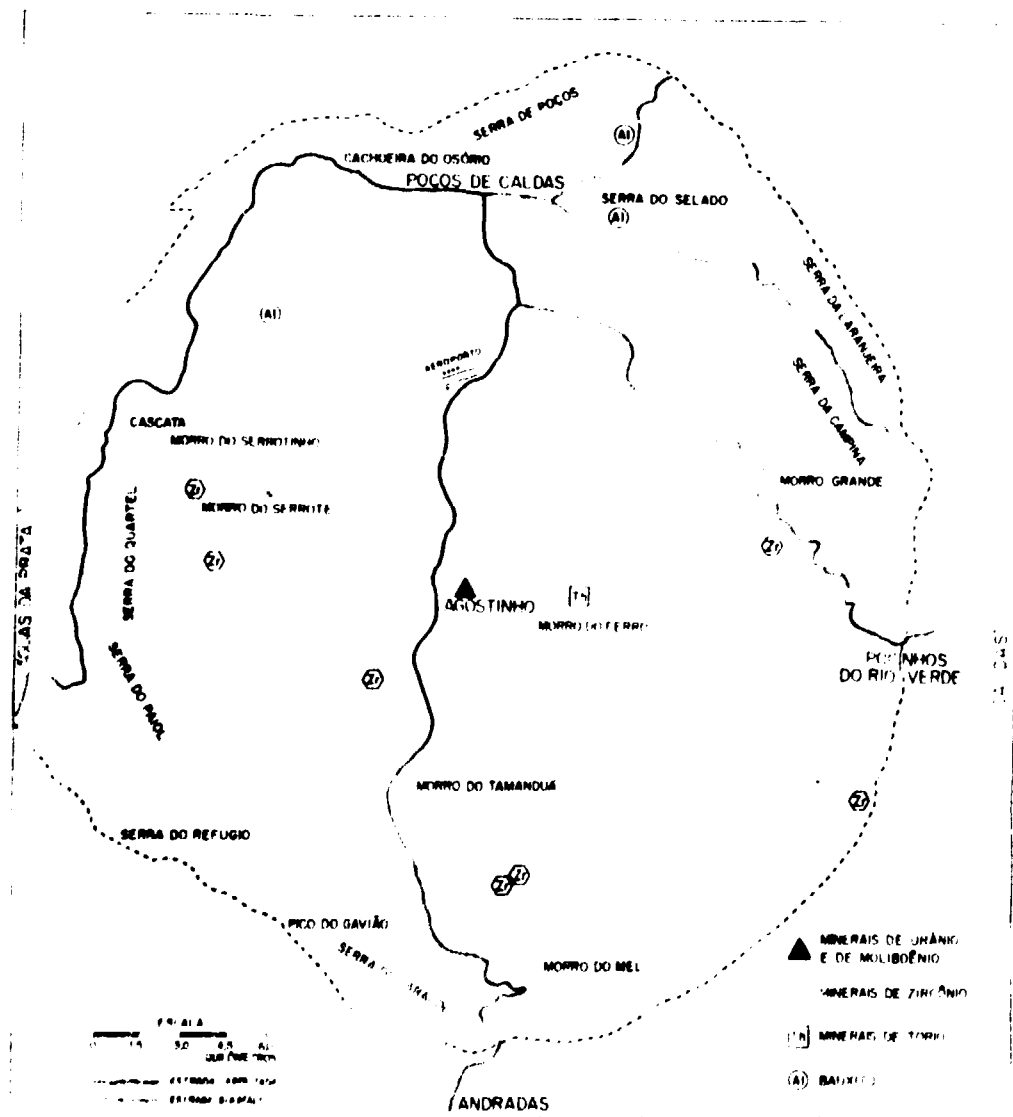


Figura 1 – Mapa do Maciço Alcalino de Poços de Caldas Tirado do Mapa Geológico da Mesma Região, Publicado em 1959 por Reinholt Ellert, Alfredo José S. Bjornberg e José Moacyr V. Coutinho.

As pesquisas já realizadas pelo Departamento de Exploração Mineral da Comissão Nacional de Energia Nuclear, nesse depósito, de características inteiramente diferentes das dos depósitos e ocorrências de minerais preferentemente zirconíferos, demonstraram que a maior concentração uranífera se encontra a 40 metros da superfície, estendendo-se horizontalmente por uma distância aproximada de 60 metros. As medidas radiométricas feitas ao longo da faixa principal da jazida evidenciaram que as concentrações de urânio variam de maneira irregular. Até a data em que a autora desta dissertação visitou a jazida em aprêço, em maio de 1970, o Departamento referido já tinha um reserva retirada de 450 toneladas de rocha portadora de urânio.

A área mineralizada encontra-se em uma rocha de estrutura fragmentada que tem sido descrita, como um tinguaito hidrotermalizado ("rocha potássica" em superfície)*. A região contendo o minério de urânio apresenta-se de cor escura o que permite distingui-la facilmente da cor clara da rocha encaixante, ver figuras 2 e 3.

Os fragmentos retirados dessa região exibem, por vezes, manchas metálicas, amarelas, de pirita. Nesses mesmos fragmentos destacam-se cristais diminutos de fluorita de cor roxa acentuada que formam concentrações bem visíveis. Em quase todos os fragmentos estudados é fácil distinguir manchas de cores azuis de várias tonalidades. Essas manchas são constituídas pelo mineral ilsemanita, provavelmente um óxido hidratado de molibdênio, $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou um sulfato também hidratado, $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que ter-se-ia originado da alteração do mineral molibdenita MoS_2 , ou de sua variedade, a jordisita que já foi identificada. Por vezes aparece sobre a massa escura do minério manchas verdes decorrentes da presença do mineral melanterita.

Com o emprego da técnica da autorradiografia foi possível determinar a distribuição do ou dos minerais radioativos constantes da massa mineralizada. A figura 4, uma autorradiografia de 20 dias de exposição, mostra claramente a distribuição quase uniforme das impregnações radicativas. A figura 5, obtida com uma exposição de 5 dias, mostra os minerais: policrasita (A) e monazita (B) que servem de comparação.

Não obstante o trabalho já realizado para a determinação do mineral ou dos minerais, não se conhece ainda a forma sob a qual o urânio está associado no minério. Esta informação facilitaria muito os trabalhos sobre o tratamento seletivo do minério para a solubilização do urânio.

Tendo a Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica participado dos estudos de aproveitamento econômico do minério, através do grupo de trabalho, GT80/69, criado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, verificou-se a existência no minério do Morro do Agostinho, de uma fração de urânio facilmente solúvel em meio ácido. Porém, esta solubilização é parcial, ficando sempre urânio remanescente no resíduo, após qualquer lixiviação ácida, quer nítrica, quer sulfúrica ou a mistura de ambas. Os estudos feitos pelo referido grupo de trabalho mostraram, ainda, que este urânio insolúvel está associado ao zircão, a relação correspondendo em média, a 500 ppm de U_3O_8 para cada 1% de ZrO_2 . Uma relação semelhante parece existir entre a fração solúvel do urânio e o molibdênio.

A tabela I mostra uma análise qualitativa e semiquantitativa de uma amostra colhida a 40 metros de profundidade e fornecida pelo laboratório espectrográfico do Centro Juan Vigon na Espanha, pela equipe do Dr. Miguel Roca Adel.

A análise quantitativa de urânio e de tório em matrizes complexas, tais como as encontradas na natureza, tem sido objeto de extensas pesquisas. Desenvolveram-se nos últimos anos, muitos métodos para determinação de urânio bem como de outros elementos de interesse na tecnologia nuclear. Aplicaram-se muitas técnicas clássicas e de análise instrumental para solucionar esses problemas. Assim, os métodos convencionais de análise, o volumétrico, o gravimétrico, o espectrofotométrico, o fluorométrico etc., cuja escolha depende em cada caso da quantidade de urânio presente na amostra, da natureza de seus componentes, dos elementos interferentes etc., dão resultados satisfatórios, porém, são métodos que consomem muito tempo e requerem um tratamento químico prévio muito laborioso.

(*) Segundo informação do geólogo chefe de Equipe de Campo Fixa de Poços de Caldas, Sr. Astúrio Garcia de Oliveira.

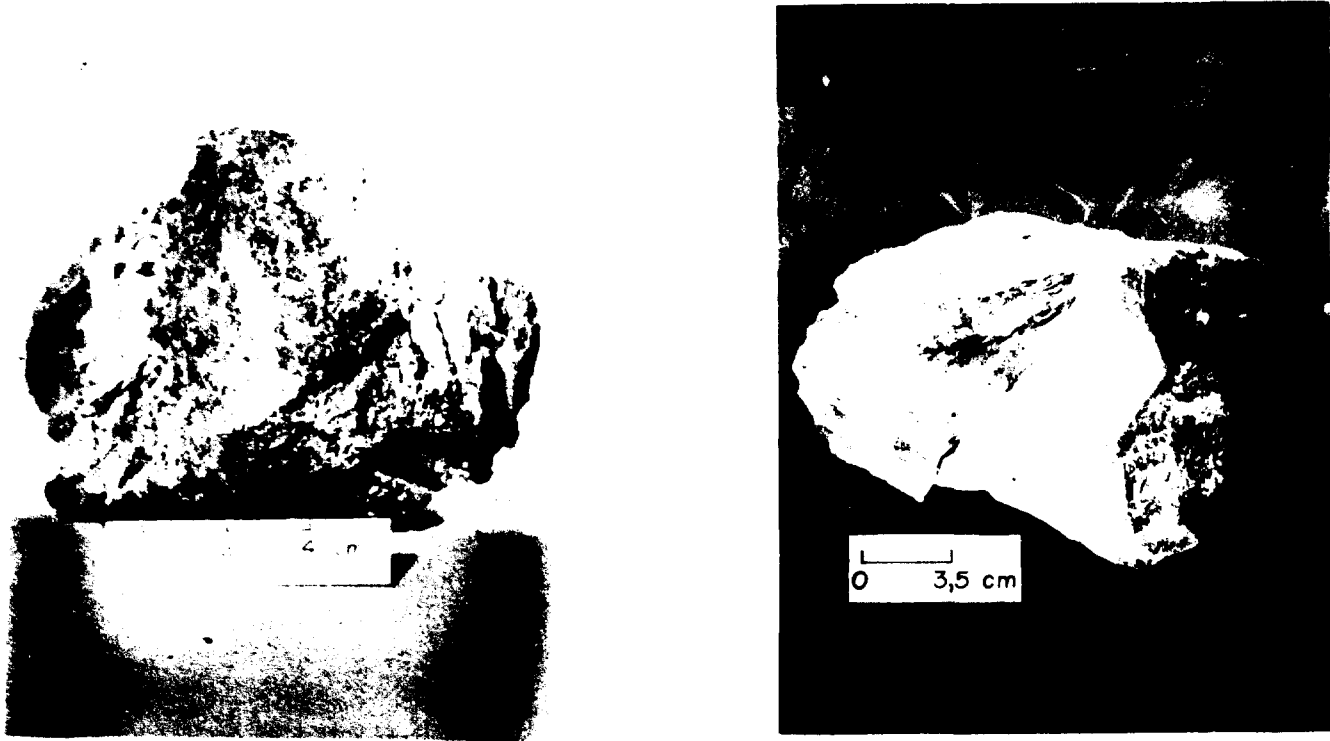


Figura 2 e Figura 3 — Fotografias de dois fragmentos do tinguaito hidrotermalizado do Morro do Agostinho. As manchas escuras nas faces de fratura são as regiões onde se encontram os minerais de urânio e de molibdênio, além da fluorita e da pirita.

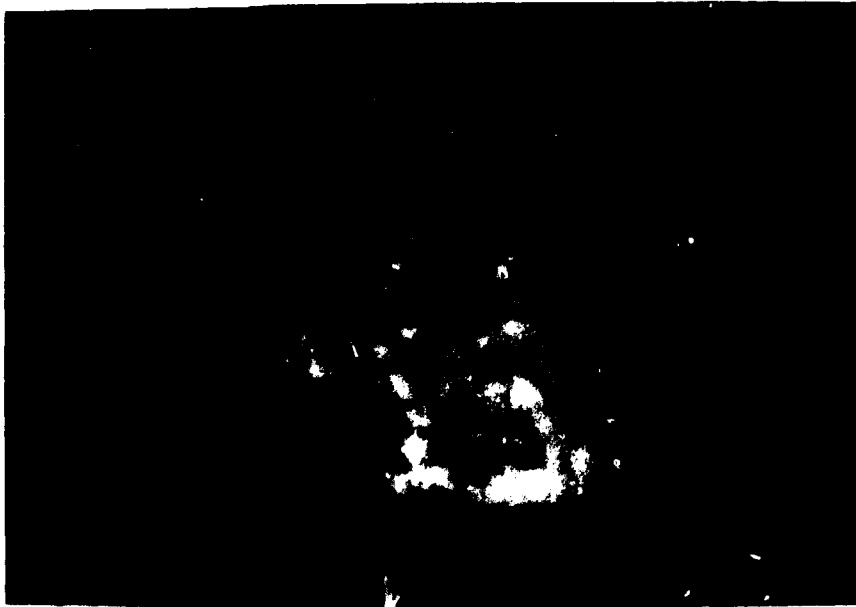


Figura 4 – Autorradiografia de 20 dias de exposição.

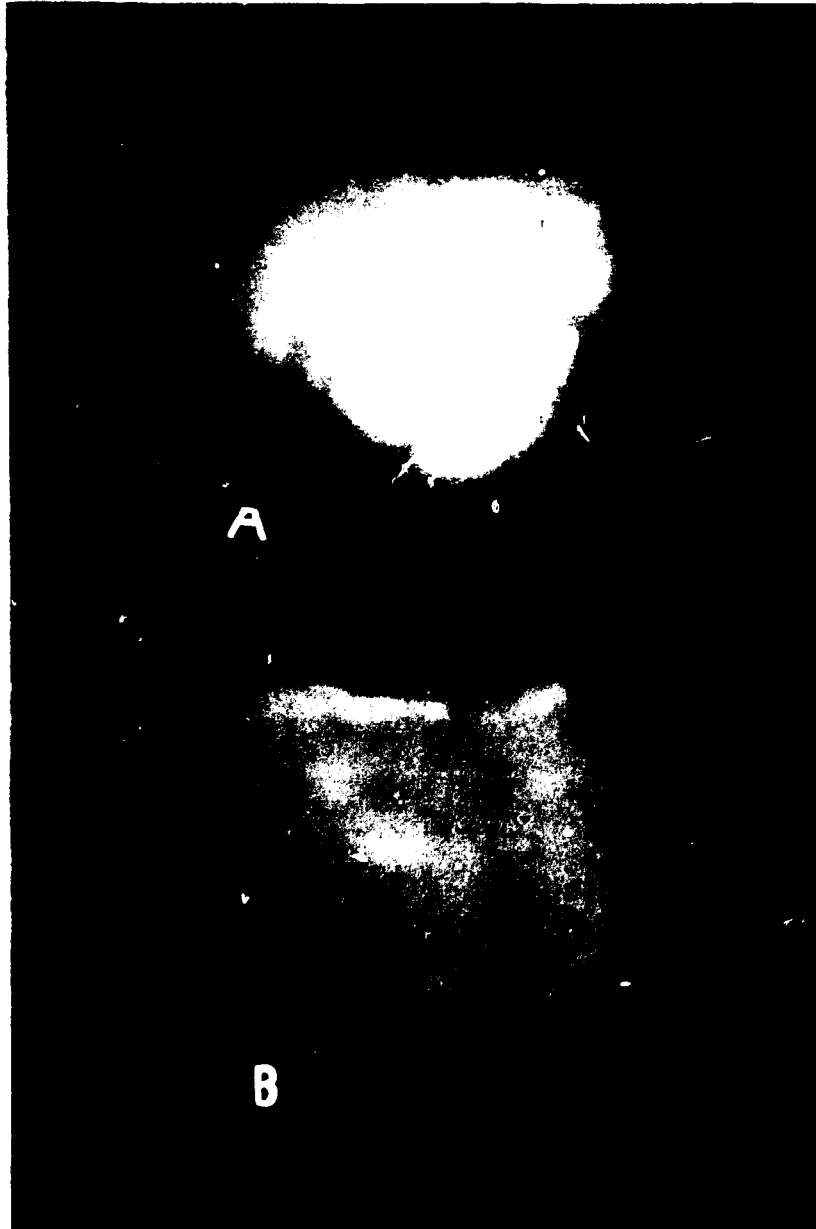


Figura 5 – Autorradiografia de 5 dias de exposição

A = policrasita

B = monazita

Tabela I

Análise espectrográfica semiquantitativa da partida nº 3 do minério do Morro do Agostinho. Análise efetuada no laboratório de espectrografia do Centro Juan Vigon na Espanha, pela equipe do Dr. Minuel Roca Adel.

Composição	%
Al ₂ O ₃	8,000
BaO	0,250
CaO	7,000
Fe ₂ O ₃	5,000
Ga ₂ O ₃	0,015
K ₂ O	7,000
Li ₂ O	0,100
MgO	0,250
MnO	0,045
MoO ₃	0,450
Na ₂ O	4,000
PbO	0,006
SiO ₂	54,00
SrO	0,300
TiO ₂	2,000
V ₂ O ₅	0,035
Y ₂ O ₃	0,025
ZrO ₂	1,500

Considerando-se a importância crescente desses elementos na Indústria Nuclear, e em vista das dificuldades experimentais para sua determinação, procurou-se dar maior ênfase aos métodos analíticos não destrutivos como a radiometria, a aplicação de nêutrons atrasados emitidos na fissão de núcleos físséis, a espectrometria de raios-X fluorescentes, a espectrografia óptica, a análise por ativação etc.

Neste trabalho, oferecemos uma contribuição aos estudos do minério do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, expondo alguns métodos de determinação de urânio, por meios não destrutivos, visando a sua determinação rápida e facilitando assim, os trabalhos de controle nos estudos de aproveitamento de urânio, ou de uma possível usina que poderia ser instalada no local.

Assim, apresentaremos três métodos diferentes não destrutivos, além do método químico clássico desenvolvido no laboratório de química analítica da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica. Esses métodos que passaremos a descrever separadamente, nos próximos capítulos, são:

- 1 - Espectrometria gama, baseada na radioatividade natural, cuja análise se baseia na medida da intensidade do fotopico do torio-234 (UX₁) de 93 KeV, descendente imediato do urânio 238.
- 2 - Espectrometria de raios-X fluorescentes, que se baseia na medida da intensidade da linha UL_α, de ordem II

3 – Medida de nêutrons atrasados emitidos na fissão de núcleos físseis quando irradiados com nêutrons térmicos

Apresentamos também nesta dissertação, uma sugestão para separação de urânio do molibdênio, das lixívias sulfúricas do minério, empregando uma resina aniônica fraca em lugar de resina aniônica forte como cita a maioria da literatura sobre o assunto. Essa separação baseia-se na fixação dos complexos $UO_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$, $UO_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e dos molibdatos em resina fraca e sua eluição seletiva.

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA DE URÂNIO

A determinação volumétrica de urânio aqui descrita é baseada nos trabalhos de Main⁽⁵⁾ e Brill e Col⁽⁶⁾. O princípio do método se baseia na redução de urânio à urânio-IV com cloreto estanoso, oxidação do urânio IV com o cloreto férrico e titulação do ferro-III com solução de dicromato de potássio usando difenilamina como indicador. O método utilizado para a determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho, como passaremos a descrever, foi modificado por A. Abrão e L. Federgrün no laboratório analítico da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

1 – Solubilização do Minério: Eliminação de Sílica e Fusão com Bifluoreto de Potássio.

Pesar analiticamente 2 gramas do minério finemente moído e transferir para um cadinho de platina. Adicionar 0,5 ml de HF concentrado e evaporar lentamente (banho de areia) para eliminar a sílica. Em seguida adicionar 10 g (5 vezes o peso da amostra) de bifluoreto de potássio e fundir lentamente em maçanico até fusão completa, obtendo-se um fluxo límpido. Esfriar. Adicionar 10 ml de ácido nítrico concentrado e evaporar, com agitação contínua, até secura. Repetir esta evaporação com ácido nítrico mais uma vez para a eliminação completa de fluor e sílica. Transferir a mistura para um copo de 250 ml, usando 10 ml de ácido nítrico concentrado e lavando com pouca água; evaporar. Repetir a evaporação com 10 ml de ácido nítrico concentrado (total de 4 evaporações). Transferir a solução para um funil de separação de 250 ml.

2 – Extração do Nitrato de Urânio com Fosfato de n-tributilo (TBP) – Varsol

Acertar a acidez livre da solução para HNO_3 3M, sendo o volume aproximadamente 50 ml. Extrair com 25 ml (FA/FO = 2/1) de uma mistura TBP 20% – Varsol durante um minuto. Transferir a fase aquosa para um funil de 250 ml e fazer mais duas extrações com 25 ml de TBP Varsol. Reunir as fases orgânicas. Desprezar a fase aquosa.

3 – Lavagem da Fase Orgânica

Remover as impurezas da fase orgânica com 5 porções sucessivas de 5 ml de solução de lavagem (HNO_3 0,8M + NH_4NO_3 2,0M), decantando e reunindo os extratos aquosos num funil de 125 ml. Guardar a fase orgânica lavada (FOL-1). Extrair as fases aquosas de lavagem com 25 ml de TBP-Varsol. Decantar e desprezar a fase aquosa. Lavar a fase orgânica com 3 porções de 2,5 ml de solução de lavagem, desprezando sempre a fase aquosa. Guardar a segunda fase orgânica lavada (FOL-2). Reunir FOL-1 + FOL-2.

4 – Reextração do Urânio

Reextrair o urânio das fases orgânicas lavadas FOL-1 + FOL-2 usando solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 g/l, adicionando um volume suficiente para que a fase aquosa fique levemente alcalina (papel indicador), o volume sendo de 15 a 20 ml. Agitar cuidadosamente. Separar a fase aquosa. Tratar a fase orgânica com mais 2 ml de solução de carbonato de amônio e 10 ml de água, agitar, separar a fase aquosa.

Reunir os dois extratos com carbonato e lavar com duas porções de 10 ml de CCl_4 , desprezando as fases orgânicas. Transferir o carbonato para um copo, evaporar até quase seco, adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, evaporar até quase seco. Garantir a destruição da matéria orgânica evaporando uma segunda vez com 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Tratar o resíduo com 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado e levar a volume em balão volumétrico de 25 ml.

5 – Correção para o Ferro

Dos 25 ml retirar 1 ml da solução para determinar ferro e aplicar uma correção devido à presença deste elemento. A determinação do ferro é feita colorimetricamente na presença do urânio. Os pormenores do método estão no apêndice 1.

Para a correção $1 \mu\text{g de Fe} = 0,0004475 \text{ ml de Ce}(\text{SO}_4)_2 \text{ de título } 0,04 \text{ N}$.

6 – Redução de Urânio

Pipetar 20 ml da solução contendo urânio para um copo de 100 ml e evaporar até secura. O urânio é determinado neste copo, após a evaporação da solução até secura. Ao resíduo seco adicionar 2 ml de HCl concentrado. Juntar 1 ml da solução de NaF 40 g/l e 1 ml de cloreto férrico 0,002 N (catalisador). Aquecer até ferver e juntar 1,5 ml da solução de cloreto estano. Deixar coberto com vidro de relógio em banho-maria durante 5 minutos. Adicionar mais 0,5 ml da solução redutora e continuar aquecendo em banho-maria durante mais 5 minutos. Repetir esta operação mais uma vez. Retirar o copo coberto com vidro de relógio do banho e proceder à titulação do urânio.*

7 – Titulação do Urânio Reduzido

Esfriar sob atmosfera de CO_2 a solução contendo urânio reduzido. Lavar o vidro de relógio e as paredes do copo com 2 ml de H_2SO_4 1:10. Precipitar o excesso de cloreto estano com 2 ml de solução saturada de cloreto mercúrico. Deixar o precipitado em repouso durante dois minutos. Juntar 1 ml da solução de sulfato férrico 8%. Agitar e adicionar 30 a 40 ml de H_2SO_4 1:10, juntar 0,3 ml de indicador difenilamina sulfonato de bário. Titular com solução de sulfato cérico 0,04 N, usando microbureta com divisões de 0,01 ml, até viragem nitidamente roxo. Durante toda a titulação manter a agitação constante, com agitador magnético, borbulhando-se CO_2 . Anotar o consumo da solução de sulfato cérico.

8 – Cálculo do Conteúdo de Urânio

Levando em conta a correção de ferro e a prova em branco dos reagentes, calcula-se o conteúdo do urânio:

$$1 \text{ ml sol. Ce}(\text{SO}_4)_2 \text{ } 0,04 \text{ N} = 4,7612 \text{ mg U ou } 5,6184 \text{ mg U}_3\text{O}_8$$

(* Se por qualquer motivo não for possível titular imediatamente a amostra preparada, guardá-la em atmosfera inerte (CO_2) — o que poderá ser feito num dessecador com água saturada em gás carbônico.

9 – Prova em Branco

O cloreto férrico juntado como catalisador para a redução do urânio pelo cloreto estânico consome solução oxidante. Também traços de substâncias oxidáveis pelo sulfato cérico (sobretudo ferro) e o próprio indicador, podem introduzir erros na titulação. A correção correspondente (prova em branco) deve ser subtraída do consumo da solução oxidante na titulação do urânio. Para isso repetem-se as operações descritas em 6) e 7), usando as mesmas quantidades indicadas dos reagentes. Anotar o consumo da solução de sulfato cérico.

10 – Reagentes

Ácido nítrico concentrado P.A.

Ácido sulfúrico concentrado P.A.

Ácido sulfúrico 1:10 deaerado com gás carbônico.

Ácido fluorídrico concentrado (40%) P.A.

Fluoreto de sódio, solução 40 g/l, NaF P.A.

Cloreto estânico, solução a 1% Dissolver 1 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de ácido clorídrico 1M. Filtrar a solução caso seja turva. Preparar esta solução diariamente.

Cloreto mercúrio, solução saturada Dissolver, a quente, 8 g de HgCl_2 P.A. em 100 ml de água destilada. A solução, quando fria, deve apresentar depósitos de cristais.

Sulfato férrico a 8%. Dissolver 80 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (aproximadamente 75% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ p.a.) em um litro de água destilada contendo 100 ml de H_2SO_4 1:1.

Carbonato de amônio, solução 100 g/l, em água destilada.

Sulfato cérico, solução 0,04N.

A solução padrão 0,04N de sulfato cérico é preparada por diluição de uma solução padrão 0,1N. Pesar aproximadamente 20 g de CeO_2 (o óxido de cério pode conter outras terras raras). Convém usar o óxido de cério não calcinado para que se consiga solubilização mais fácil em ácido sulfúrico. Atacar lentamente com ácido sulfúrico concentrado, de modo a obter subsequentemente uma solução 1 a 2 N em H_2SO_4 livre (usando-se um óxido de cério com pureza acima de 90% o consumo de ácido sulfúrico nesta operação será de 65 a 70 ml). Aquecer a mistura a $125-130^\circ\text{C}$, até que a porção não dissolvida adquira uma coloração amarela brilhante. Adicionar 750 ml de água destilada e continuar o aquecimento durante 1 hora a $75-80^\circ\text{C}$. Filtrar por placa de vidro porosa e elevar o filtrado a um litro. O resíduo não dissolvido consiste principalmente em cério não atacado e pode ser usado na preparação subsequente. Padronizar esta solução com oxalato de sódio p.a., procedendo da seguinte maneira: secar o oxalato de sódio numa estufa a $105-110^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Pesar analiticamente 0,2 g. Transferir para um erlenmeyer adicionando 50 ml de água e 15 ml de H_2SO_4 4 N Juntar a solução de sulfato cérico em pequeno excesso. Aquecer a solução durante 5 minutos mantendo a temperatura a 60°C . Resfriar e titular o excesso de cério com uma solução padrão de sal de Mohr, usando uma gota de o-fenantrolina ferrosa como indicador. Calcula-se o título da solução de cério da seguinte forma:

$$T_{\text{Ce}} = \frac{14,924 p - v_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}}}{v_{\text{Ce}}}$$

T_{Ce} = normalidade da solução cério cérico

v_{Ce} = volume da solução cério cérico colocada

v_{Fe} = volume gasto da solução de sal de Mohr

T_{Fe} = normalidade da solução de sal de Mohr

p = peso em gramas do oxalato de sódio

Sal de Mohr, solução padrão 0,01N. Pesar, analiticamente, 1,96 g de sal de Mohr p.a., dissolver em água destilada com 20 ml de H_2SO_4 1:1 e completar a volume em balão volumétrico de 500 ml.

Solução de o-fenantrolina ferrosa Pesar 0,980 g de sal de Mohr e 1,486 g de monohidrato de o-fenantrolina p.a. Dissolver em 75 ml de água destilada. Colocar a volume em balão volumétrico de 100 ml. Para as titulações diluir 25 ml desta a 100 ml com água destilada.

Cloreto férrico, solução 0,002 N. Dissolver 0,5585 g de ferro metálico p.a. (Merck) em 20 ml de HCl p.a. Oxidar a solução com algumas gotas de água oxigenada concentrada e completar o volume a 500 ml em balão volumétrico. A partir desta solução 0,02 N preparar, por diluição, uma solução 0,002 N de cloreto férrico em HCl 6M.

Solução de lavagem da fase orgânica,

HNO_3 0,8 + NH_4NO_3 2,0M.

Solução indicadora – difenilamina sulfonato de bário. Agitar 1,6 g de difenilamina-sulfonato de bário com 500 ml de água destilada acidulada com 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Após 24 horas, filtrar a solução.

CAPÍTULO III

ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

1 – INTRODUÇÃO

O método radiométrico para a determinação de urânio e de tório em minérios radioativos apresenta grande interesse, por tratar-se de uma análise não destrutiva e rápida. É ainda de grande importância, pois, permite distinguir facilmente se a radioatividade de um mineral é devida ao urânio, ao tório ou a ambos os elementos. Esta informação é obtida por meio de uma simples análise do espectro de energias das radiações gama dos descendentes das famílias do urânio e do tório.

Encontram-se na literatura numerosos trabalhos baseados na radioatividade natural do urânio e do tório^(7,8,14,15) ou de ambos simultaneamente^(9,10,11,12,13).

A análise radiométrica pode ser feita por meio de medidas integrais ou medidas diferenciais. A medida integral baseia-se na contagem simultânea ou em separado de radiações alfa, beta e gama emitidas por radioisótopos. A medida diferencial permite fazer-se uma análise do espectro de energias das partículas alfa, beta ou das radiações gama.

Entre as medidas integrais, o método beta-gama permite determinar o conteúdo de urânio na amostra, independentemente do equilíbrio radioativo, por contagem simultânea das radiações beta e gama. Lapointe e Williamson⁽⁷⁾ e Thommret⁽⁸⁾ empregaram este método para a determinação de urânio.

Deve-se mencionar, também, os métodos que empregam a combinação de duas contagens integrais diferentes de um mesmo tipo de partícula usando duas discriminações de energias diferentes, como por exemplo, os métodos gama-gama e alfa-alfa. K. Whithan⁽⁹⁾ empregou o método gama-gama

para a determinação simultânea do urânio e do tório, utilizando os radioisótopos naturais bismuto-214 para a medida do urânio e bismuto-212 para a determinação do tório, aplicando a técnica de espectrometria gama. Para todos estes métodos o minério deve apresentar condições de equilíbrio secular.

A melhor medida do tipo integral pode ser obtida pelo emprego simultâneo dos métodos beta-gama e gama-gama. P. W. DeLange⁽¹⁰⁾ combinou o método beta-gama e gama-gama e desenvolveu o método beta-gama-gama para a análise de urânio e de tório nos minérios, quer esteja ou não a amostra em equilíbrio secular.

Considerando um minério radioativo, o qual tem uma idade geológica (maior ou igual a 10^6 anos) suficiente para garantir o estado de equilíbrio secular, mesmo que esta condição seja satisfeita, pode ocorrer uma desordem que perturba o equilíbrio da família do urânio (a família do tório, após alguma perturbação retorna rapidamente ao estado de equilíbrio). As perturbações mais frequentes do equilíbrio radioativo são: a separação de urânio do rádio devido aos agentes químicos ou físicos (isto é, infiltração de água acidulada ou vapores de natureza hidroterma) e perda de radônio por difusão.

No primeiro caso, o material originalmente em equilíbrio se separa em duas frações: uma enriquecida com rádio que entra em equilíbrio com seus descendentes mas não com a fração de urânio remanescente; e a outra parte enriquecida com o urânio que se encontra em equilíbrio com o tório-234 e o protactínio-234. A figura 3-1 mostra a família do urânio 238 e seus descendentes. No segundo caso, o equilíbrio secular até o rádio é mantido, enquanto os descendentes do radônio aparecem em equilíbrio interno dependente do coeficiente de difusão do gás no mineral. Em ambos os casos, o grupo do rádio no intervalo radônio-222 e chumbo-210 está em equilíbrio interno. O chumbo-210 está excluído porque tem uma meia-vida relativamente longa (22 anos). Entretanto este desequilíbrio não limita a validade do método beta-gama-gama porque somente o protactínio-234 (UX_2) contribui na contagem, enquanto as radiações beta e gama de todos os outros componentes do grupo são eliminados da contagem por recurso de ordem experimental.

Embora os resultados obtidos por DeLange sejam bem concordantes com os valores relatados por métodos químicos o procedimento tem a desvantagem de requerer um equipamento muito sofisticado e o cálculo consome muito tempo.

Do ponto de vista teórico, os métodos diferenciais são considerados melhores porque resolvem completamente o problema da determinação qualitativa e quantitativa de vários componentes da família do urânio e do tório. O método diferencial de energia gama emprega geralmente como detector um cristal cintilador de iodeto de sódio ativado com tálio e um simples analisador monocanal de raios gama. Tendo, porém, um minério em equilíbrio radioativo, a determinação é muito facilitada quando se usa um analisador multicanal de raios gama para a resolução dos fotopicos individuais dos descendentes do urânio e do tório. Dessa maneira, Adams⁽¹¹⁾ determinou o conteúdo de urânio e de tório nos minérios medindo os fotopicos de 1,76 MeV do bismuto-214 e 2,62 MeV de tálio 208, embora estes radioisótopos tenham uma atividade relativamente baixa, mas explorando a possibilidade da contagem por um tempo maior.

E. A. Uken⁽¹²⁾ e Col. aplicaram o método radiométrico para a determinação simultânea do urânio e do tório em minérios, usando uma técnica que requer a amostra em equilíbrio radioativo. Assim, com as amostras de minerais em equilíbrio secular, estes autores mediram o fotopico de 0,240 MeV de chumbo-212 para a determinação de tório e o fotopico de 0,352 MeV de chumbo-214 para a determinação de urânio.

Yabubovich e Zussu⁽¹³⁾ determinaram pela técnica radiométrica os elementos urânio, tório, rádio e potássio em minerais, medindo os seguintes fotopicos: tório-234 (93 KeV), chumbo-212 (240 KeV), chumbo-214 (340 KeV) e potássio-40 (450 KeV), contando cada amostra durante 30 minutos e resolvendo um sistema de 4 equações matemáticas. Este método requer, ainda, que a amostra se encontre em equilíbrio secular.

Avril e Grenier⁽¹⁴⁾ aplicaram o fotopico do chumbo-214 para uma pre-concentração de minérios de urânio pelo método radiométrico.

Bloxam⁽¹⁵⁾ fez a determinação quantitativa de urânio e de tório em rochas silíceas e de outros materiais geológicos através da contagem gama nos fotopicos de 1,76 MeV e 2,62 MeV, respectivamente.

Bourseau, Fabre e Zini⁽¹⁶⁾ determinaram o conteúdo de urânio em efluentes de lixírias de minérios de urânio, usando o fotopico do urânio-235, sendo este pico medido com o auxílio de um analisador monocanal. Entretanto as soluções analisadas continham radioatividade provenientes das diferentes concentrações dos radioisótopos de rádio-226 e tório-230, estes tendo uma energia gama próxima a do fotopico do urânio-235, sendo assim grave interferência. Para evitar tais interferências os autores fizeram uma separação química por coprecipitação de tório-230 e de tório-234 com fluoreto de cálcio, e de rádio-226 com sulfato de bário.

A. Abrão e H. Tamura⁽¹⁷⁾ fizeram uso de um método radiométrico para a determinação de urânio, por espectrometria gama, baseado na medida do fotopico do urânio-235 (185 KeV), usando um analisador monocanal. Com este procedimento, analisaram-se várias soluções de sais de urânio. Estas soluções foram preparadas por dissolução de diuranato de sódio relativamente novo, precipitado há menos de 10 anos. Assim sendo, as soluções não continham rádio-226 e tório-230 com atividade suficientemente alta para interferir na medida do fotopico do urânio-235.

O método aqui descrito é também radiométrico por espectrometria gama, para a determinação direta de urânio no mineral radioativo do Morro do Agostinho. Porém, como o mineral apresenta baixo teor de urânio, não foi possível medi-lo através do fotopico do urânio-235 (185 KeV), pois, não se conseguiu detectar esta energia com muita precisão com o uso de um simples analisador monocanal. Recorreu-se então, ao fotopico de tório-234 (93 KeV), descendente imediato do urânio-238, para a determinação indireta do urânio. Exige-se, neste caso que o minério se encontre em equilíbrio radioativo e que ele não contenha ou tenha baixa percentagem de tório, pois, este interfere na medida do fotopico de tório-234. Ainda mais, o método que aqui se descreve foi aplicado e responde somente à determinação de urânio neste mineral, sendo temerária sua aplicação a outros minerais uraníferos de ocorrência diversa da que constitui o objeto deste trabalho.

2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Interação da Radiação Gama com a Matéria

A radiação gama, dada sua natureza eletromagnética sofre interação com a matéria por mecanismos diferentes das partículas carregadas. Enquanto estas reagem diretamente, produzindo íons, os fótons podem interagir por várias maneiras diferentes, mas não por ionização primária, pois não são partículas carregadas. Existem três mecanismos que são os mais importantes para a detecção dessa radiação: o efeito fotoelétrico, o espalhamento Compton e a produção de pares.

No efeito fotoelétrico, um fóton de energia $h\nu$ sofre interação com o átomo como um todo. Sua energia é transferida a um elétron usualmente pertencente à camada mais interna do átomo. O elétron é expulso com uma energia cinética, $E_c = h\nu - E_b$, onde E_b é a energia de ligação do elétron orbital no átomo. A vaga deixada pelo elétron que sofreu ejeção provoca um rearranjo dos elétrons orbitais do que resulta a emissão de um ou mais raios-X característicos com energia total E_b .

No efeito Compton, há uma interação entre o raio gama incidente e um elétron periférico. A interação pode ser analisada como uma colisão elástica entre o fóton incidente e o elétron. A energia do fóton incidente é compartilhada, após a colisão, pelo fóton espalhado e o elétron. A aplicação das leis da conservação de energia e da quantidade de movimento à colisão do fóton primário com o elétron livre nos conduz a expressão:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + (1 - \cos\theta) h\nu / mc^2}$$

onde:

h = constante de Planck

ν = frequência

$h\nu'$ = é a energia do fóton espalhado

θ = é o ângulo definido pelas direções do fóton primário e o fóton espalhado

A energia cinética do elétron deslocado será:

$$E_c = h\nu - h\nu'$$

Na produção de pares, o fóton primário desaparece e sua energia é usada em parte para criar um par pósitron-elétron e o restante se manifesta como energia cinética destas partículas. Para que o processo seja possível a energia do raio gama deve ser maior do que a equivalente à massa de repouso total do par elétron-pósitron: $2mc^2 = 1,02$ MeV. Além disto, o evento deve ocorrer no campo Coulombiano do núcleo. A energia cinética do par é dada por: $E_{c\text{par}} = h\nu - 1,02$ MeV.

2.2 – Espectrometria Gama

Cada radioisótopo possui um esquema de desintegração próprio, emitindo uma ou mais partículas ou radiações com energias determinadas. As energias das radiações produzidas por um radioisótopo, podem ser convenientemente estudadas por meio de um detector de cintilação associado a um analisador de pulsos ou espectrômetro de raios gama. Para isso todo raio gama é transformado em um pulso de voltagem. A absorção da energia da radiação gama e subsequente ocorrência de cintilação luminosa no cristal a ser registrada pela fotomultiplicadora, pode ocorrer por qualquer um dos três processos já citados: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton ou a produção de pares.

A predominância de um dos processos depende da energia da radiação gama e do material absorvente. Se o cristal for de iodeto de sódio, o efeito fotoelétrico é predominante para as energias gama inferiores a 260 KeV; o efeito Compton para a energia entre 260 KeV e 6,9 MeV; e a produção de pares para as energias maiores do que 6,9 MeV.

Se se usa um detector linear, a altura do pulso é proporcional à energia dos raios gama e a frequência do pulso é proporcional à intensidade. O espectro de energia é assim transformado em um espectro de pulsos e o mesmo pode ser verificado, utilizando um analisador de altura de pulsos.

Um espectrômetro gama deve constar então de um detector linear no qual haja proporcionalidade entre o pulso de saída e a energia da radiação incidente. Este é o caso de cintiladores e particularmente de iodeto de sódio no qual a luz produzida é proporcional à energia da radiação incidente e portanto o número de elétrons arrancados pelo fotocátodo é proporcional à energia incidente.

Fazendo-se uma análise da altura dos pulsos no analisador, ter-se-á o espectro de altura de pulsos versus contagem por tempo, que será o espectro da fonte radioativa.

2.3 – Equipamento

Um espectrômetro gama compreende em princípio as seguintes partes:

- a) Um sistema detector para a conversão de raios gama em pulsos elétricos proporcionais à sua energia (detector de cintilação). Este sistema consta de um cristal de cintilação, uma fotomultiplicadora e um pré-amplificador. O cristal de cintilação converte os raios gama em luz. Os fótons de luz incidem na superfície fotosensível da fotomultiplicadora, geram os elétrons, que vão produzir um pulso elétrico cuja amplitude é proporcional à intensidade luminosa e em última análise, à energia da radiação gama.
- b) Uma fonte de alta tensão estabilizada para a fotomultiplicadora.
- c) Um amplificador linear para a amplificação dos pulsos.
- d) Um analisador de altura de pulsos que permite uma medida seletiva da altura dos pulsos.
- e) Um escalímetro para contar os pulsos selecionados.
- f) Outros acessórios tais como, medidor de razão, registrador podem ser acoplados.

A figura 3-2 mostra o esquema de um espectrômetro de raios gama.

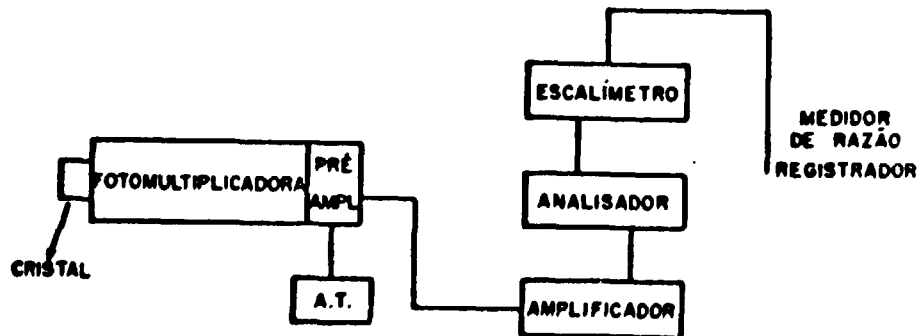


Figura 3-2 – Esquema de um espectrômetro de raios gama.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Princípio do Método

A determinação radiométrica de urânio no minério, por espectrometria gama, baseia-se na medida da altura do fotopico de 93 KeV correspondente ao tório-234, descendente imediato do urânio-238.

3.2 – Técnica de Medida

O minério deve estar finamente moído antes de se proceder a qualquer medida radiométrica. Para a determinação de urânio por espectrometria gama estudou-se, inicialmente, a influência da granulometria na medida da atividade da amostra. Preparou-se então uma série de amostras do mesmo minério variando-se o tamanho da partícula da seguinte maneira: -200 + 325, -150 + 200, -100 + 150, -65 + 100 e -20 + 65 malhas*. Pesou-se uma quantidade mais ou menos constante de cada uma das amostras, em tubos plásticos de contagem, mantendo sempre o mesmo volume (3 ml), para não alterar a geometria de contagem. Fez-se uma contagem total durante 10 minutos para cada amostra, utilizando um espectrômetro de raios gama e um cristal de iodeto de sódio ativado com tálio, de 2 polegadas, como detector. Ver a tabela III.1.

Tabela III-1

Influência da granulometria na medida da atividade.

Granulometria (malhas)*	Minério (g)	Tempo de contg. (min.)	Atividade	CPM	CPM-BG	CPM-BG/g.minério
-200 + 325	1,504	10	14654	1465	987 ± 25**	656 ± 17**
-150 + 200	1,536	10	14739	1474	996 ± 25	648 ± 16
-100 + 150	1,283	10	12348	1235	757 ± 24	590 ± 18
-65 + 100	1,618	10	13996	1400	922 ± 25	570 ± 15
-20 + 65	1,489	10	13191	1319	841 ± 25	565 ± 17

* 325 malhas = 0,044mm; 200 mesh = 0,074mm; 150 mesh = 0,105mm; 100 mesh = 0,149mm; 65 mesh = 0,210mm; 20 mesh = 0,841mm.⁽¹⁴⁾

** Desvios padrões

Pelos resultados pode-se verificar que não há muita influência da granulometria, notando-se uma pequena diminuição da atividade nas amostras com grânulos maiores, provavelmente por absorção da radiação na própria amostra. Porém, para a análise de urânio, por espectrometria de raios gama, estabeleceu-se o seguinte padrão: granulação de 100 malhas (0,149 mm), para se obter sempre a mesma geometria.

Para a determinação de urânio, basta medir diretamente 3 ml do minério no tubo plástico de contagem de 1 cm de diâmetro por 12 cm de comprimento, pesando-se analiticamente a amostra. A altura correspondente a um volume de 3 ml no tubo de contagem é muito importante. Como se pode observar pela Figura 3-3 existe uma proporcionalidade entre a altura do fotopico analisado e o volume

(*) Os valores correspondentes em milímetros podem ser encontrados no Perry's Chemical Engineers' Handbook, 4ª edição, página 21-51⁽¹⁹⁾

da amostra analisada. Esta relação linear só é observada até um volume de 3 ml, razão pela qual se estabeleceu este valor para todas as determinações. É conveniente ainda manter este volume para garantir a mesma geometria de contagem em todas as amostras. Para a determinação dessa geometria foi usada uma solução de nitrato de urânio 90gU/l, medindo a atividade no fotopico do urânio-235 de 184 KeV.

Em seguida, resta registrar o espectro gama, utilizando um detector de NaI(Tl), um analisador monocanal de raios gama e um registrador.

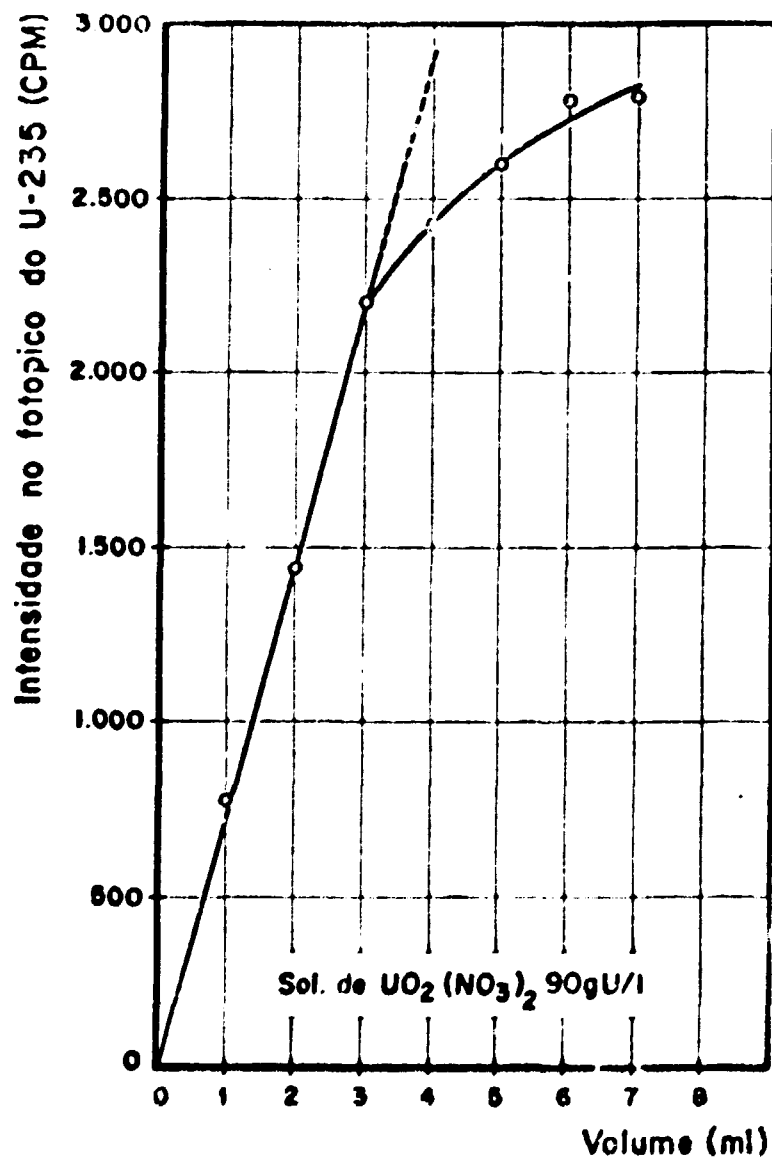


Figura 3-3 - Eficiência de contagem em função do volume de solução.

A figura 3-4 mostra o espectro do minério do Morro do Agostinho, cobrindo um intervalo de energias de zero a 0,5 MeV onde se pode notar o pico evidente de tório-234 (UX₁) de 93 KeV

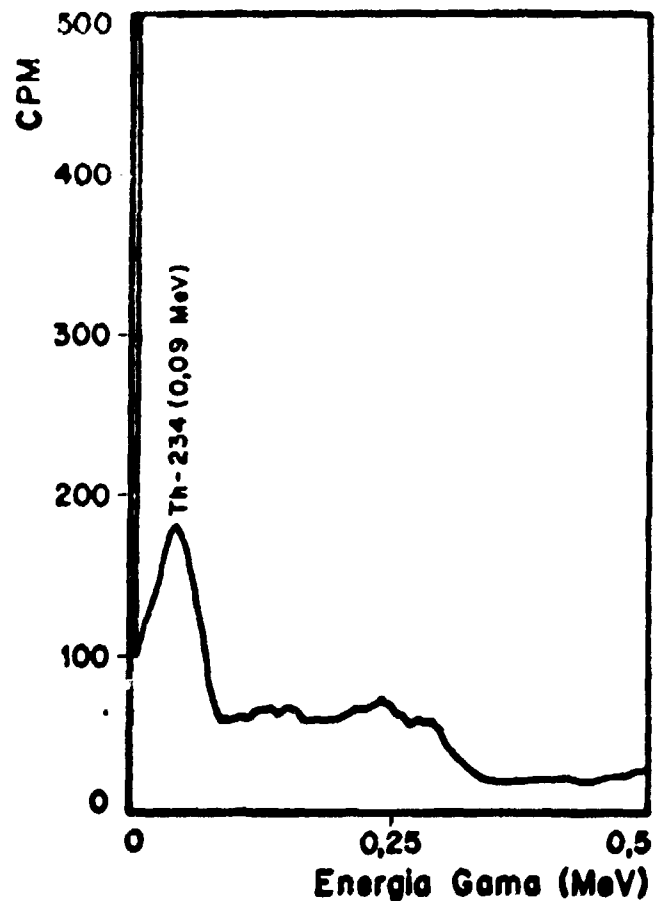


Figura 3-4 — Espectro do minério do Morro do Agostinho

3.3 — Curva de Calibração

A curva de calibração foi feita usando-se as próprias amostras do minério do Agostinho de conteúdo de urânio variável. O teor de urânio foi determinado quimicamente por método volumétrico como já foi descrito no capítulo II. Os dados obtidos figuram na tabela III-2. Seguiu-se, sempre, a mesma técnica de medida já descrita para todas as amostras.

Construiu-se uma curva de calibração, colocando-se na ordenada a altura do fotopico do tório-234 medida em milímetros por grama de minério analisado e na abcissa o conteúdo de urânio expresso em porcentagem de U_2O_5 . Vide a figura 3.5. A melhor reta foi traçada pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela III-2

Dados obtidos para a construção da curva de calibração para a determinação de urânio por espectrometria de raios gama (Th-234, 93 KeV).

Amostra	peso (g)	mm (Th-234)	mm/g.minério	% U ₃ O ₈ (químico)
IEA	3,834	14,3	3,73	0,120
IPR/CO3	3,311	13,5	4,08	0,138
C	2,000	12,5	6,25	0,229
A	3,000	25,0	8,33	0,320
B	2,000	31,0	10,33	0,401
Nº 1	2,007	31,0	10,33	0,501
D	3,000	43,0	14,30	0,583
Nº 2	2,943	47,5	16,14	0,662

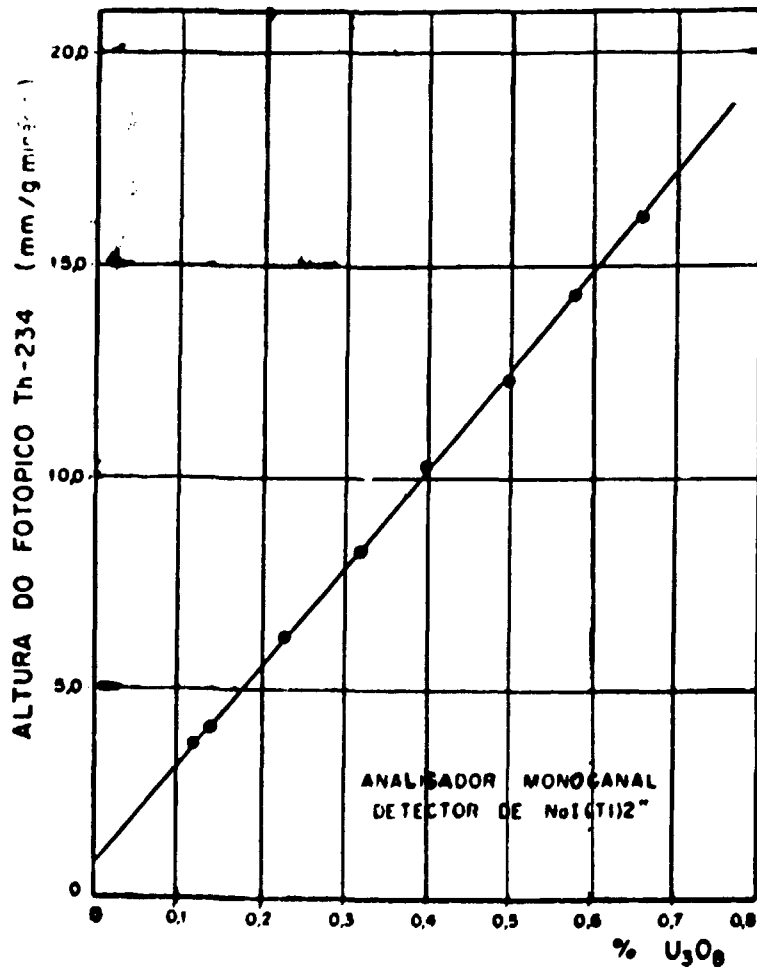


Figura 3-6 -- Curva de calibração para determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho.

3.4 – Equipamento Utilizado

O equipamento utilizado é o da Nuclear Chicago Co. e consta:

- 1 – Analisador de raios gama modelo 8753, série 42.
- 2 – Detector de NaI(Tl) de 2 polegadas, modelo 821330, série 647
- 3 – Escalímetro modelo 8166, série 188
- 4 – Registrador

3.5 – Interferências

No caso da análise de minério por espectrometria de raios gama, baseado no fotopico do tório-234, as principais fontes de erro são:

- a) Rompimento do equilíbrio secular.
- b) Presença de tório e de rádio (este, além do rádio em equilíbrio secular).
- c) Variação do conteúdo de tório.

Para este tipo de análise radiométrica, a condição principal é que o minério se encontre em equilíbrio secular. O rompimento deste equilíbrio traz alterações na altura do fotopico do tório-234. Como o método se baseia neste fotopico, a presença de tório-232 é um interferente muito sério, pois, este apresenta um descendente, chumbo-212, com energia gama próxima a do tório-234. Há, portanto uma soma de energias aumentando a altura do fotopico do tório-234.

A figura 3-6 mostra a série natural do tório e seus descendentes.

Para verificar qualquer interferência do tório na análise radiométrica de urânio, foi feita uma análise química de tório no minério, como descreveremos no capítulo seguinte. Esta análise revelou porém, uma concentração muito baixa de tório: cerca de 0,045% em ThO_2 . Verificou-se, entretanto, que esta concentração não chega a interferir na análise radiométrica de urânio. Para isto, quantidades conhecidas de ThO_2 (relativamente velho, de 8 a 10 anos) foram adicionadas no minério com a finalidade de estudar sua influência na altura do fotopico do tório-234.

A figura 3-7 mostra o espectro do mineral uranífero sem adição e com adição de 0,05% em ThO_2 , em relação ao minério, cobrindo um intervalo de energias de zero a 0,5 MeV. Observa-se que nesta proporção, perfazendo no total 0,1% em ThO_2 aproximadamente (0,045% já existente mais 0,05% adicional), a altura do fotopico permanece inalterável. Pequena influência começa a ser notada quando se acrescentam cerca de 0,25% de ThO_2 , como pode se observar na figura 3-8. Uma influência maior na altura do fotopico do tório-234 pode ser notada com um acréscimo de 0,5% de ThO_2 , como se observa na figura 3-9.

No caso de haver variação do conteúdo de tório no minério, ultrapassando o limite de 0,5% em ThO_2 , é possível reconhecê-lo no próprio espectro através do fotopico de chumbo-212 de 240 KeV, descendente do tório-232. A figura 3-10 apresenta o espectro do minério com adição de 5% em ThO_2 , onde se pode notar o aparecimento do fotopico do chumbo-212.

A determinação de urânio, segundo o método descrito, usando como padrão o próprio mineral, uranífero, pode fornecer bons resultados, desde que certas condições sejam observadas: minério em equilíbrio secular e tório em quantidade inferior a 0,25% em ThO_2 .

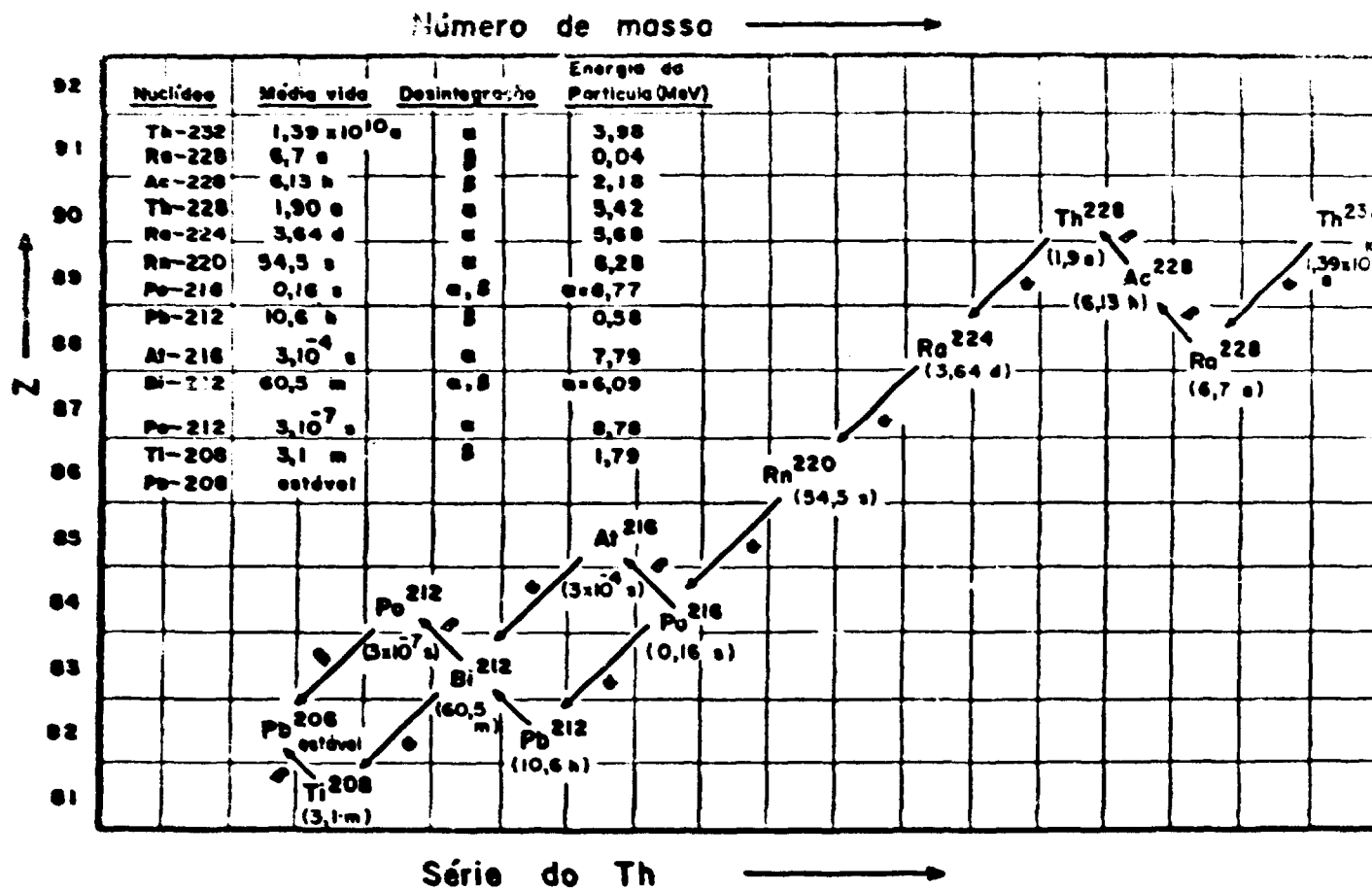


Figura 3-6 – Série natural do tório.

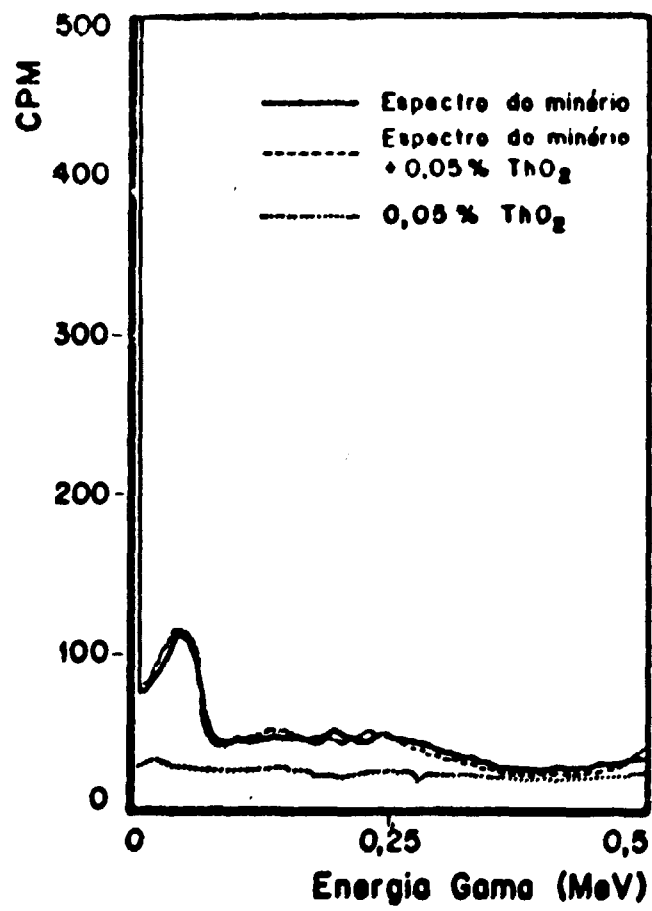


Figura 3-7 – Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

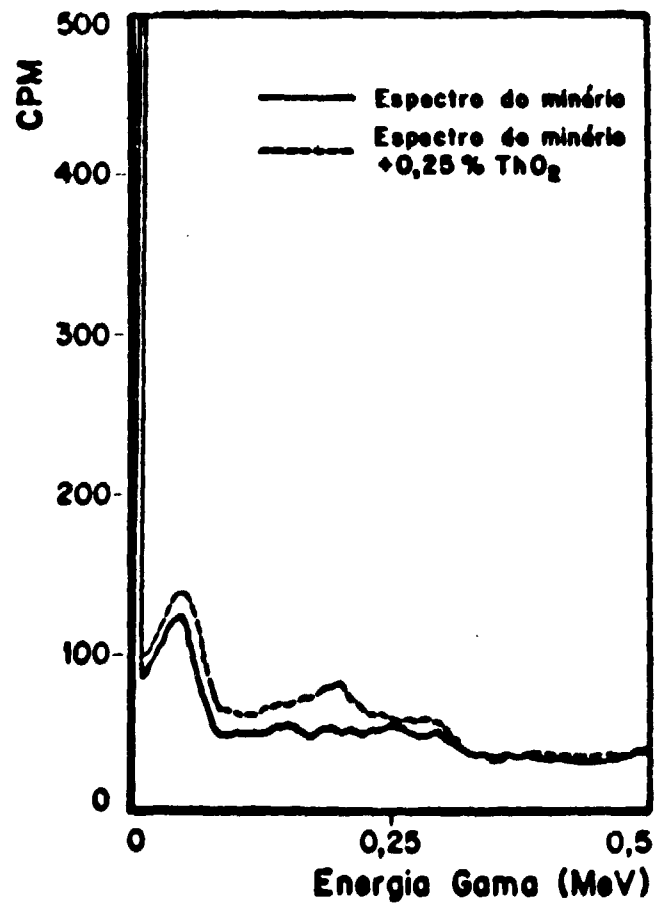


Figura 3-8 — Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

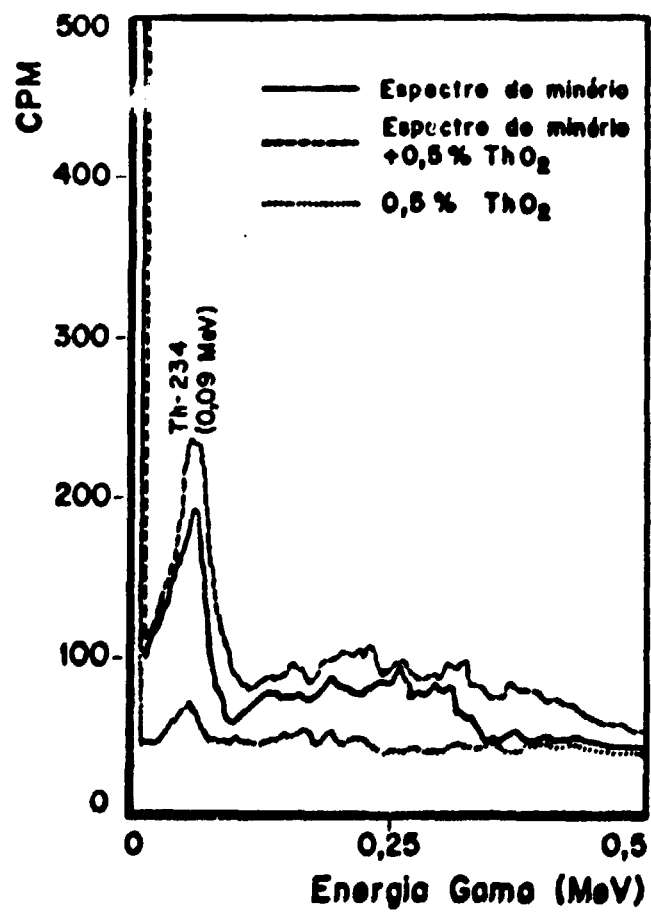


Figura 3-9 — Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

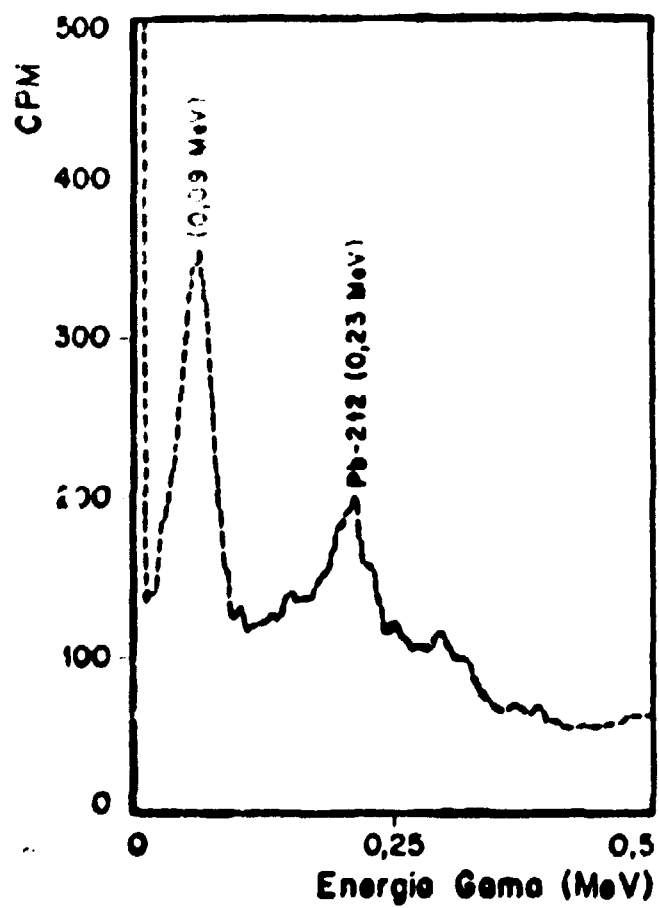


Figura 3-10 – Influência da presença de tório na determinação de urânio pelo fotopico do tório 234.

3.6 – Determinação de Urânio em Algumas Amostras do Mineral e Comparação com o Método Químico

Para a verificação do método foram feitas análises de urânio em algumas amostras do minério do Morro do Agostinho. Todas as amostras foram moídas e usadas na granulometria de 100 malhas e os espectros foram registrados segundo a técnica já mencionada. As medidas das intensidades do fotopico do tório-234 figuram na tabela III-3

Tabela III-4

Dados obtidos para a análise de urânio por espectrometria de raios gama

Amostra	peso (g)	mm (Th-234)	mm/g minério
IEA 1	2,222	21,75	9,79
IEA-2	2,008	21,00	10,46
IEA-3	1,953	12,25	6,27
IEA-4	1,952	14,25	7,30
IEA-5	1,990	12,25	6,15
IPR-1	2,192	8,50	3,88
IPR-2	2,168	8,25	3,81
IPR-3	2,831	45,50	16,07

O conteúdo de urânio foi calculado utilizando a curva de calibração. Os resultados estão expostos na tabela III-4, juntamente com as determinações químicas para efeito comparativo.

Tabela III-4

Resultados de análises de urânio por espectrometria gama comparados com os resultados químicos.

Amostra	% U_3O_8 (químico)	% U_3O_8 (espectr gama)	Erro (%)
IEA-1	0,37	0,38	2,7
IEA 2	0,41	0,41	0,0
IEA-3	0,22	0,23	4,5
IEA-4	0,25	0,27	8,0
IEA-5	0,21	0,23	9,5
IPR-1	0,13	0,13	0,0
IPR-2	0,12	0,13	8,3
IPR 3	0,86	0,86	0,0

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DE QUANTIDADES DIMINUTAS DE TÓRIO

1 – INTRODUÇÃO

O método usado para a determinação de quantidades diminutas de tório no minério do Morro do Agostinho está baseado no trabalho de F. S. Grinaldi, L. B. Jenkins e M. H. Fletchen⁽²³⁾ o qual apresenta uma precipitação seletiva do iodato de tório do meio nítrico contendo ácido tartárico e peróxido de hidrogênio.

A preparação da amostra para esta separação não apresenta problemas; basta adicionar biftuoreto de potássio ao minério, num cadinho de platina e fundir lentamente até a fusão completa, esfriar e tratar depois com ácido nítrico.

A precipitação do iodato de tório em meio ácido nítrico contendo ácido d-tartárico e peróxido de hidrogênio⁽²⁴⁾ é um método largamente usado para determinação de tório. Também precipitam neste meio, o chumbo, o urânio (IV), o zircônio, o nióbio, o tântalo, o tungstênio, o cério (IV), o mercúrio, o estanho, o titânio, a prata e pequenas quantidades de escândio, de bismuto e de ferro III. A separação do iodato de tório puro dos elementos das terras raras pode ser obtido por reprecipitação.

Tillu e Athavale⁽²⁵⁾ usaram o ácido oxálico para impedir a precipitação de 20 mg de titânio, 20 mg de bismuto e 40 mg de zircônio. Este procedimento, porém, não foi aplicado para a determinação de pequenas quantidades de tório.

Kronstadt e Eberle⁽²⁶⁾ usaram mercúrio como carregador para a precipitação de 20 µg ou mais de tório.

Os métodos de F. S. Grinaldi, L. B. Jenkins e M. H. Fletchen nos quais nos baseamos para determinação de quantidades diminutas de tório no minério do Agostinho, visam a separação do iodato de tório do meio nítrico contendo ácido d-tartárico, peróxido de hidrogênio e 8-quinolinol. O ácido d-tartárico diminui a coprecipitação do zircônio, do tungstênio, do escândio e do bismuto. O peróxido de hidrogênio diminui a precipitação do titânio, do nióbio e do tântalo, e 8-quinolinol impede a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, o qual é especialmente grave na presença de cério.

Embora menos do que 10% do ferro adicionado sejam precipitados, o carregador misto de mercúrio e ferro usado é mais eficiente do que o de mercúrio isoladamente, para a precipitação de quantidades ínfimas de tório.

Este método de separação pode ser combinado com a determinação espectrofotométrica desenvolvida pelos mesmos autores⁽²⁷⁾, usando o sistema ácido 2-(2-hidroxi-3,6-dissulfo-1-naftilazo)-benzeno arsônico (thoron) – ácido meso-tartárico. Grinaldi, Jenkins e Fletchen⁽²⁸⁾ estabeleceram ainda que o ácido meso-tartárico é mais eficiente do que o ácido d-tartárico como o reagente para mascarar o zircônio, principal interferente na determinação de tório com thoron.

2 – MÉTODO

1 – Fusão do Minério

Pesar analiticamente 1 g do minério finamente moído e transferir para um cadinho de platina. Colocar algumas gotas de HF e deixar evaporar num banho de areia (eliminação de SiO₂). Adicionar em

seguida, 5 g (5 vezes o peso da amostra) de bifluoreto de potássio e fundir lentamente com um maçarico até a fusão ficar completamente límpida. Deixar esfriar. Adicionar 10 ml de HNO_3 concentrado e evaporar, com agitação contínua, até a secura. Repetir esta evaporação com ácido nítrico mais uma vez para a eliminação completa do flúor e da sílica. Transferir a amostra para um copo, com o auxílio de um pequeno volume de ácido nítrico.

2 – Extração com TBP-Varsol

Acertar a acidez livre da solução para ácido nítrico, 3M, sendo o volume aproximadamente de 50 ml. Extrair com 25 ml de fosfato de n-tributilo 45% (TBP) – varsol durante 1 minuto (F.A./F.O. = 2/1). O nitrato de urânio é extraído juntamente com o nitrato de tório. Transferir a fase aquosa para um funil de 250 ml e fazer mais duas extrações com 25 ml da mistura TBP-varsol. Reunir as fases orgânicas. Desprezar a fase aquosa.

3 – Lavagem da Fase Orgânica

Remover as impurezas da fase orgânica com 5 porções sucessivas de 5 ml de solução de lavagem (HNO_3 0,8M + NH_4NO_3 2,0M), decantando e reunindo as fases aquosas num funil de 125 ml. Guardar a fase orgânica lavada (FO-1). Extrair a fase aquosa de lavagem com 25 ml de TBP-varsol. Decantar e desprezar a fase aquosa. Lavar a fase orgânica com 3 porções de 2,5 ml de solução de lavagem, desprezando sempre a fase aquosa. Guardar a segunda fase orgânica lavada (FO-2). Reunir FO-1 + FO-2.

4 – Reextração

Reextrair o urânio e o tório das fases orgânicas lavadas (FO-1 + FO-2), usando solução de carbonato de amônio 100 g/l, adicionando um volume suficiente para que a fase aquosa fique levemente alcalina (papel indicador), o volume sendo em torno de 10 ml. Agitar cuidadosamente. Separar a fase aquosa. Tratar a fase orgânica com mais 2 ml de solução de carbonato de amônio e 10 ml de água, agitar, separar a fase aquosa. Reunir os dois extratos com carbonato e lavar com duas porções de 10 ml de tetracloreto de carbono, desprezando as fases orgânicas de lavagem. Transferir o carbonato para um copo e evaporar até quase seco, adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, evaporar até quase a secura. Garantir a destruição da matéria orgânica evaporando uma segunda vez com 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Tratar o resíduo com duas gotas de ácido sulfúrico concentrado e levar a volume em balão volumétrico de 25 ml.

5 – Determinação de Pequenas Quantidades de Tório no Urânio

5.1 – Preparação

Tomar da amostra já preparada uma alíquota de 5 ml. Adicionar 1 ml de nitrato férrico como carregador. Adicionar 1 ou 2 gotas de peróxido de hidrogênio e depois solução de hidróxido de potássio até neutralidade. Adicionar mais 5 ml em excesso para cada 50 ml de solução. Digerir durante 15 minutos em banho de areia. Filtrar com papel de filtro faixa preta e lavar o precipitado várias vezes, com solução de hidróxido de potássio (solução de lavagem).

Pipetar 5 ml de água e 1 ml da solução de 8-quinolinol num copo de 100 ml e colocar sob o funil de filtração. Dissolver o precipitado de hidróxido da seguinte maneira: adicionar 1 ml de peróxido de hidrogênio 3% cuidadosamente sobre o precipitado. Deixar escoar completamente o peróxido e adicionar em seguida 2 ml de ácido nítrico 1:1, lentamente para permitir uma dissolução completa do

precipitado. Adicionar mais 5 ml de água quente, lavando toda superfície do papel de filtro. Repetir a seqüência de peróxido, ácido e água por mais duas vezes. Evaporar um pouco a solução, adicionar 0,1 ml de solução de iodato de potássio e 5 ml de ácido d-terrárico, a solução está pronta para a precipitação do iodato.

5.2 – Separação do Iodato

Adicionar lentamente com o auxílio de pipetas, primeiro 10 ml de iodato de potássio e depois 5 ml do nitrato de mercúrio (solução carregadora) agitando a solução durante cada adição. Colocar o copo no banho de gelo e deixar durante 45 minutos. Filtrar em papel de filtro faixa azul. Lavar o precipitado 6 a 8 vezes com solução gelada de iodato (solução de lavagem, 25 a 35 ml) Lavar mais vezes se a amostra contiver grande quantidade de titânio, de nióbio ou de tântalo. Desprezar a formação de qualquer turvação ou mesmo precipitado que possa aparecer no filtrado; isto é, por causa da precipitação posterior de mercúrio. Deixar escorrer bem o precipitado. Remover o copo contendo o filtrado. Dissolver o precipitado do filtro com adições alternadas de 5 ml cada de HCl 1:1 e água quente. Repetir o ciclo duas vezes mais. Adicionar 1 ml de ácido perclórico na solução e evaporar em chapa elétrica de temperatura controlada até a solução tornar incolor e libertar completamente os vapores de ácido perclórico. O aquecimento deve ser controlado (170 a 190°C) para evitar a formação de alguma forma insolúvel de zircônio que possa estar presente na amostra. Adicionar 2 ml de ácido clorídrico 1:1 e evaporar a solução até seco. Esfriar. A amostra está pronta para determinação espectrofotométrica de tório.

5.3 – Determinação Espectrofotométrica de Tório

Adicionar à amostra seca, 4 ml de HCl 1 N titulado, em duas porções de 2 ml cada. Transferir para um balão volumétrico de 25 ml. Juntar 1 ml da solução de hidroxilamina e 4 gotas de solução de cloreto de cobre. Deixar digerir durante 15 minutos em banho-maria. Esfriar. Juntar 3 ml da solução de thoron a 0,1%. Completar o volume até 25 ml com água destilada (se a amostra contiver uma quantidade apreciável de zircônio, juntar na solução antes da adição do thoron, 4 ml da solução de ácido meso tartárico, para mascarar o zircônio) Medir a absorbância da solução a 5450 μm. A medida foi feita no Espectrofotômetro Hitachi-Perkin-Elmer, modelo 139, U.V. Vis. Spectrofotometer. Usar como referência, uma solução que contém para o volume final de 25 ml: 4 ml de HCl 1 N, 1 ml de hidroxilamina, 4 gotas de cloreto de cobre e 3 ml de thoron.

6 – Cálculo

Calcular a quantidade de ThO₂ que se acha em 25 ml da solução conforme a fórmula seguinte:

$$\text{ThO}_2 (\mu\text{g}) = \frac{\text{clg } i_{\text{Th}} - \text{clg } i_{\text{pb}}}{K}$$

onde:

i_{Th} = transmitância da solução de tório

i_{pb} = transmitância da prova branca

K = coeficiente de calibração determinado com a solução padrão de tório onde o conteúdo desse elemento foi determinado gravimetricamente.

7 – Reagentes

Ácido nítrico concentrado P.A.

Ácido sulfúrico concentrado P.A.

Ácido fluorídrico concentrado P.A. (40%)

Bifluoreto de potássio P.A.

Carbonato de amônio – solução 100 g/l em água destilada.

Solução de lavagem da fase orgânica

HNO₃ 0,8M + NH₄NO₃ 2,0M

Nitrato férrico (solução carregadora) – 1 ml equivalente a 2 mg de Fe₂O₃. Dissolver 0,875 g de nitrato férrico hexahidratado em 100 ml de HNO₃ (1:99).

Hidróxido de potássio – (solução precipitante) – 50% peso/volume.

Hidróxido de potássio – (solução de lavagem) – Diluir 2 ml da solução de KOH 50% a 500 ml com água.

Nitrato de amônio – (solução de lavagem) – solução aquosa a 1%.

8-Quinolol – Dissolver 0,5 g do reagente em 100 ml de HNO₃ (1:99).

Peróxido de hidrogênio 3% – Diluir o peróxido de hidrogênio com água destilada.

Solução de ácido d-tartárico – Dissolver 60 g de ácido tartárico em água suficiente para obter 1 litro de solução. Filtrar com papel seco.

Solução de iodato de potássio – Solução aquosa a 6%. Filtrar com papel seco e não lavar.

Nitrato de mercúrio – (solução carregadora) – 1 ml equivalente a 1 mg de HgO. Dissolver 1,58 g de nitrato mercúrio mono-hidratado em 10 ml de HNO₃ 1:1 e diluir com água a 1 litro.

Solução de iodato de potássio – (Solução de lavagem) – Misturar 60 ml de ácido nítrico, 6 ml de peróxido de hidrogênio 30% e 200 ml de solução de iodato de potássio 6% e mais água suficiente para obter um volume final de 1 litro.

Ácido clorídrico – HCl p.a – solução titulada 1 N.

Cloridrato de hidroxilamina – NH₂OH.HCl P.M. 69,50 – Solução aquosa a 10% peso/volume.

Cloreto de cobre – CuCl₂ · 2H₂O – P.M. 170,49 – Dissolver 0,538 g de CuCl₂ · 2H₂O em 250 ml de água destilada. 1 ml desta solução corresponde a 1 mg de CuO.

Ácido-2-(2-hidroxi-3, 6-dissulfo-1-naftilazo)-benzeno arsônico (thoron) – Solução aquosa a 0,1% peso/volume, 0,1N em ácido clorídrico.

Ácido mesotartárico – P.M. 150,09 – Solução aquosa a 10% peso/volume. Se for necessário filtrar a solução.

CAPÍTULO V

ESPECTROMETRIA DE RAIOS X FLUORESCENTES

1 – INTRODUÇÃO

A aplicação da técnica de espectrometria de emissão de raios-X em numerosos problemas analíticos vem se destacando dia a dia como um recurso de grande eficiência nesse setor. Os princípios básicos são conhecidos através dos trabalhos de Moseley, Von Heversy⁽²⁹⁾, Siegbahn, Ulrey, publicados entre 1912 e 1930

Não há, provavelmente, um outro método que seja tão útil e rápido como a espectrografia de raios-X para fazer as determinações qualitativa, semiquantitativa e quantitativa de elementos em amostras de composições variáveis, independente da estrutura cristalina, da composição química, do estado de valência ou da natureza da amostra, se é sólida maciça, pó, ou líquida. A aplicação de certos metais que se tornam cada vez mais importantes, tais como as terras raras, os metais do grupo da platina, o tungstênio, o molibdênio, o tântalo e o nióbio, o háfnio e o zircônio, que são difíceis de separar e determinar por métodos químicos usuais, podem normalmente ser determinados diretamente por espectrografia de raios-X, sendo que o preparo da amostra é geralmente muito simples e ainda, às vezes, desnecessário.

No caso particular da Indústria Nuclear, é de grande importância a análise de urânio e de tório, além de háfnio e de zircônio; nesse setor a espectrografia de raios-X tem tido grande aplicação.

A espectrometria de raios-X é muito importante na determinação de elementos numa matriz que apresenta grande complexidade química, o que torna difícil e laborioso ou até impossível sua determinação por métodos químicos convencionais. É o caso, por exemplo, da determinação de urânio no minério, que dadas as características especiais de seus componentes forma uma matriz muito complexa, dificultando consideravelmente a análise química.

Em espectrografia de raios-X, a amostra é irradiada com raios-X de energia suficiente para excitar os elétrons de camada K ou L. O retorno ao estado estacionário dos elétrons excitados é acompanhado de emissão de raios-X fluorescentes cujos comprimentos de onda são característicos para os elementos presentes na amostra. Procedese à identificação qualitativa dos elementos pela dispersão do espectro de raios-X com um cristal analisador pela determinação do ângulo de difração com o auxílio de um colimador, do goniômetro e do detector. O comprimento de onda é calculado pela lei de Bragg, ou como é mais usual, os ângulos de difração para um dado cristal são usados diretamente para a identificação dos elementos presentes. A medida da intensidade dos raios-X fluorescentes permite obter, por sua vez, uma análise quantitativa da amostra.

O método é semelhante ao de espectrografia óptica, sendo que a maior diferença é que na geração de raios-X, somente são envolvidos os elétrons de níveis de energia K ou L. Como consequência, o espectro de emissão de raios-X é muito mais simples do que o óptico, contendo um número muito menor de linhas.

A simplicidade do espectro de raios X facilita a identificação rápida de muitos elementos em sistemas complexos, como os minérios e as ligas. Por outro lado, em espectrografia de raios-X o efeito da matriz e o efeito inter-elemento é normalmente maior do que em espectrografia óptica, e é dificultado ainda mais pelo fenômeno de bordas de absorção, tornando quase impossível generalizar procedimentos para os elementos em sistemas distintos. A sensibilidade é alta, mas nem sempre pode competir com a espectrografia óptica na determinação de elementos traços (ordem de ppm), sendo que em alguns casos este último método não é aplicável. Possui, ainda, a grande vantagem de ser um método não destrutivo.

A espectrometria de raios-X tem sido aplicada na determinação de urânio numa grande variedade de amostras na Indústria Nuclear como minerais^(30,31,32), ligas^(33,34,35), soluções^(36,37) e concentrados⁽³⁸⁾.

Apresentamos, a seguir, a aplicação desse método no caso particular do minério do Morro do Agostinho, para a determinação quantitativa de urânio.

2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Espectrógrafo de Raios-X

O espectrógrafo consiste, em essência, nas seguintes partes:

- a) Tubo de raios X que bombardeiam a amostra dando lugar ao aparecimento de fluorescência
- b) Porta amostras
- c) Colimador
- d) Cristal analisador
- e) Detector, que pode ser um contador Geiger-Müller, proporcional ou de cintilação.

A figura 5-1 mostra um esquema completo de um espectrômetro de raios-X

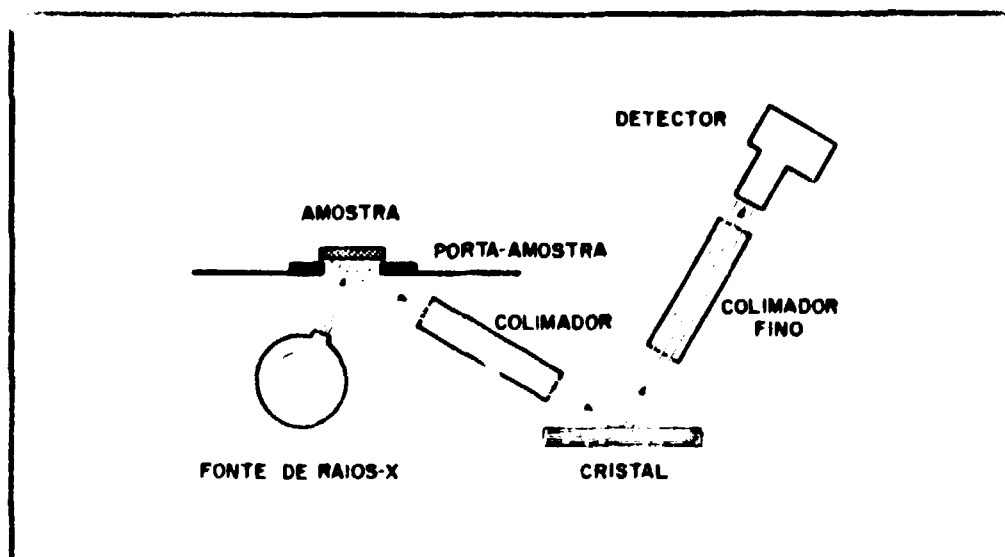


Figura 5-1 — Esquema do espectrômetro de raios-X

O tubo de raios X envia uma radiação policromática que excita os elétrons K ou L dos distintos elementos presentes na amostra. No retorno ao estado estacionário, cada elemento emite então suas radiações características, em todas as direções, das quais o aparelho somente utiliza as que atravessam o colimador. Deve-se observar que este feixe está formado por radiações de comprimentos de onda emitidos pela amostra e mais as radiações primárias que foram por ela espalhadas. Ao incidir sobre o cristal analisador, o feixe sofre dispersão por difração, obedecendo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

em que d representa o espaço dos planos de rede do cristal que reflete os raios X de comprimento de onda λ , quando o feixe forma um ângulo θ com estes planos. Vide figura 5-2.

Em espectrografia de raios-X, usa-se somente um sistema de planos do cristal analisador, isto é, um valor d constante para um cristal dado. Faz-se girar o cristal de forma a variar o ângulo θ . Para cada posição do cristal ocorrerá a reflexão da radiação cujo comprimento de onda obedece a lei de Bragg com este valor θ .

A radiação, uma vez refletida pelo cristal, é recolhida pelo detector que mede sua intensidade, estando situado a um ângulo 2θ do feixe incidente no cristal.

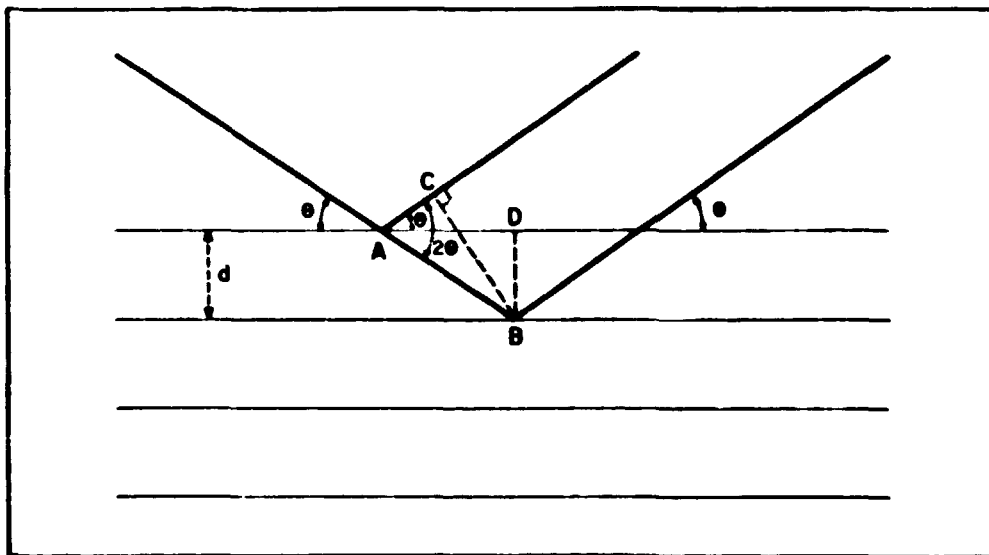


Figura 5-2

2.2 – Análise Qualitativa

Pelo que se viu, tem-se possibilidade de realizar uma análise qualitativa em amostras as mais variadas. Basta para isso medir os comprimentos de onda de raios-X fluorescentes e comparar com os valores tabulados para os distintos elementos. Uma tabela bem completa de comprimentos de onda foi compilada por Y. Gauchois e H. Hulubei⁽³⁹⁾. Para facilitar ainda mais os trabalhos de rotina, existem tabelas de valores calculados de ângulos 2θ para os distintos comprimentos de onda para os cristais mais usados. Os fabricantes (Philips, Siemens, Rigaku Denki, etc) editam folhetos com estes valores para os cristais de quartzo, de cloreto de sódio, de fluoreto de lítio⁽⁴⁰⁾, ADP (fosfato dibásico de amônio), de EDDT (D-tartarato de etileno diamino) etc.

A técnica de análise qualitativa é em geral simples e pode efetuar-se de maneira surpreendentemente rápida e segura. Supondo que a amostra é completamente desconhecida, segue-se o seguinte processo para a análise:

Escolhe-se um cristal de dispersão média, quartzo por exemplo, e seleciona-se uma maior voltagem possível a fim de excitar os elétrons K ou L de um maior número de elementos na amostra. De acordo com esta tensão, fixa-se a corrente do tubo a fim de aproveitar toda sua potência e obter a máxima intensidade para que não haja perda de elementos menores.

Em continuação, escolhe-se uma velocidade média de giro (da ordem de 1° (2θ) por minuto) e começa-se a varredura, iniciando-se de um ângulo da ordem de 6 a 7° (2θ). Normalmente bastará varrer uma região de uns 100° para obter uma visão completa dos componentes da amostra. Suspeitando-se da existência de um elemento mais leve, pode recorrer-se ao uso de vácuo ou utilizar o gás hélio na trajetória das raios para evitar a absorção pelo ar.

2.3 – Análise Quantitativa

Para uma análise quantitativa, a situação é mais complicada. Existe uma possibilidade teórica de realizar análise absoluta, isto é, sem recorrer a amostras padrões. Ainda em sistemas simples, o método

absoluto requer, geralmente, aplicação de muitos fatores de correção, a saber: absorção no ar, variação do poder refletor do cristal com o comprimento de onda, eficiência quântica do detector, dependência da intensidade fluorescente em função do número atômico e da intensidade dos raios-X primários no intervalo de comprimento de onda que realizou a excitação, excitação mútua e a absorção diferencial por distintos elementos que compõem a amostra.

Os métodos de análise que se usam são muito mais empíricos, envolvendo o uso de amostras padrões como se faz em espectrometria óptica. Sem dúvida, aqui, a preparação de padrões é muito mais simples, pois, os elementos menores têm efeitos secundários sobre a intensidade dos principais.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação da Amostra

O minério do Morro do Agostinho foi inicialmente triturado num moinho e reduzido a um pó muito fino. Preparou-se, em seguida, uma amostra representativa, com uma granulometria inferior a 250 malhas. No caso do material em pó, a diferença do tamanho da partícula de uma amostra para outra, pode causar um erro considerável na análise. Para se ter uma boa precisão, o material deve ser reduzido a um pó fino, menos de 200 malhas, preferivelmente de 300 a 400 malhas, especialmente no caso de amostras contendo elementos pesados que apresentam auto-absorção elevada. Entretanto, o maior erro aparece por causa das variações na densidade de compactação, a não ser que seja misturado com o pó, um padrão interno.

No caso do minério do Morro do Agostinho, reduziu-se a amostra a um pó de 250 malhas, e tentou-se uma compactação com uma prensa, sem adição de qualquer material estranho como aglutinante e nem mesmo o padrão interno. Foram confeccionadas nestas condições, usando sempre uma pressão constante de 4,7 toneladas/cm², pastilhas com diâmetro de 22 mm e 5 mm de espessura. Estas apresentavam uma superfície lisa, não eram quebradiças e estavam bem compactadas, evitando-se assim erros por diferença na densidade de compactação. Esta pastilha foi colocada diretamente no porta-amostras do espectrômetro de raios-X utilizado para este trabalho, para a determinação de urânio.

3.2 – Análise Qualitativa

Com a amostra já preparada e adaptada perfeitamente no porta-amostra com janela de mylar (material orgânico polimerizado) e usando-se um tubo de molibdênio ao qual foi aplicada uma voltagem de 55 KV e uma corrente de 20mA., um cristal de fluoreto de sódio como analisador e um detector de cintilação ao qual foi aplicada uma voltagem de 950 V, procedeu-se a uma varredura completa, a partir de 2θ-6°. A velocidade do papel foi de 1200 mm/hora e a velocidade média de giro, 1°/minuto. Por meio de tabelas já existentes que correlaciona os valores de 2θ com os distintos comprimentos de onda para um dado cristal de dispersão foi possível identificar no minério vários elementos, a saber: o bário, o zircônio, o ítrio, o estrôncio, o chumbo, o zinco, o cobre e o níquel, incluindo naturalmente o urânio, em cuja determinação estávamos interessados.

Na figura 5-3, pode-se observar parte do espectro registrado, incluindo a linha $L\alpha_1$ de segunda ordem do urânio, a qual foi usada para a determinação quantitativa de urânio no minério, já que ela está livre de interferências.

3.3 – Análise Quantitativa

3.3.1 – Determinação da Espessura Crítica

Tomando por base a informação qualitativa, procuramos por medida de intensidade do pico da linha de urânio que escolhemos, obter uma análise quantitativa. Esta medida envolve uma determinação

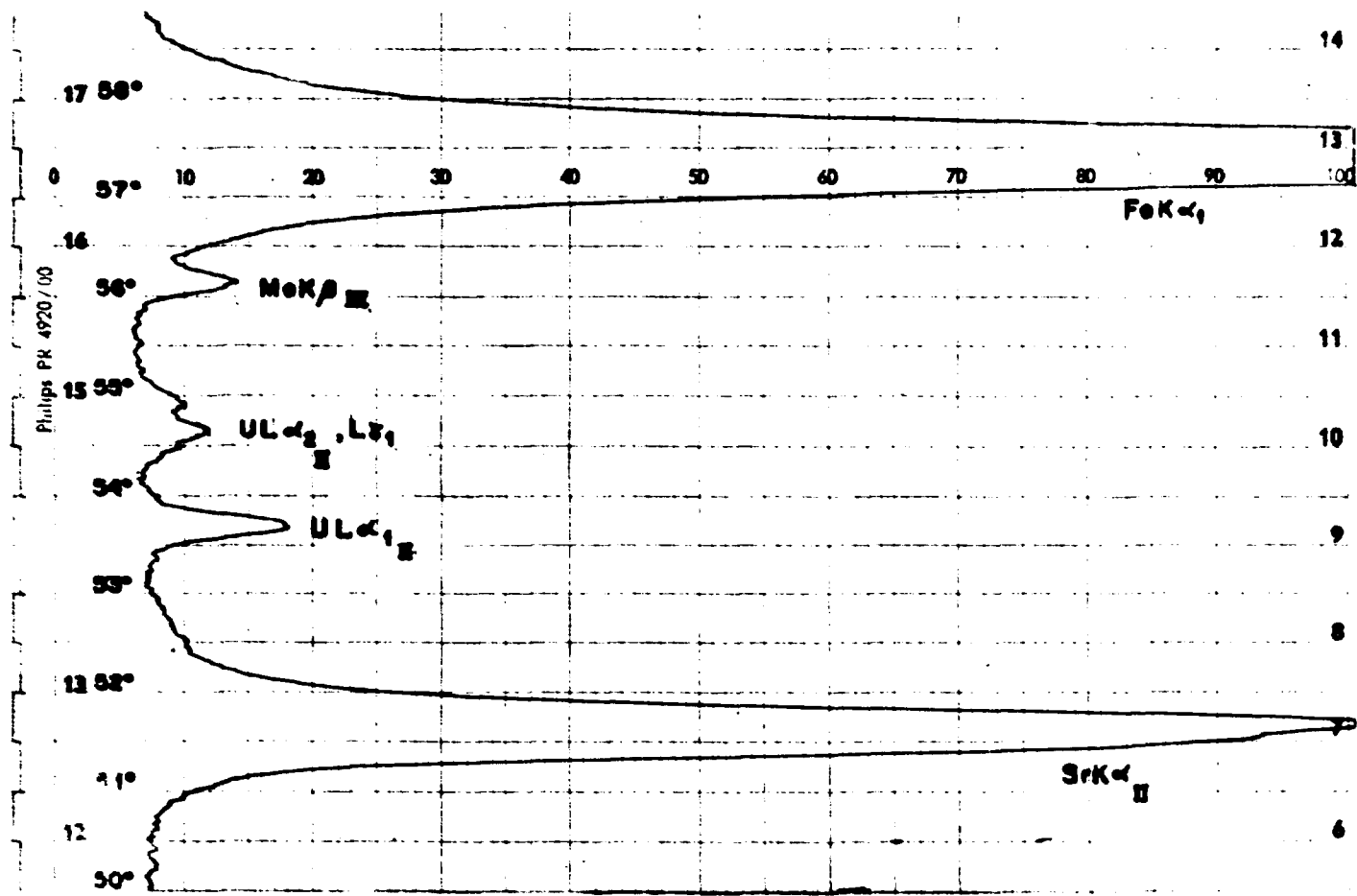


Figura 5-3 - Espectro do minério do Morro do Agostinho localizando a linha analítica de urânio.

precisa dos valores da altura do pico e da radiação de fundo (background, BG). A interpretação é facilitada quando certas condições são mantidas, a saber: a corrente e a voltagem constantes para fontes de raios-X, a trajetória constante de raios-X, a geometria invariável, o cristal analisador estável, o "background" desprezível etc. Entretanto, a estas condições somam-se ainda outras espécies de variações, a. quais estão associadas à amostra a analisar. Entre elas se destacam: a espessura e a composição da amostra.

A variação da intensidade da linha analítica com a espessura é diferente e mais simples do que a variação da intensidade com a composição da amostra.

Com relação à espessura da amostra, podem ser consideradas como sabemos, duas regiões limites separadas por uma região de transição. Na região limite próxima à espessura zero, a intensidade e a espessura são aproximadamente proporcionais, isto é, a intensidade nesta região é proporcional ao número de átomos por unidade de volume. Na outra região limite, onde a amostra apresenta uma espessura maior do que a chamada espessura crítica que pode ser considerada equivalente a uma espessura infinita, a intensidade é independente da espessura. A análise por espectrografia de raios-X fluorescentes pode ser feita em ambas as regiões limites, porém, a região intermediária, que é a região exponencial, deve ser evitada, já que as radiações características dos diferentes átomos são absorvidos de forma diferente pela amostra. Portanto, trabalhando com amostras cuja espessura é superior à espessura crítica, a intensidade da raia analítica não depende da quantidade do material analisado. Isso simplifica a preparação das amostras, já que acima de certo limite, não é necessário pesar analiticamente a amostra. Esta foi a marcha seguida para a análise de urânio no minério do Morro do Agostinho.

É freqüente, porém, que a curva de calibração desvie da relação linear entre a intensidade da linha analítica e o conteúdo do elemento. Nestas circunstâncias parece válido escolher, um intervalo de concentração que dê uma curva de calibração a mais linear possível, sem que a medida seja prejudicada.

Levando-se em conta estas considerações, para a determinação quantitativa de urânio no minério do Morro do Agostinho, procuramos determinar inicialmente, a espessura crítica da amostra, preparando-se para isso, pastilhas com espessuras diferentes e medindo-se a intensidade no pico de urânio. Os resultados encontram-se na tabela V-1

Tabela V-1

Determinação da espessura crítica da amostra.

Espessura da pastilha* (mm)	Contagem de pulsos	Tempo (seg)
5,0	10 ⁵	27,39
6,1	10 ⁵	27,40
7,2	10 ⁵	27,385

* Uma observação deve ser feita ainda em relação à espessura inicial arbitrária de 5 mm. Esta espessura mostrou-se ser a ideal porque a pastilha alcança boa compactação, além de ser de manuseio fácil e suficientemente resistente. E além, disso, pela inexistência no momento, de uma matriz que desse exatamente o diâmetro interno do porta-amostra do espectrômetro utilizado, foi feita uma pastilha de 22 mm de diâmetro. E para adaptação perfeita no porta-amostra foi necessário fazer-se um arranjo especial, construindo um anel de lucite (material que só contém carbono, hidrogênio e oxigênio, portanto elementos leves cujos comprimentos de onda de raios X são grandes e portanto facilmente absorvidos no ar, nas janelas etc., razão pela qual não influem nas medidas).

Os valores dos tempos de contagem expostos na tabela V-1 são os resultados médios de cinco medidas feitas para cada espessura. Estabeleceu-se, assim, que a espessura crítica não é inferior a 5 mm.

3.3.2 – Seleção da Linha Analítica de Urânio

Para a determinação quantitativa de urânio no minério do Morro do Agostinho foi escolhida a linha $L\alpha_1$ de ordem II, a que sofre menor influência dos outros elementos presentes na matriz. Poderia escolher-se a linha $UL\alpha_1$ de ordem I que é naturalmente muito mais intensa, porém, esta sofre grande interferência da linha $K\alpha$ do estrôncio, que por sua vez é muito mais intensa neste caso. Se tivesse eleito a linha $UL\alpha_1$, a análise de urânio teria sido influenciada pelo teor de estrôncio, já que as correções de "background" seriam difíceis de fazer com a devida precisão.

Determinou-se em seguida, o valor exato de 2θ que corresponde ao pico máximo de $UL\alpha_1$, II ($2\theta = 53,75^\circ$). O "background" foi medido em $2\theta = 54,25^\circ$.

3.3.3 – Curva de Calibração

A reta de calibração para a determinação quantitativa de urânio no minério do Morro do Agostinho foi feita com amostras do próprio minério, cujo teor de urânio foi previamente determinado por método químico descrito no capítulo II. Esta técnica para a construção da curva de calibração evita a influência por diferença de composição da amostra. As pastilhas foram preparadas nas condições já mencionadas, de 4 amostras de minério de teor conhecido.

A leitura da intensidade foi feita colocando o goniômetro no valor de $2\theta = 53,75^\circ$, correspondente ao pico da linha $UL\alpha_1$, II, durante 400 segundos, para se ter uma precisão estatística desejada. Essa leitura corresponde à intensidade do pico somada à do "background". Em seguida fez-se a leitura do "background" ($2\theta = 54,25^\circ$), também durante 400 segundos. A diferença entre as duas leituras dá a intensidade máxima no pico.

Porém, para evitar erro provocado pela oscilação da tensão da rede (muito freqüente no local de trabalho, o que prejudica muito a precisão do método) escolhemos um padrão de referência. No caso foi selecionada a linha $K\alpha$ do cobre, cujo 2θ é igual a 45° , portanto próximo à linha analítica do urânio. Assim, todas as determinações foram feitas registrando-se uma leitura do padrão antes e depois de cada medida da amostra. Quando duas medidas do padrão diferiam em mais de 1%, a medida era rejeitada e repetida. Para as outras a média das leituras do padrão serviu para corrigir a intensidade lida da linha analítica por efeito da variação da tensão da linha.

Com os dados que figuram na tabela V 2 foi construída a reta de calibração, colocando-se na ordenada a intensidade corrigida da linha $UL\alpha_1$ de ordem II, e na abscissa, correspondente teor de urânio em porcentagem de U_3O_8 , já que a intensidade é proporcional ao conteúdo do elemento analisado.

A figura 5-4 mostra a curva de calibração, onde a melhor reta foi traçada usando o método dos mínimos quadrados.

3.4 – Determinação de Urânio em Algumas Amostras do Minério: Comparação com os Resultados Químicos

Apresentam-se a seguir, as análises de urânio, em algumas amostras do mineral uranífero. Todas foram submetidas à mesma preparação que os padrões empregados na construção da curva de calibração. Usou-se o discriminador de altura de pulsos do espectrômetro Philips, ajustado para a radiação $UL\alpha_1$ de ordem II, para a detecção de urânio presente nas amostras. A determinação da intensidade também foi feita com o uso de padrão de referência. O tempo usado na medida dessas amostras foi de 40 segundos no pico e 40 segundos na base (background). Os dados obtidos estão expostos na tabela V-3. A tabela V 4 mostra os resultados obtidos em % de U_3O_8 , comparados com os valores obtidos pelo método químico.

Tabela V-2

Dados obtidos das medidas feitas para a construção da curva de calibração

Amostra	I_{Ap} (pulsos/400 seg)	I_{Ab} (pulsos/400 seg)	I_p (pulsos/10 seg)	I_A ($I_{Ap} - I_{Ab}$)	I corrigida	% U_3O_8 (químico)
IEA	159450	31598	644474	127852	119024	0,120
IPR/ CO_2	182300	31100	654941	151200	138524	0,138
Amostra 1	433677	44020	649746	389657	359849	0,501
Amostra 2	546502	49430	647323	497072	460749	0,662

I_{Ap} = intensidade no pico da linha analítica de urânio ($2\theta = 53,75^\circ$)

I_{Ab} = leitura do "background" ($2\theta = 54,25^\circ$)

I_p = intensidade do padrão de referência ($2\theta = 45^\circ$) Valor médio entre duas leituras antes e depois da medida da amostra

Nota: Todas as medidas foram referidas ao valor $I_p = 600000$.

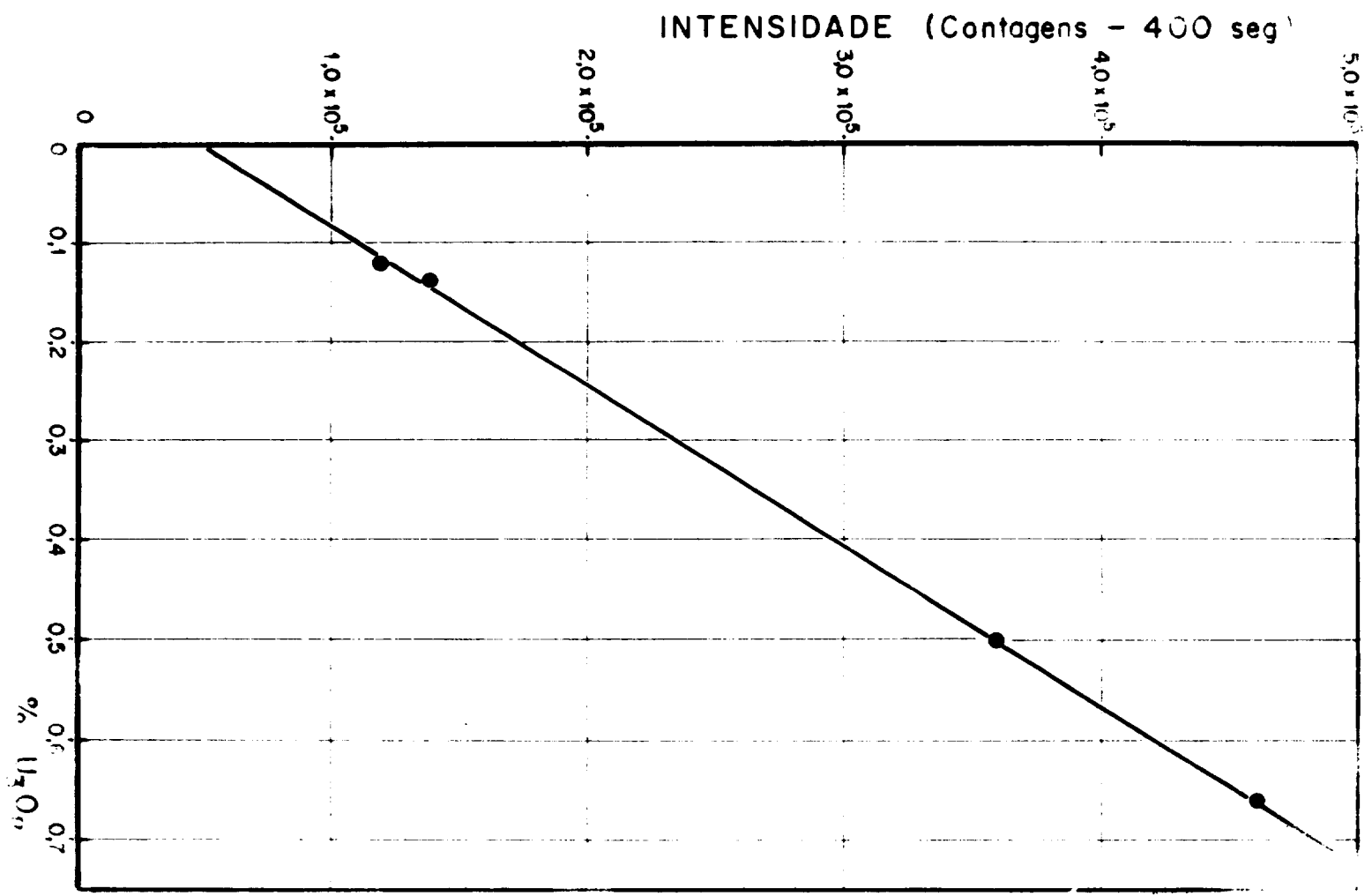


Figura 5-4 - Curva de calibração para determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho por espectrometria de raios-X.

Tabela V-3

Dados obtidos para análise de urânio no minério do Morro do Agostinho

Amostra	I_p (pulsos/10 seg)	I_{Ap} (pulsos/40 seg)	I_{Ab} (pulsos/40 seg)	I_p (pulsos/10 seg)	I_p Médio	$I_A \times 10$ $(I_{Ap} - I_{Ab})$	I corrigida
IEA 1	565268	29878	4007	571142	568205	258710	273189
IEA-2	568580	32910	4308	570161	569385	286020	301394
IEA-3	569165	22320	3723	573038	571101	185970	195414
IEA-4	572439	24509	3748	568439	570439	200610	210798
IEA-5	568975	20775	3553	568101	568538	172220	181762
IPR-1	569209	16071	3405	566271	567740	126660	133866
IPR-2	568090	14620	3256	571242	569666	113640	119684
IPR-3	566878	5237	7532	565240	566059	447750	474562

I_{Ap} = intensidade no pico da linha analítica de urânio ($2\theta = 53,75^\circ$)

I_p = intensidade do padrão de referência (CuK α , $2\theta = 45^\circ$).

I_{Ab} = leitura do "background" ($2\theta = 54,25^\circ$)

Tabela V-4

Resultados de análises de urânio no minério do Morro do Agostinho por espectrometria de raios X, comparados com os resultados químicos

Amostra	% U ₃ O ₈ Químico	% U ₃ O ₈ Raios X	Erro %
IEA-1	0,37	0,36	2,7
IEA-2	0,41	0,40	2,4
IEA-3	0,22	0,23	4,5
IEA-4	0,25	0,26	4,0
IEA-5	0,21	0,21	0,0
IPR-1	0,13	0,13	0,0
IPR-2	0,12	0,12	0,0
IPR-3	0,66	0,68	3,0

CAPÍTULO VI

MEDIDA DE NÊUTRONS ATRASADOS

1 – INTRODUÇÃO

Existem na literatura numerosos métodos analíticos para a detecção de pequenas quantidades de urânio. Porém, sua determinação em materiais variáveis e complexos, requer na maioria dos casos muito tempo de trabalho, além de sofrer uma série de interferências, tornando-se necessária uma separação química prévia antes de qualquer determinação.

O método de ativação com nêutrons e subsequente análise de radionuclídeos formados, torna possível a determinação de quantidades muito pequenas de urânio. Usualmente, efetua-se a análise por uma contagem gama de um ou mais produtos de fissão do urânio-235 ou por contagem gama do urânio-239 (ou seu descendente, o neptúnio-239) formado por captura de nêutrons pelo urânio-238. A análise de urânio por ativação neutrônica de ambos os isótopos, o urânio-235 e o urânio-238 têm sido usados e referidos por inúmeros autores^(49,50).

Na maioria dos casos, entretanto, é necessário uma separação radioquímica antes da detecção de radionuclídeos produzidos pela ativação do urânio, decorrente da ativação neutrônica de elementos contidos na matriz juntamente com o urânio. Esta separação é muito laboriosa e consome muito tempo, prejudicando em parte, o método de análise.

Há, entretanto, uma outra alternativa, ainda baseada na ativação neutrônica, que é a medida de nêutrons atrasados emitidos na fissão de urânio-235 quando a amostra é irradiada por nêutrons térmicos.

Quando um núcleo pesado (Z maior ou igual a 90, por exemplo, isótopos do urânio, do tório e do plutônio) sofre fissão, uma fração pequena dos produtos de fissão decai por emissão de nêutrons. Este fenômeno é conhecido como emissão de nêutrons atrasados, em contraste com a emissão de

nêutrons prontos os quais são emitidos também durante o processo de fissão, porém num intervalo de tempo muito curto (10^{-14} segundos).

O processo de emissão de nêutrons seguindo uma irradiação por nêutrons pode ser atribuído à presença de elementos físseis na amostra. São conhecidas apenas duas exceções: lítio-9 de 0,17 segundos e nitrogênio-17 de 4,14 segundos que são produzidos por amostras portadoras de oxigênio, de lítio-oxigênio e de berílio.

Os nêutrons lentos somente são capazes de produzir fissão em um número limitado de núcleos, por exemplo, o urânio-233, o urânio-235, o plutônio-239, enquanto a fissão de outros núcleos, a saber, o urânio-238, o tório-232 pode ser causado somente por nêutrons rápidos. A secção de choque dos diferentes núcleos, como uma função da energia do nêutron, foi relatada por Hughes e Schartz⁽⁵¹⁾. Essa diferença no processo de fissão com relação às diferentes energias de nêutrons, torna possível discriminar alguns núcleos e analisar outros. Assim, a fissão do urânio-235 por nêutrons térmicos é específico e característico deste isótopo do urânio. A medida de nêutrons atrasados emitidos neste processo, constitui ainda, um bom critério para a determinação da composição isotópica.

O uso deste fenômeno para a determinação de urânio foi descrito pela primeira vez por Echo e Turk⁽⁵²⁾ e Dyer e Leddicotte⁽⁵³⁾. Fizeram a determinação do urânio-235 em uma série de amostras líquidas contendo quantidades conhecidas de urânio-235 que variavam de 10^{-2} a 10^{-3} microgramas. Foram analisadas também 3 amostras sintéticas de minério contendo quantidades conhecidas de urânio-235.

Mais tarde, Amiel⁽⁵⁴⁾ fez um estudo minucioso da emissão de nêutrons atrasados e sua aplicação na determinação de elementos físseis. Utilizou o método para a determinação de urânio em um grande número de amostras geológicas (rochas, minérios e sedimentos), em amostras puras de urânio, bem como na determinação da composição isotópica de urânio. Encontrou um limite de detecção de 2×10^{-4} microgramas de urânio-235. Aplicou também para determinação de tório em uma grande variedade de amostras e discutiu ainda aplicação do método para determinação de urânio-233 em tório e plutônio-239 em urânio. Amiel investigou ainda fontes de interferência como nitrogênio-17 formado pela reação $^{17}\text{O}(n,p)^{17}\text{N}$ com nêutrons rápidos. Observou que esta interferência pode ser eliminada deixando o nitrogênio-17 (4,2 segundos de meia vida) decair, antes de fazer as contagens de nêutrons atrasados ligados ao urânio.

O estudo de análise de urânio pela medida de nêutrons atrasados e sua aplicação como análise de rotina foi retomado por Dyer e Col⁽⁵⁵⁾ que apresentaram pesquisas preliminares nesse sentido.

Hamilton⁽⁵⁶⁾ fez a determinação de urânio em diversos materiais geológicos, irradiando as amostras com um fluxo de 4×10^{12} n/cm².seg. durante um minuto (no reator AWRE, Inglaterra) e contando durante um minuto, após uma espera de 25 segundos a partir do final da irradiação. A concentração de urânio nas amostras foi determinada pelo método de adição de padrão, com uma precisão de mais ou menos 5%. O limite de detecção foi de $\sim 16,8$ μg de urânio, usando detector BF₃.

Lee, Lin e Chien⁽⁵⁷⁾ também apresentaram análises de tório e de urânio em minérios baseadas na contagem de nêutrons atrasados. Os conteúdos de tório e de urânio em amostras desconhecidas foram determinados pela contagem de nêutrons atrasados, com e sem cobertura de cádmio durante a irradiação. E os resultados concordaram plenamente com os obtidos por espectrometria de raios gama.

O mesmo fenômeno foi empregado por Gale⁽⁵⁸⁾, para desenvolver um método rápido e preciso para determinação de urânio e de tório, em nível de traços, em rochas e minerais. Fez duas determinações, uma com mistura de fluxos de nêutrons rápidos e lentos e outra com cobertura de cádmio. Assim, pode determinar o urânio e o tório, encontrando um limite inferior de 5×10^{-8} g/g para o tório e 2×10^{-6} g/g para o urânio, para detecção.

O método de medida de nêutrons atrasados foi usado na pesquisa empreendida pela autora para a determinação do conteúdo de urânio no minério do Morro do Agostinho.

2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Os nêutrons emitidos no processo de fissão podem ser divididos em duas categorias: nêutrons prontos e nêutrons atrasados. Aproximadamente, 99% deles são prontos, sendo emitidos num intervalo muito curto (10^{-11} segundos). Os nêutrons atrasados são emitidos com intensidades decrescentes com o tempo, por um período de minutos. Tais nêutrons se distribuem em 6 grupos e seu ritmo de decaimento é de natureza exponencial, semelhante a um decaimento radioativo. Através da observação do decaimento dos nêutrons atrasados, depois de cessada a fissão, foi possível associar uma meia-vida a cada grupo.

No caso do urânio 235, o único núcleo que sofre fissão com nêutrons térmicos, a energia média dos nêutrons é de 0,5 MeV. A porcentagem total é de 0,78% do número total de nêutrons. Encontram-se na tabela VI 1, os valores apresentados por Keppin, Wmet e Ziegler⁽⁵⁹⁾, na fissão com nêutrons térmicos. Os valores de meia-vidas variam um pouco de autor para autor.

Origem dos nêutrons atrasados – Ocorre em certos casos que o decaimento de um fragmento de fissão por emissão beta deixa seu descendente num estado excitado, o suficiente para emitir nêutrons. Esta emissão de nêutrons compete então com a radiação gama que estabiliza o núcleo ao ser emitida. Como a constante de desintegração para gama ou para nêutrons é muito maior do que a emissão beta, a emissão de nêutrons segue a da radiação beta quase simultaneamente e as meia-vidas dos nêutrons são então aproximadamente as do emissor beta.

O fato de os nêutrons atrasados terem uma meia-vida de decaimento definida sugere que sua origem esteja associada com a desintegração de certos radioisótopos. A meia-vida de 55,6 segundos foi associada com decaimento de bromo 87 e a meia-vida de 22 segundos com o de césio-137.

O bromo-87, um dos fragmentos de fissão, deca com meia-vida de 55,6 segundos para produzir o criptônio-87. Este é evidentemente formado no estado excitado, com energia suficiente para emitir imediatamente um nêutron e chegar ao criptônio-86 estável. A taxa de emissão do nêutron atrasado é determinada pela taxa de formação do emissor de nêutron que é o criptônio-87 e este é dependente, por sua vez, do decaimento do bromo 87. Este é chamado de precursor do grupo de nêutrons atrasados de 55,6 segundos, decaindo de forma exponencial com meia-vida de 55,6 segundos. A figura 6-1 mostra o mecanismo de emissão de nêutron atrasado a partir de um fragmento de fissão, o bromo 87.

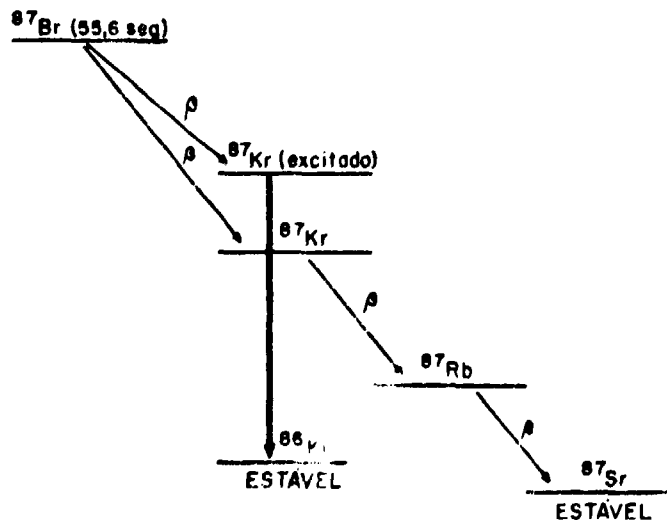


Figura 6-1 – Mecanismo de emissão do nêutron atrasado

Tabela VI-1

Nêutrons atrasados emitidos na fissão com nêutrons térmicos. Valores apresentados por Keepin, Wimet e Ziegler⁽⁵⁹⁾

Nuclídeo	Nº de nêutrons atrasados p/ Fissão	Grupo	Meia-Vida (seg)	Rendimento Absoluto do Grupo, % *
U-235	0,0158 ± 0,0005	1	55,72 ± 1,28	0,052 ± 0,005
		2	22,72 ± 0,71	0,346 ± 0,018
		3	6,22 ± 0,23	0,310 ± 0,036
		4	2,30 ± 0,09	0,624 ± 0,026
		5	0,610 ± 0,083	0,182 ± 0,015
		6	0,230 ± 0,025	0,066 ± 0,008
U-233	0,0066 ± 0,0003	1	55,00 ± 0,54	0,057 ± 0,003
		2	20,57 ± 0,38	0,197 ± 0,009
		3	5,00 ± 0,21	0,166 ± 0,027
		4	2,13 ± 0,20	0,184 ± 0,016
		5	0,615 ± 0,240	0,134 ± 0,016
		6	0,277 ± 0,047	0,022 ± 0,009
Pu-239	0,0061 ± 0,0003	1	55,28 ± 2,34	0,021 ± 0,006
		2	23,04 ± 1,67	0,182 ± 0,023
		3	5,66 ± 0,40	0,129 ± 0,030
		4	2,13 ± 0,24	0,199 ± 0,022
		5	0,618 ± 0,213	0,052 ± 0,018
		6	0,257 ± 0,045	0,027 ± 0,010

* Rendimento absoluto do grupo (%) significa o número de nêutrons atrasados por 100 fissões.

O precursor do grupo de nêutrons atrasados de 22,0 segundos é provavelmente o iodo-137. Este tem uma meia-vida de 22,0 segundos, formando xenônio-137 o qual expele um nêutron instantaneamente. A taxa de formação do xenônio-137 que dá origem aos nêutrons atrasados depende da taxa de decaimento do precursor, o iodo-137.

Os outros grupos de nêutrons atrasados são provavelmente formados de forma análoga.

A emissão de nêutrons atrasados de núcleos físeis irradiados com nêutrons podem ser calculados pela fórmula:

$$N_{dN} = N_f \cdot \sigma_f \cdot \theta \frac{a_i}{\lambda_i} \times (1 - e^{-\lambda_i t_b}) e^{-\lambda_i t_d} (1 - e^{-\lambda_i t_c})$$

onde:

N_{dN} = número de átomos decaindo por emissão de nêutrons atrasados

N_f = número de átomos de núcleo físsil presente na amostra.

σ_f = secção de choque (barns)

θ = fluxo efetivo de nêutrons ($n/cm^2 \text{ seg}$)

a_i = abundância do grupo de nêutrons (%)

λ_i = constante de decaimento do grupo emissor de nêutrons atrasados.

t_b = duração da irradiação (seg)

t_c = duração da contagem (min)

t_d = tempo entre o fim da irradiação e o início da contagem (seg)

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 -- Arranjo Experimental

As amostras foram irradiadas no reator IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica, operando em 2,0 MW e produzindo um fluxo de nêutrons térmicos de $\sim 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$.

Para a detecção dos nêutrons emitidos foi utilizado um detector cilíndrico de trifluoreto de boro, imerso num bloco de parafina para moderar os nêutrons. Estes não sendo ionizantes são detectados através das partículas carregadas nos mecanismos de sua interação com o detector. Esses mecanismos são os seguintes:

- Reação induzida por nêutrons nos quais a radiação resultante torna possível a detecção, por exemplo, (n,α) , (n,ρ) , (n,γ) , $(n,\text{fissão})$
- Reação na qual o núcleo resultante é radioativo. O subsequente decaimento do núcleo radioativo dá informação sobre os nêutrons que induziram a radioatividade.
- Espalhamento de nêutrons no qual a partícula que recua é carregada e portanto possível de ser detectada. O exemplo mais importante é o espalhamento elástico de um nêutron por um próton.

Os métodos de detecção podem variar de acordo com a energia dos nêutrons a serem detectados. Assim, os nêutrons térmicos são detectados pela reação nuclear com o boro-10 ou em um material que apresenta alta seção de choque para a fissão com nêutrons de baixa energia. O detector de trifluoreto de boro é o detector mais comum para nêutrons térmicos. Consta de um pequeno cilindro contendo trifluoreto de boro gasoso ou contendo boro-10 na forma sólida. Neste último caso a parede do cilindro é revestida com uma camada fina de boro, contendo gás nobre no seu interior. O detector funciona como contador proporcional detectando as partículas alfa provenientes da reação $^{10}_3\text{B}(n,\alpha)^7_3\text{Li}$.

Essa reação é empregada amplamente para a detecção de nêutrons térmicos, sendo facilitada, mesmo na presença de alto fluxo de radiação gama, pelo alto poder ionizante e a alta energia das partículas alfa liberadas. A reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)$ é exotérmica havendo libertação de energia de 2,78 MeV. O lítio-7 pode ser formado diretamente no estado fundamental e a energia é distribuída entre o lítio-7 e a partícula alfa, ou pode ser formado num estado excitado emitindo um raio gama de 0,48 MeV ao se desexcitar.

Utilizou-se na experiência um detector cilíndrico gasoso de trifluoreto de boro enriquecido em sua forma isotópica ^{10}B , com um diâmetro de uma polegada e 35 cm de comprimento, ao qual se aplicou uma voltagem de 1800 volts. A distância entre a fonte e o detector é de 6 cm (parte média). Após a interação os pulsos passam pelo pré-amplificador, amplificador linear e são finalmente contados no multi-escálmetro. A figura 6-2 mostra o esquema completo do arranjo experimental empregado.

A amostra a ser irradiada é pesada e colocada num tubo plástico no interior de cápsulas para a irradiação. Por causa da alta sensibilidade do método, a escolha do material para a irradiação bem como o recipiente para colocar a amostra, é muito importante. Deve apresentar baixa atividade quando irradiado, deve estar isento de urânio e de tório e conter o menos possível oxigênio e lítio. Usam-se com mais frequência os "coelhos" de plásticos, sendo preferidos, obviamente, os plásticos em cuja composição há somente C e H.

Para o presente trabalho, empregaram-se "coelhos" de madeira, com 2,73 cm de diâmetro externo e 7,79 cm de comprimento total.

3.2 – Tempo de Irradiação

O tempo de irradiação poderia ser escolhido para aproximar às condições de saturação. Para reduzir a ativação total da amostra e do recipiente e ainda as questões de economia de tempo é recomendável dar-se um tempo curto de irradiação. Na experiência foi utilizado um tempo de irradiação de 5 minutos.

3.3 – Tempo de Espera

É inevitável um certo intervalo entre o final da irradiação e o início de contagem. Esta espera pode ser mínima e na prática poderá ser reduzida a poucos segundos. Na experiência foi usado um tempo de espera de 20 segundos.

3.4 – Tempo de Contagem

O tempo de contagem utilizado na experiência foi de 300 segundos (um segundo em cada canal). Um período muito longo aumenta a contribuição da radiação de fundo sem aumentar apreciavelmente a contagem de nêutrons e reduzindo a precisão da medida.

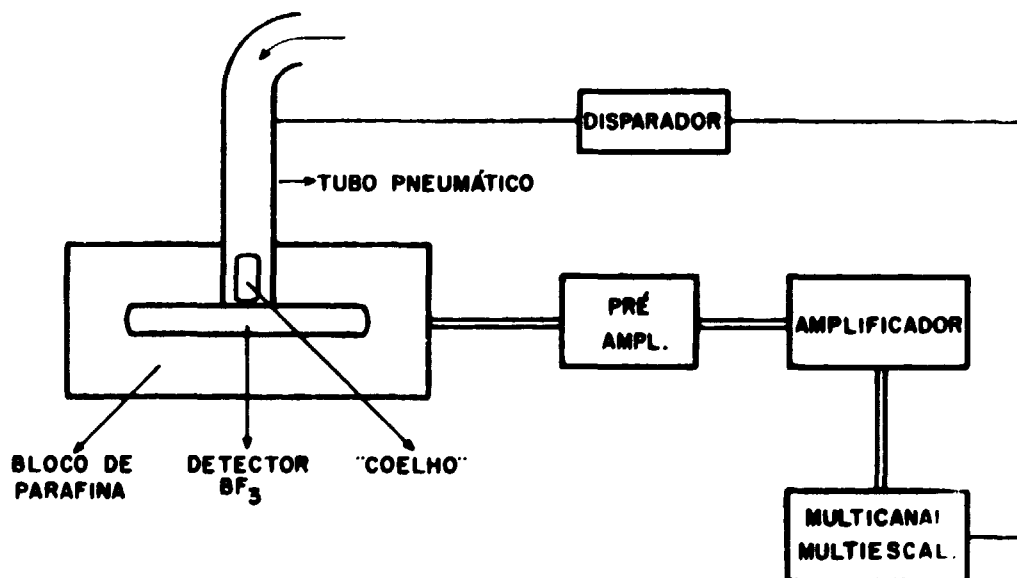


Figura 6-2 - Esquema do arranjo experimental empregado.

3.5 – Procedimento

Para a medida do urânio no mineral uranífero do Morro do Agostinho foi preparada inicialmente um pó fino de 250 malhas

Pesaram-se, aproximadamente, 3,8 g do minério que foram colocadas no interior do tubo plástico nos dispositivos de irradiação (coelhos). A amostra assim acondicionada é levada por meio de um tubo pneumático até o caroço do reator, onde é irradiada por um tempo pré-determinado, no caso, 5 minutos. Após esse tempo de irradiação, a amostra volta pelo mesmo tubo pneumático e cai no sistema de contagem. Passados 20 segundos a partir do final da irradiação, inicia-se a contagem de pulsos com o auxílio de um multiescalímetro.

3.6 – Condições de Contagem

Fizeram-se experiências preliminares para a determinação das meia-vidas dos grupos principais de nêutrons atrasados para verificar se realmente a atividade medida era provocada pela fissão do urânio-235 presente na amostra. Com essa finalidade foi introduzido no circuito, um multiescalímetro para facilitar o acompanhamento do decaimento para a determinação das meia-vidas.

A figura 6-3 mostra as curvas de decaimento dos nêutrons atrasados emitidos na irradiação da amostra do mineral uranífero, onde se pode observar os grupos de 55 e 22 segundos de meia-vidas.

Uma vez verificado que se trata de urânio, para sua determinação pela medida dos nêutrons atrasados, o multicanal pode ser substituído por um simples monocanal, havendo ainda boa precisão na medida, pois, basta fazer uma contagem integral, por um tempo determinado.

3.7 – Verificação da Reprodutibilidade do Processo

Prepararam-se 4 amostras pesando aproximadamente 5,0 g do minério finamente moído. Cada amostra foi colocada no interior de tubo plástico, no interior de "coelhos" para irradiação. Foram irradiadas durante 5 minutos no reator IEAR-1 com fluxo de nêutrons de $\sim 10^{13}$ n/cm² seg. Obteve-se uma reprodutibilidade com uma precisão de 5%.

3.8 – Determinação da Radiação de Fundo ("Background", BG)

A radiação de fundo (BG) pode variar com as condições experimentais, principalmente com o fluxo de nêutrons e a potência do reator. Os dispositivos de irradiação ("coelhos") vazios podem apresentar determinada atividade após a irradiação. No caso, por exemplo, do "coelho" de akulon⁽⁵⁴⁾, apresenta uma atividade causada pelos nêutrons atrasados que decaem com uma meia-vida de 4,2 segundos. Essa atividade é provocada pelo nitrogênio 17, provavelmente produzido pela irradiação do oxigênio do recipiente com os nêutrons rápidos. Uma espera de 20 segundos, entre o final da irradiação e o início de contagem, permite eliminar praticamente esta interferência. Utilizou-se na experiência "coelhos" de madeira e nas medidas realizadas, levou-se sempre em consideração a radiação de fundo (aproximadamente 500 contagens, correspondentes à integração de 60 segundos).

3.9 – Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração foram usadas amostras do próprio mineral uranífero, com conteúdos diferentes de urânio e determinados quimicamente pelo método descrito no capítulo II. Isso é importante para evitar a influência da matriz no processo de irradiação. Todas as amostras usadas como padrão, foram reduzidas a um pó fino de 250 malhas e acondicionadas seguindo a técnica já descrita. Foi pesada uma quantidade mais ou menos constante de 3,8 g de cada amostra.

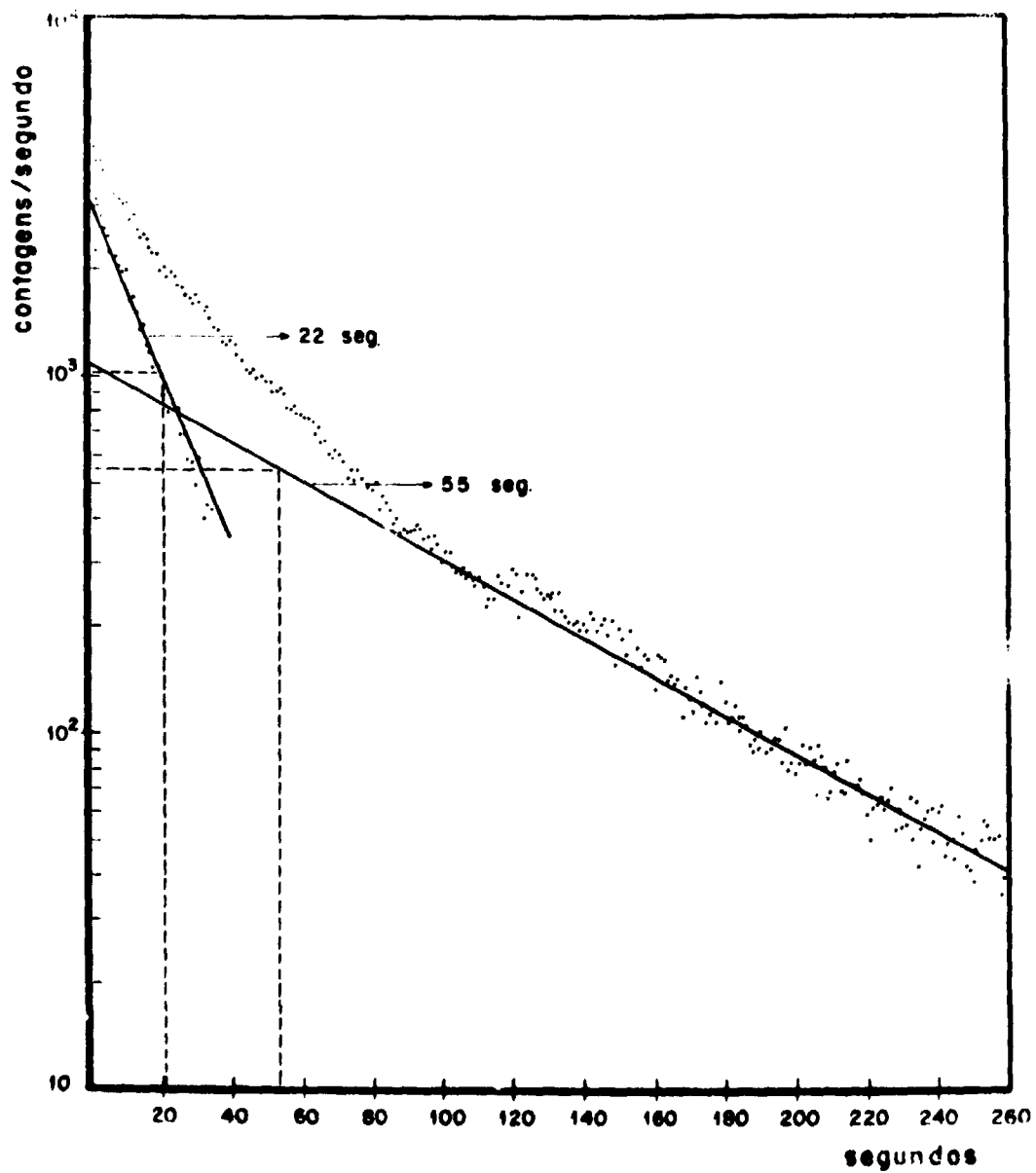


Figura 6-3 - Curvas de decaimento dos nêutrons atrasados.

A irradiação foi feita no reator IEAR-1 com um fluxo de nêutrons $\sim 10^{13}$ n/cm². seg. durante 5 minutos e as contagens foram registradas com auxílio de um multiescalímetro, após uma espera de 20 segundos a partir do final da irradiação.

Levando-se em conta que a medida foi obtida com um multiescalímetro, para a construção da curva de calibração, fez-se a integração das contagens num determinado intervalo de tempo (a partir de 41^o a 100^o segundo, portanto, 60 segundos). Os dados experimentais figuram na tabela VI-2. Na figura 6-4, pode ser vista a curva de calibração. A melhor reta foi traçada pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela VI-2

Dados obtidos para construção da curva de calibração.

Amostra	Peso (g)	contagem integrada (60 seg.)	contagem integrada BG	contagem integrada/g minério
IPR/CO ₃	3,841	59207	58705	15283,4
A	3,786	122900	122398	32331,2
N ^o 1	3,843	188993	188491	49047,8
N ^o 2	3,842	253404	252902	65817,0

3.10 – Determinação de Urânio em Algumas Amostras do Mineral: Comparação com o Método Químico

Fez-se a determinação do conteúdo de urânio em algumas amostras do minério por esse método e procedeu-se a comparação com o valor obtido pelo método químico. As amostras foram irradiadas nas mesmas condições já citadas, sempre acompanhadas de amostras padrão, para evitar a influência da variação de fluxo de nêutrons do reator. nas medidas realizadas.

A tabela VI-3 mostra os dados obtidos. Os resultados de análise obtidos por este método e comparados com os resultados químicos, figuram na tabela VI-4.

Tabela VI-3

Dados obtidos para análise de urânio no minério do Morro do Agostinho pela medida de nêutrons atrasados.

Amostra	Peso (g)	contagem integrada (60 seg.)	contagem integrada BG	contagem/g minério
IEA-1	3,752	125889	125387	33418,7
IEA-2	3,840	169058	168556	43895,9
IEA-3	3,840	112170	111668	29077,9
IEA-4	3,847	119040	118538	30810,6
IEA-5	3,841	106700	106198	27645,6
IPR-1	3,752	62921	62419	16634,8
IPR-2	3,840	64884	64382	16763,9
IPR-3	3,841	292920	292418	76138,6

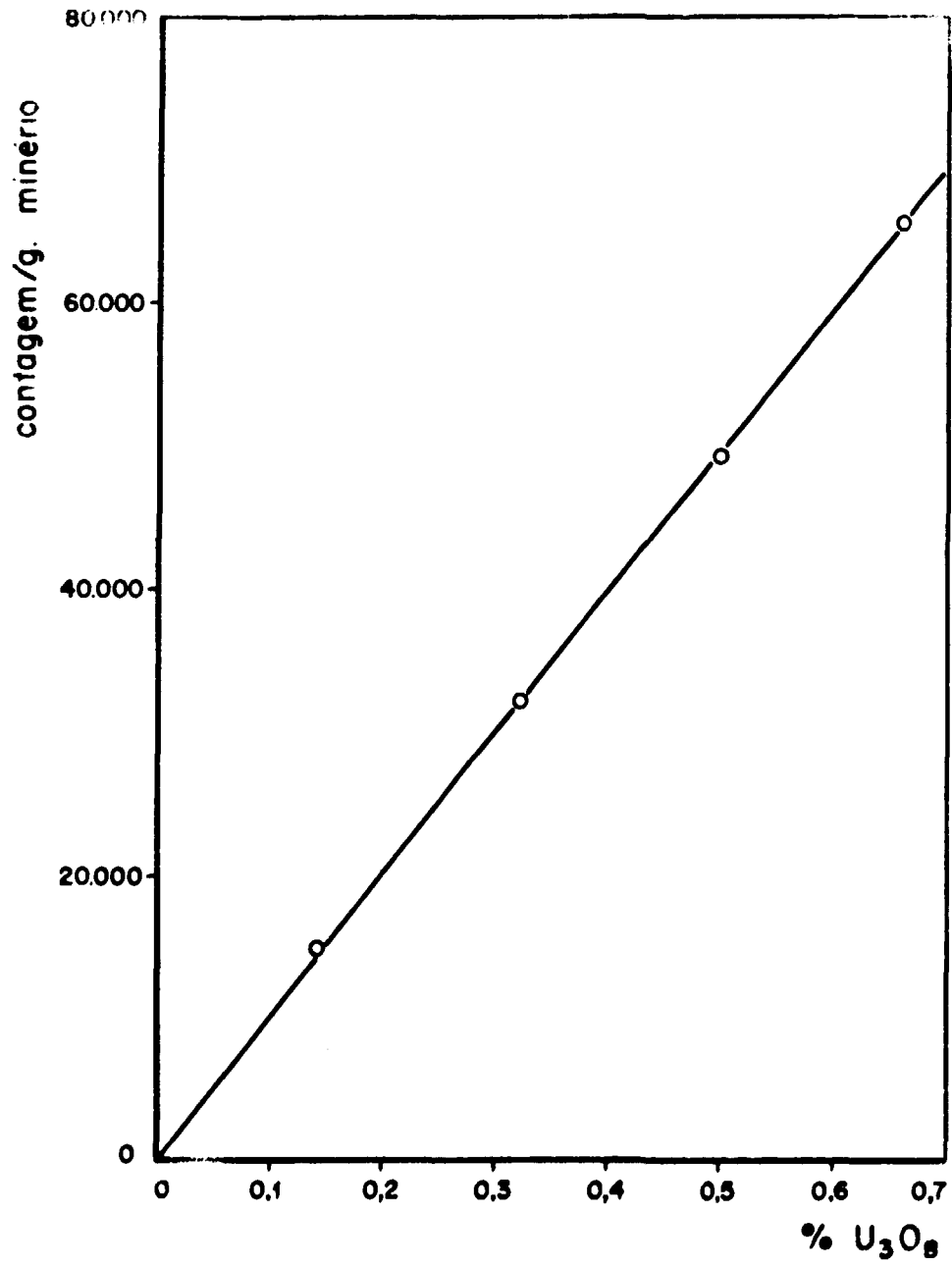


Figura 6-4 – Curva de calibração para determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho pela medida de nêutrons atrasados.

Tabela VI-4

Resultados de análises de urânio obtidos pela
medida de nêutrons atrasados comparados
com os resultados químicos

Amostra	% U ₃ O ₈ (químico)	% U ₃ O ₈ (nêutrons-atras)	Erro %
IEA-1	0,37	0,36	2,7
IEA-2	0,41	0,44	7,3
IEA-3	0,22	0,28	27,0
IEA-4	0,25	0,30	20,0
IEA-5	0,21	0,27	28,5
IPR-1	0,13	0,15	15,3
IPR-2	0,12	0,15	25,0
IPR-3	0,66	0,77	16,6

CAPÍTULO VII

SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO E DO URÂNIO EM RESINA ANIÔNICA FRACA: APLICAÇÃO NAS LIXÍVIAS SULFÚRICAS DO MINERAL URANÍFERO DO MORRO DO AGOSTINHO

1 – INTRODUÇÃO

O urânio é normalmente lixiviado de seus minerais por meio de ácidos, sendo usado na maioria dos casos, o ácido sulfúrico. Nesse meio o urânio forma complexos do tipo $UO_2(SO_4)_2^{-2}$ e $UO_2(SO_4)_3^{-4}$ os quais são fortemente retidos na resina aniônica forte. Nestas mesmas condições, o molibdênio também forma complexos, o mesmo ocorrendo com o vanádio na sua forma oxidada. Os vanadatos e os molibdatos são também retidos na resina aniônica forte. O vanádio, dependendo da quantidade de oxidante usada na lixiviação ácida, pode aparecer na solução como tetravalente ou mais comumente, no estado pentavalente como VO_3^- e VO_4^- . E é nesta forma que pode sofrer troca na coluna aniônica, competindo com o urânio e o molibdênio. Na maioria das lixiviações de minerais, os quais contêm também apreciável quantidade de ferro, o estado de oxidação é governado pela relação Fe^{3+}/Fe^{2+} , onde Fe^{3+} oxida o U^{4+} a U^{6+} e o Fe^{2+} reduz o V^{5+} a V^{4+} .

O ferro tem pouco efeito na capacidade de retenção de urânio pela resina, desde que sua concentração não seja alta (superior a 5 g/l) e em pH baixo. Acima de pH 1,8, o Fe^{3+} forma complexos do tipo $Fe(SO_4)_2^-$ e $Fe(OH)(SO_4)_2^-$, sendo também adsorvidos na resina. Porém um pouco de ferro adsorvido pode ser removido por retro-lavagem. Se ainda ficar algum ferro remanescente na resina, ele pode aparecer nas primeiras frações dos eluídos de urânio.

Elementos como o zircônio e o nióbio poderão também ser parcial ou totalmente retidos junto com o urânio, dependendo das condições de saturação da coluna. As lixívias sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho contém algum zircônio solubilizado, este podendo ser fixado na forma de $Zr(SO_4)_2^-$.

Porém, o maior problema na separação de urânio, nos casos das lixíviás minerais, por fixação em resina aniônica forte, é a grande afinidade do íon molibdato pela resina. Uma vez fixado, ele apresenta grande dificuldade de ser eluído, contribuindo assim para um envenenamento contínuo da resina. As lixíviás sulfúricas do mineral do Morro do Agostinho* contêm também muito molibdênio solubilizado na forma de molibdatos. Isso prejudica consideravelmente qualquer tentativa de separação de urânio usando resina de troca iônica, principalmente a aniônica forte.

Apesar desta condição desfavorável, existem na literatura numerosos trabalhos sobre a separação de molibdênio através da sua retenção em resina aniônica forte.

Assim, Huffman, Oswalt e Willians⁽⁶¹⁾ estudaram a separação de molibdênio do tecnécio utilizando a Dowex-1 (aniônica forte) e eluindo seletivamente o molibdênio com o ácido clorídrico 0,1M.

Fisher e Meloche⁽⁶²⁾ separaram o molibdênio do rênio, utilizando Amberlite IR-400 (aniônica forte). Quando uma solução de molibdato e perrenato em NaOH 10% era percolada através da resina, 100% do molibdênio era recuperado no efluente. O rênio retido e removido com HCl 7 a 8N, apresentava uma recuperação acima de 99%.

Hall e Johns⁽⁶³⁾ estudaram a separação de tecnécio do molibdênio quando este era irradiado com nêutrons. Usaram a resina Amberlite IR-400, eluindo seletivamente o molibdênio retido com a mistura oxalato de potássio 0,5M mais hidróxido de sódio 0,5M, que é uma modificação do método de Preuss⁽⁶⁴⁾ que utilizou oxalato de potássio 1M para a separação do molibdênio do rênio.

Bunney, Balton, Pascual e Foti⁽⁶⁵⁾ determinaram o coeficiente de distribuição para vários elementos, entre os quais o molibdênio, o nióbio, o tório, o urânio e o zircônio, em sistemas Dowex 2-HCl, Dowex-2- HNO₃ e Dowex 2- H₂SO₄. Em sistema sulfúrico, verificaram que a adsorção de molibdênio, de nióbio, de zircônio e de urânio diminui com aumento da concentração de ácido sulfúrico, pois, a relação SO_4^{2-} / HSO_4^- diminui também com aumento da concentração de H₂SO₄. Isto significa que aumenta a concentração de ânion bissulfato que compete com o molibdênio e o urânio, diminuindo a capacidade de retenção desses elementos.

A literatura cita ainda numerosos trabalhos que tratam da separação de molibdênio em produtos de fissão, utilizando resina aniônica forte. Assim, Barnes e Lang⁽⁶⁶⁾ fizeram a separação de molibdênio em mistura de produtos de fissão baseada preliminarmente no comportamento do Mo⁶⁺ na resina aniônica forte. O molibdênio VI é retido das soluções HCl 5 a 9M e eluído com acetato de amônio 6M. A recuperação do molibdênio foi de 75%.

Buchnan, Faris, Orlandini e Hughes⁽⁶⁷⁾ separaram o molibdênio presente na liga binária com o plutônio, eluindo-o da coluna com ácido nítrico 8M.

Baseadas nestas informações, procurou-se aplicar a técnica de troca iônica para a separação de urânio do molibdênio contidos nas lixíviás sulfúricas do mineral uranífero do Morro do Agostinho.

As experiências feitas, usando a resina aniônica forte IRA-400, mostraram que o molibdênio é fortemente retido na coluna, confirmando os dados da literatura, porém, o urânio é apenas parcialmente retido, não conseguindo a sua fixação total. Na eluição o urânio é removido relativamente bem com a mistura formada de nitrato de amônio 1M ácido nítrico 0,1M o que não ocorre com molibdênio. Experimentaram-se muitos eluentes citados na literatura, com bons rendimentos para o molibdênio, a saber, hidróxido de sódio, oxalato de potássio, ácido clorídrico, ácido nítrico e acetato de amônio, porém, em caso algum se obteve resultado satisfatório. O molibdênio fica fortemente retido na resina, envenenando-a.

(*) O estudo de solubilização de urânio do mineral do Morro do Agostinho foi feito pelo grupo de trabalho, GT80/69, criado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear.

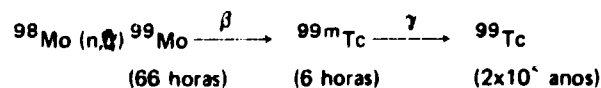
Em vista destas dificuldades tentou-se utilizar resina aniônica fraca para a separação de molibdênio do urânio, como será descrito em seguida. A retenção do molibdênio em resina aniônica fraca é boa e sua eluição é melhor quando comparada com a resina aniônica forte.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

Apresentamos um estudo de retenção de urânio e de molibdênio em resina aniônica fraca Dowex-3 e sua eluição seletiva por meio de reagentes adequados. Fez-se um estudo separado para os dois elementos, usando soluções puras. Todas as experiências para o molibdênio foram feitas usando-se o traçador ^{99}Mo , obtido pela irradiação de óxido de molibdênio no reator de pesquisas IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica.

2.1 – Materiais e Reagentes

- a) Resina aniônica fraca Dowex-3. Utilizaram 3 ml de resina para cada experiência.
- b) Resina aniônica forte IRA-400-3 ml para cada experiência.
- c) Traçador de molibdênio obtido pela irradiação de óxido de molibdênio no reator IEAR-1 do Instituto de Energia Atômica.



A solução de molibdênio foi preparada dissolvendo-se o óxido irradiado com NH_4OH e acertando o pH da solução a 1,7 com ácido sulfúrico.

- d) Solução de sulfato de urânio 3,5 gU/l, pH 1,7.
- e) Solução de hidróxido de sódio 50 g/l.
- f) Solução de nitrato de amônio 1M- ácido nítrico 0,1M.

2.2 – Aparelhos e Colunas de Troca Iônica

As colunas de troca iônica usadas neste trabalho foram construídas com tubos de vidro medindo 8 mm de diâmetro interno e aproximadamente 20 cm de comprimento. Apresentavam uma dilatação na parte superior.

Um contador Geiger-Müller para a detecção de partículas beta e um detector de NaI (TI) para a radiação gama foram utilizados para fazer o controle de molibdênio nas experiências.

O ^{99}Mo usado nas experiências tem a meia-vida de 66,0 horas e decai por desintegração beta (1,18 MeV) a $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Este tem meia-vida de 6,0 horas e decai por emissão gama a ^{99}Tc o qual tem uma meia-vida longa de 2×10^5 anos. A atividade do molibdênio pode ser medida seja por via beta seja por via gama. Para a contagem gama é preciso que o equilíbrio radioativo entre ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ seja atingido antes de se fazer a medida. Esse tempo de equilíbrio é de 22,9 horas. Porém, através da contagem beta, usando um absorvedor de alumínio de aproximadamente 13 mg/cm^2 para remover o elétron de conversão decorrente do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, pode-se fazer a medida imediatamente, sem esperar que o equilíbrio radioativo seja alcançado.

Na maioria das experiências feitas com o molibdênio o controle foi feito por contagem gama, por comodidade de trabalho.

2.3 – Operação da Coluna

Todas as experiências foram feitas usando-se uma coluna contendo 3 ml de resina, e uma vazão de $2 \text{ ml cm}^{-2} \cdot \text{min}$, tanto na carga como na eluição. O urânio foi determinado colorimetricamente e o molibdênio controlado por contagem gama em todas as frações do efluente e do eluído da coluna.

2.4 – Procedimento

2.4.1 – Experiências com Molibdênio

Estudou-se inicialmente, a capacidade de retenção do molibdênio na resina aniônica forte IRA-400 e aniônica fraca Dowex-3. Prepararam-se duas colunas, uma contendo 3 ml de resina aniônica forte e outra 3 ml de resina aniônica fraca. A solução de carga foi preparada dissolvendo-se o trióxido de molibdênio irradiado com NH_4OH e acertando o pH a 1,7 com ácido sulfúrico (este é o pH ótimo para a retenção de urânio na resina aniônica forte). Percolaram-se 190 ml dessa solução contendo traçador de molibdênio-99 com uma atividade de $10\,854 \pm 104 \text{ CPM/3 ml}$ (contagem gama) em cada uma das colunas. Fez-se o controle por contagem gama em 3 ml de cada uma das frações (40 ml) do efluente. Registrou-se uma medida imediatamente após a coleta do efluente e outra 23 horas depois, tempo necessário para atingir o equilíbrio radioativo entre ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Os resultados dessa experiência acham-se na figura 7-1, onde se pode observar que as atividades dos efluentes da coluna aniônica fraca após atingir o equilíbrio são superiores às atividades dos efluentes da coluna aniônica forte, também após o equilíbrio. Isso significa que a resina aniônica forte retém melhor o molibdênio que a aniônica fraca, confirmando os dados da literatura que indicam a grande afinidade do íon molibdato pela aniônica forte. Porém, sua retenção em aniônica fraca, apesar de ser inferior à da aniônica forte, é ainda considerada satisfatória.

Com as colunas carregadas, foi realizado o estudo de eluição do molibdênio retido. Fez-se uma lavagem com água deionizada e em seguida, o molibdênio foi eluído usando-se uma solução de hidróxido de sódio 50 g/l. Foram gastos 230 ml do eluente para cada coluna, sendo que o eluído foi coletado em frações de 10 ml cada. O controle foi também feito por medida da atividade gama em 3 ml de cada fração. Os resultados dos eluídos da coluna aniônica fraca encontram-se na Figura 7-2 e os da coluna aniônica forte, na Figura 7-3. Pode-se observar, pelos gráficos, que as atividades dos eluídos da coluna aniônica fraca são superiores às dos eluídos da coluna aniônica forte após atingir o tempo de equilíbrio, indicando que o molibdênio é mais facilmente eluído da aniônica fraca, pelo menos nas primeiras frações. A figura 7-4 mostra as atividades de 3 ml totais de resina aniônica fraca e aniônica forte que sofreram o mesmo processo de carga e eluição. Pode-se observar as atividades das resinas carregadas (forte e fraca), das resinas após a eluição e 23 horas depois. Pelo gráfico, verifica-se, ainda, claramente, que a atividade residual de molibdênio de resina aniônica fraca é bem inferior à da resina aniônica forte, após atingir o equilíbrio radioativo. Tudo indica que o molibdênio é mais facilmente eluído da resina aniônica fraca do que da aniônica forte, usando como eluente NaOH 50 g/l.

Em vista dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a) há ótima retenção de molibdênio em resina aniônica forte.
- b) a retenção em resina aniônica fraca é boa, apesar de ser pouco inferior à da resina aniônica forte. Vide figura 7-4.
- c) quanto à eluição, o molibdênio é mais facilmente removido da resina aniônica fraca. A eluição da coluna aniônica forte é difícil, contrariando os dados da literatura que citam até 90% de recuperação.

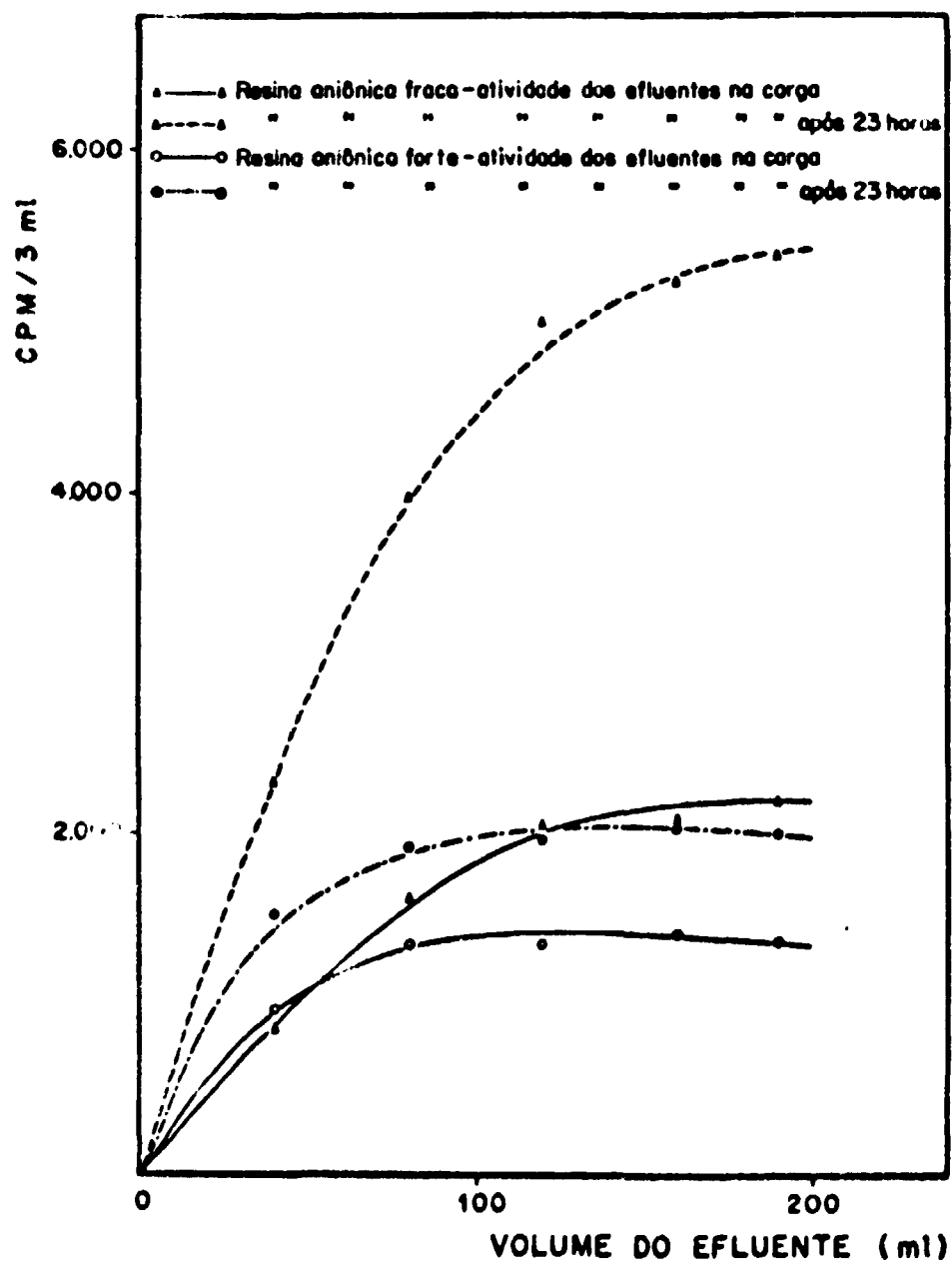


Figura 7-1 — Acompanhamento das atividades dos efluentes da coluna

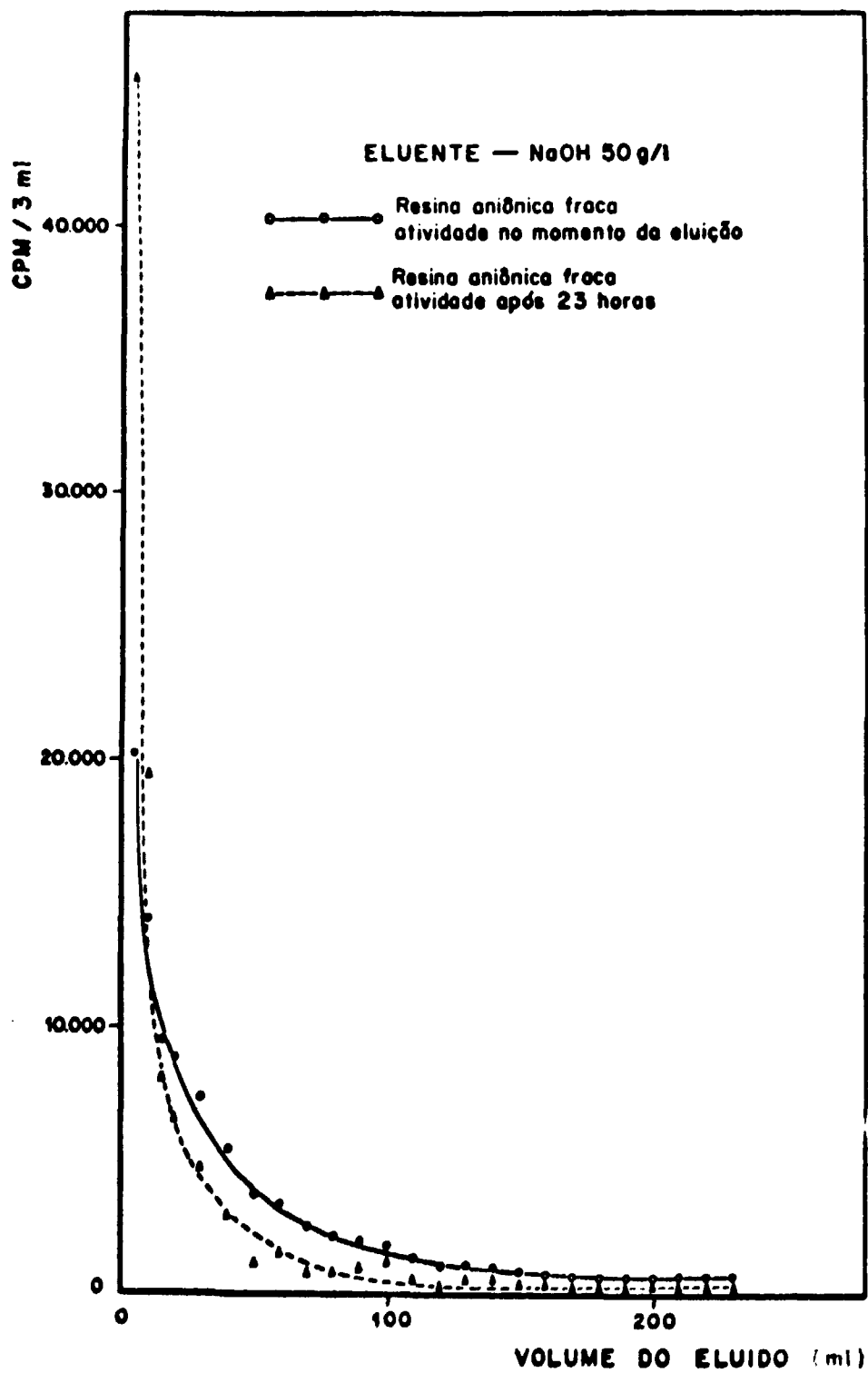


Figura 7-2 — Curva de eluição de molibdênio da resina aniônica fraca

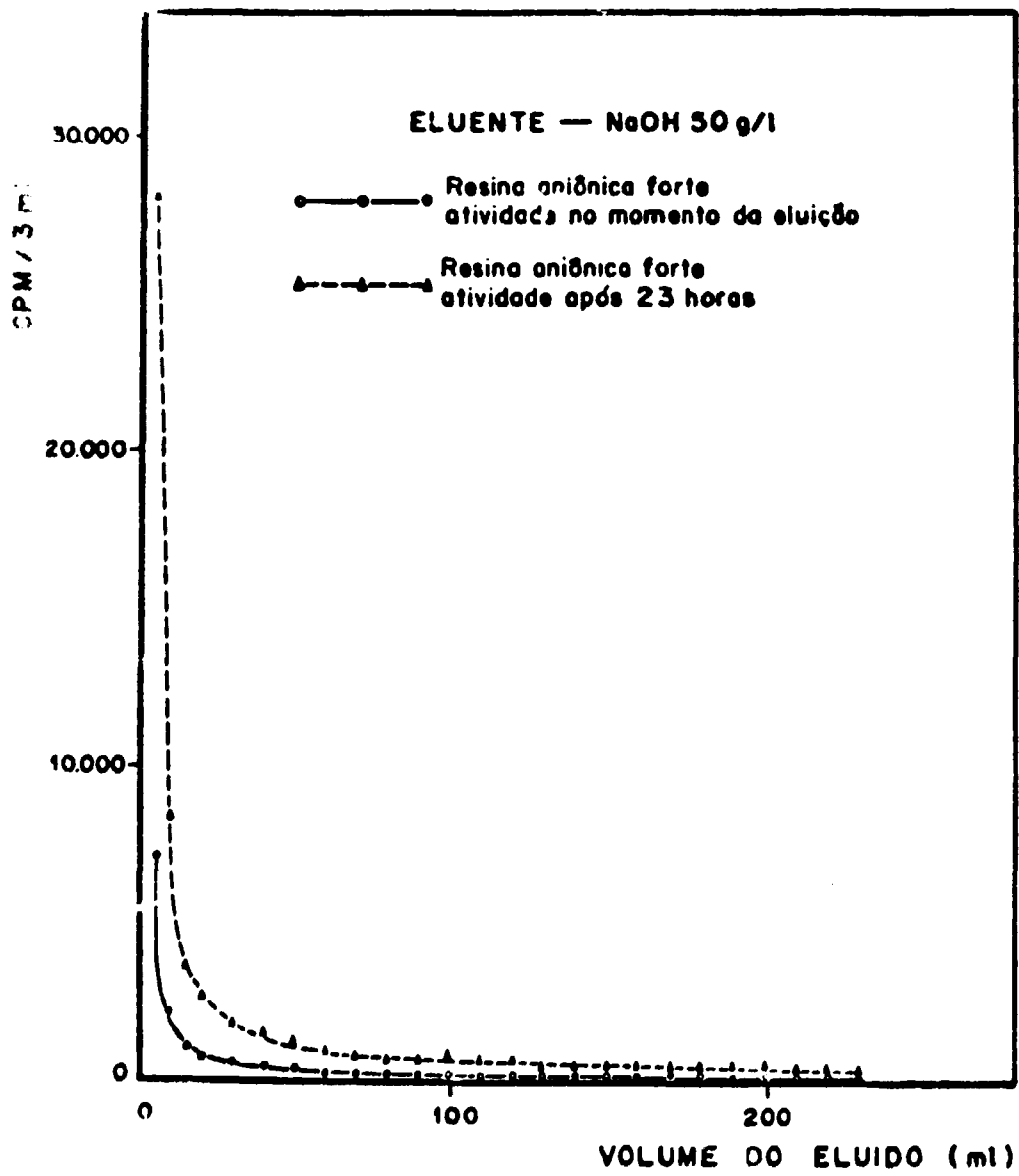


Figura 7-3 - Curva de eluição do molibdênio da resina aniônica forte.

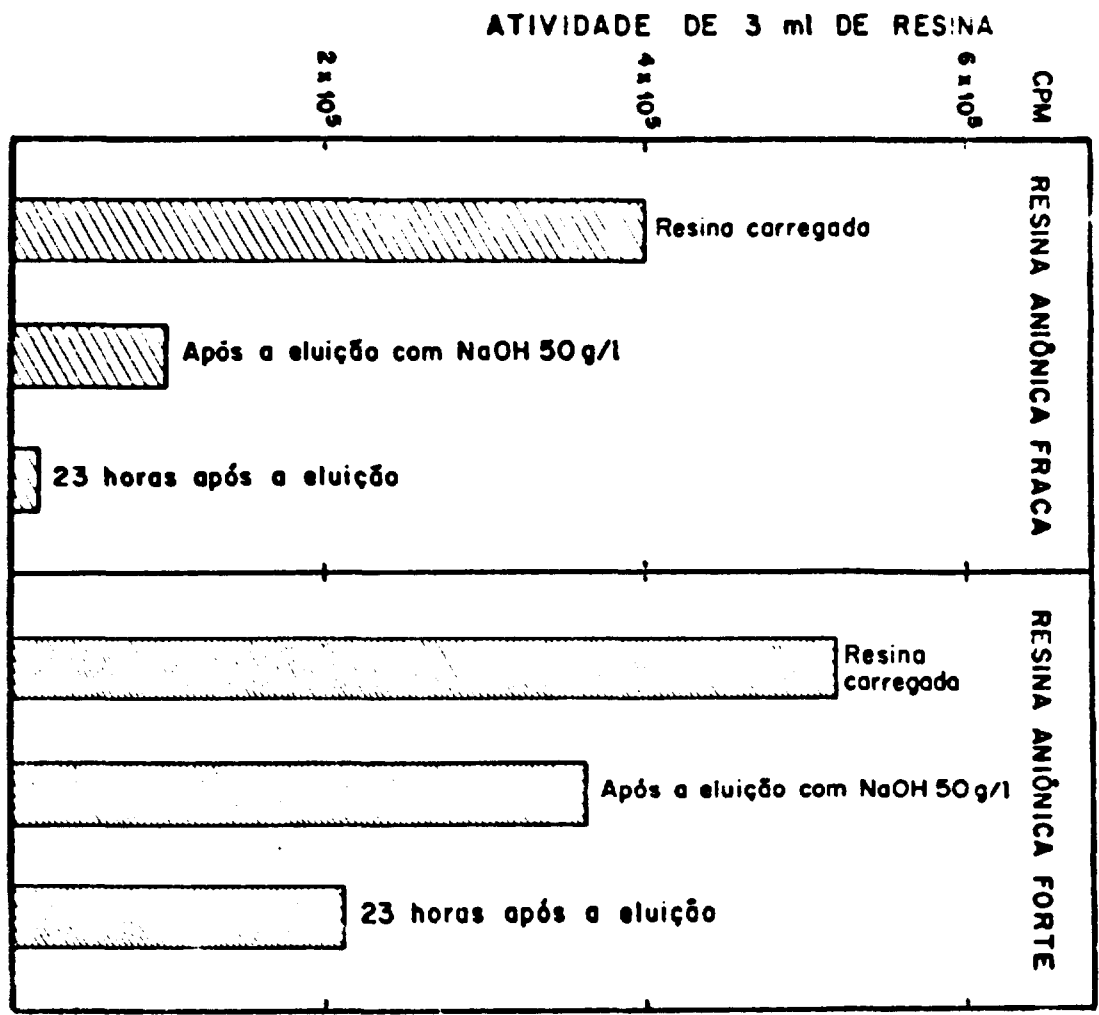


Figura 7.4 — Atividade do molibdênio na resina.

Confirmada a boa retenção e a melhor eluição do molibdênio da resina aniônica fraca, passou-se ao estudo de outros eluentes, entre eles, a mistura formada por nitrato de amônio 1M- ácido nítrico 0,1M que é o reagente indicado para eluição de urânio da resina aniônica forte. Experiências realizadas em condições idênticas, ou seja, usando-se 3 ml de resina aniônica fraca e a mesma solução de carga, revelaram que a capacidade de eluição desse reagente é muito inferior à da solução de NaOH 50 g/l. Na figura 7-5 acham-se os resultados obtidos na eluição. Observa-se que o nitrato de amônio 1M- 0,1M HNO₃ elui pouco molibdênio, porém, elui mais seletivamente o seu descendente, o tecnécio. A atividade após 23 horas, tempo necessário para atingir o equilíbrio radioativo, decai consideravelmente, decaimento esse decorrente do ^{99m}Tc de 6 horas de meia-vida. Na figura 7-6 podem-se observar as atividades de 3 ml da resina carregada, da resina logo após e 23 horas depois da eluição. Nota-se que as atividades da resina, logo após a eluição e após atingir o equilíbrio, diferem pouco, diferença essa decorrente do decaimento do ⁹⁹Mo. Apresenta, portanto, um aspecto diferente quando comparado com o resultado obtido com o uso de NaOH 50 g/l como eluente. Em vista dos resultados obtidos pensou-se numa possível separação do par ⁹⁹Mo — ^{99m}Tc, de grande importância em radioquímica.

2.4.2 — Experiências com o Urânio

Realizaram-se as mesmas experiências com o urânio em resinas aniônica fraca e forte. Para a solução de carga foi preparada uma solução diluída de sulfato de urânio 3,5 gU/l, pH 1,7, pH ótimo de retenção de urânio em resina aniônica forte. Foram preparadas duas colunas, uma contendo 3 ml de resina aniônica forte e outra 3 ml de aniônica fraca e percoladas em cada uma delas 100 ml da solução de sulfato de urânio 3,5 gU/l, no total de 350 mg de urânio com uma vazão de 2 ml por minuto. Usou-se como eluente a solução de nitrato de amônio 1M- ácido nítrico 0,1M. As análises de urânio, feitas colorimetricamente, nos efluentes e nos eluídos, revelaram que a resina aniônica forte retém melhor o urânio do que a aniônica fraca. E na eluição, ele é também eluído mais facilmente da coluna aniônica forte.

2.5 — Aplicação em Lixívias Sulfúricas do Minério

Em vista dos resultados obtidos, sugere-se a aplicação da resina aniônica fraca na separação de urânio do molibdênio nas lixívias sulfúricas do minério. Há possibilidade de trabalhar-se com duas colunas: uma de aniônica fraca e outra de aniônica forte, operando em série. O molibdênio seria retido na coluna aniônica fraca juntamente com parte de urânio. O efluente desta coluna passando por outra contendo resina aniônica forte, reteria o urânio e o restante de molibdênio que não foi retido na aniônica fraca. O urânio seria eluído com nitrato de amônio 1M- ácido nítrico 0,1M e o molibdênio com solução de hidróxido de sódio 50 g/l.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O urânio distribui-se de forma difusa na crosta da Terra, ocorrendo em quantidades diminutas em quase todos os tipos de rochas e nas águas naturais, incluindo a água do mar. Estima-se que sua concentração média na crosta da Terra como um todo é da ordem de 0,0003 por cento ou cerca de três gramas por tonelada de rocha; na água do mar aproximar-se-ia de uma grama por mil toneladas.

A despeito do que parecem ser valores muito pequenos para a abundância do urânio, ele é mais abundante do que o ouro, a platina, a prata, o bismuto, o mercúrio, o cádmio e o antimônio. Ocorre em quantidades aproximadamente iguais ao estanho, ao arsênio e ao molibdênio; pouco menos do que o

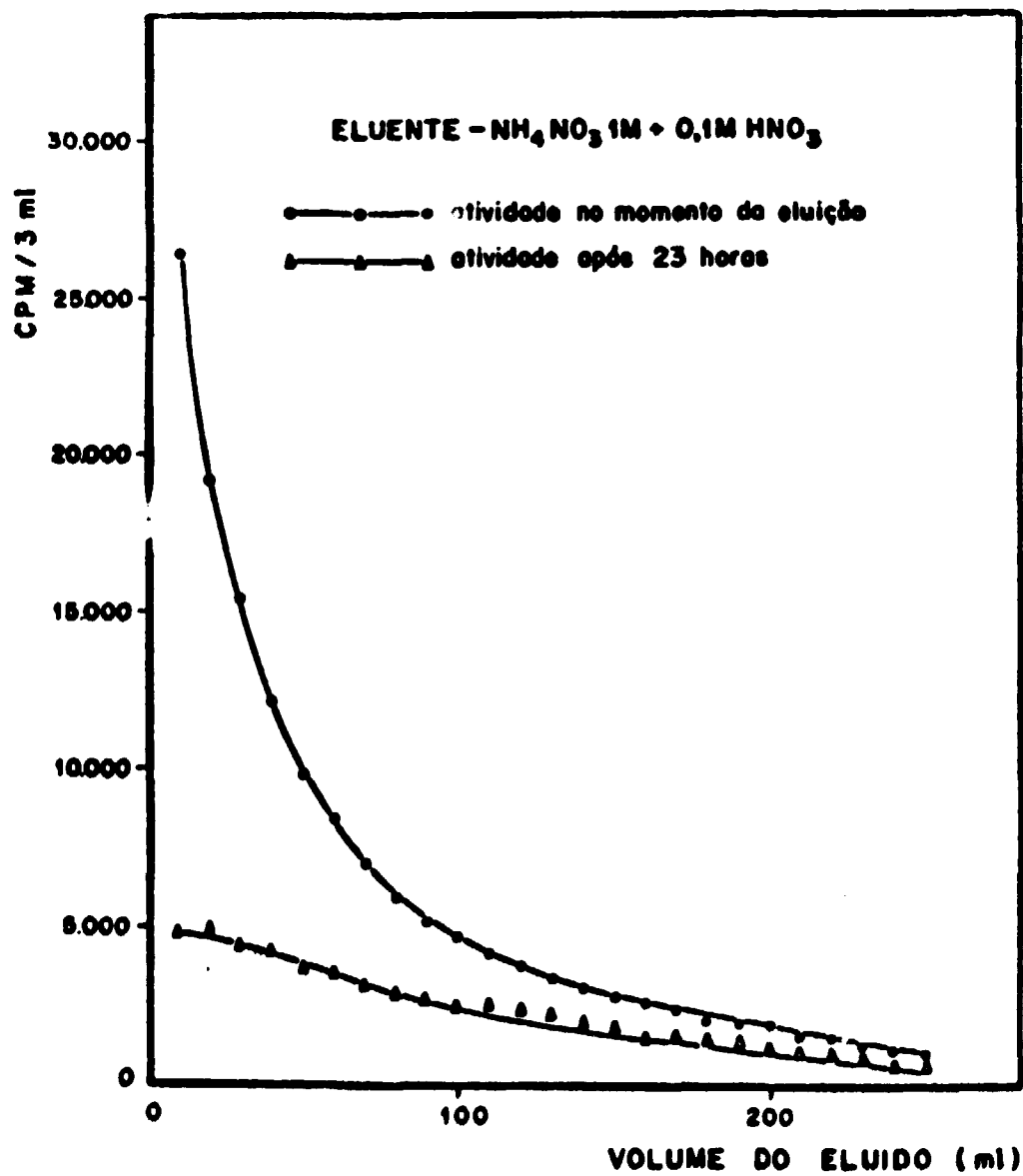


Figura 7-5 - Curva de eluição do molibdênio da resina aniônica fraca.

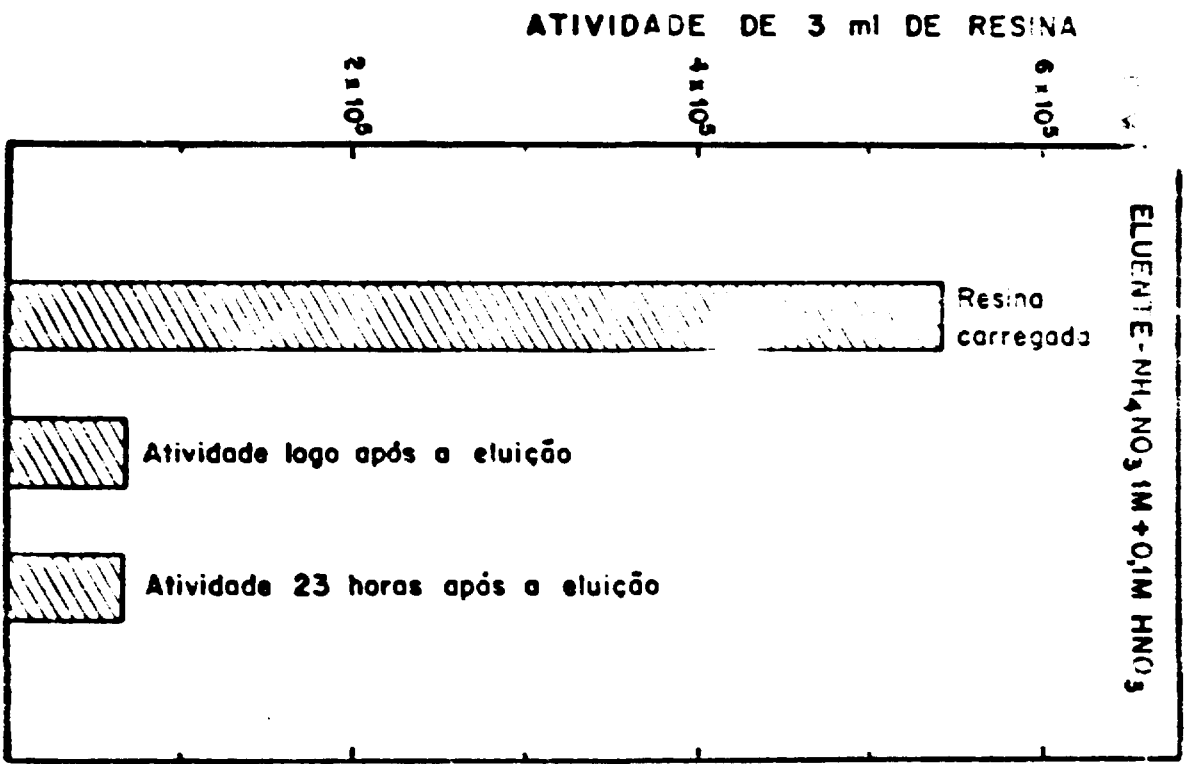


Figura 7-6 -- Atividade do malidênio na resina aniônica fraca.

cobalto; e cerca de 1/5 da quantidade do chumbo, 1/10 das quantidades do zinco e do tungstênio e 1/30 da quantidade do cobre.

A facilidade com que o urânio entra em solução, e é transportado e difundido nas rochas da Terra é a causa principal, possivelmente, do pequeno número aparente de concentrações grandes e ricas desse metal. Tem grande afinidade para com o oxigênio. Não se conhecem ocorrências na forma de elemento nativo ou como arsenietos, sulfetos ou teluretos. O urânio ocorre, comumente, em combinação com o oxigênio para formar óxidos, fosfatos, sulfatos, vanadatos, arseniatos, carbonatos e silicatos.

O urânio ocorre em mais de uma centena de minerais diferentes. Deste número elevado de minerais de urânio, somente poucos deles ocorrem em concentrações econômicas.

A concentração de urânio no Morro do Agostinho, Poços de Caldas, na forma de um minério cujo teor médio é de 0,14% de U_3O_8 , originou-se, com toda a certeza, da mobilização do urânio contido nos minerais das rochas alcalinas da região e posterior deposição hidrotermal em fraturas e diáclases da rocha encaixante. A presença de zircônio junto ao urânio no minério faz pensar que o zircão, a baddeleyita e alguns silicatos zirconíferos foram os minerais portadores de urânio e que o cederam para as soluções hidrotermais.

As soluções devem ter percolado pelas fraturas e planos de falhas, após o que se verificou a deposição do urânio (até o presente não se sabe exatamente sob que mineral juntamente com outros minerais, a saber, a pirita, a fluorita e a molibdenita.

A presença de fluorita (CaF_2) nos veios faz acreditar que o flúor teria participado ativamente das soluções, formando possivelmente hexafluoretos de urânio e hexafluoretos de molibdênio.

As soluções percorreram as aberturas e delas depositaram, a partir das paredes, os minerais que constituem hoje o minério do Morro do Agostinho.

As incrustações minerais resultantes têm quase sempre, ao longo das faixas de concentração, as mesmas porcentagens quer de urânio quer de molibdênio.

Segundo a literatura que podemos consultar, o minério do Morro do Agostinho é "sui generis" no que diz respeito à sua composição mineral e química.

Os métodos não-destrutivos para determinação de urânio aplicados ao minério do Morro do Agostinho, são eficientes em vista dos resultados obtidos. A tabela VIII-1 mostra alguns resultados das análises de urânio no minério, executados por três métodos estudados: espectrometria de raios gama, espectrometria de raios-X fluorescentes e medida de nêutrons atrasados, comparados com os resultados químicos.

Os valores de fator de correlação linear e de variância residual calculados em relação ao conjunto de resultados químicos, figuram na tabela VIII-2. Pode-se observar que os resultados obtidos por espectrometria de raios-X fluorescentes são os que se aproximam mais dos valores químicos ($r = 0,999$), portanto muito próximo do valor máximo 1), seguido por um conjunto de valores obtidos por espectrometria de raios gama ($r = 0,998$). Os resultados obtidos por medida de nêutrons atrasados são os que se afastam mais dos valores químicos ($r = 0,985$). Porém, este fator de correlação linear calculado entre os três métodos estudados e o método químico não nos permite tirar qualquer conclusão exata quanto à precisão de um ou de outro método. Ou melhor, não se pode afirmar baseado nos dados obtidos que o método por espectrometria de raios-X seja o mais eficiente e preciso para a análise de urânio no minério do Morro do Agostinho.

Para que o fator de correlação linear calculado pudesse exprimir um resultado preciso, haveria necessidade de uma população maior de dados (no mínimo 100 análises). Assim o tratamento estatístico teria maior validade.

Tabela VIII-1

Resultados de análises obtidos por espectrometria de raios gama, espectrometria de raios X fluorescentes e medida de nêutrons atrasados.

Amostra	Químico	Espectrometria gama		Espectrometria de raios X		Nêutrons atrasados	
	% U ₃ O ₈	% U ₃ O ₈	Erro*	%U ₃ O ₈	Erro* - %	% U ₃ O ₈	Erro* - %
IEA-1	0,37	0,38	2,7	0,36	2,7	0,36	2,7
IEA-2	0,41	0,41	0,0	0,40	2,4	0,44	7,3
IEA-3	0,22	0,23	4,5	0,23	4,5	0,28	27,0
IEA-4	0,25	0,27	8,0	0,26	4,0	0,30	20,0
IEA-5	0,21	0,23	9,5	0,21	0,0	0,27	28,5
IPR-1	0,13	0,13	0,0	0,13	0,0	0,15	15,3
IPR-2	0,12	0,13	8,3	0,12	0,0	0,15	25,0
IPR-3	0,66	0,66	0,0	0,68	3,0	0,77	16,6

* Erro calculado em relação ao valor químico, $\frac{C_q - C_x}{C} \times 100$, onde:

C_q é a concentração de urânio obtido pelo método químico e

C_x a concentração de urânio obtido por espectrometria gama, espectrometria de raios X ou medida de nêutrons atrasados.

Tabela VIII-2

Fator de correlação linear e variância residual de cada conjunto em relação ao conjunto químico.

	Químico- Espectrometria gama	Químico- Espectrom. raios X	Químico- Nêutrons atrasados
Fator de correlação linear do conjunto (r)	0,998	0,999	0,985
Variância residual do conjunto (σ^2)	0,00018	0,00013	0,040

Entretanto, nas condições experimentais usadas e pelos cálculos de fator de correlação linear e variância residual, o método por espectrometria de raios-X fluorescentes foi o que forneceu resultados melhores. Porém, todos os métodos apresentam suas vantagens e desvantagens. São todos eles não destrutivos, simples, rápidos de execução relativamente fácil. A preparação da amostra se resume na redução do minério a um pó fino, obtenção de uma amostra homogênea e representativa e pesagem de uma alíquota com auxílio de uma balança analítica, para a execução da análise.

O método por espectrometria de raios gama é o mais simples, pois utiliza um equipamento muito simples, barato, qual seja, um analisador monocanal de raios gama. É um método que pode ser utilizado em qualquer laboratório. O equipamento pode ser instalado junto à usina de tratamento de minério, facilitando o trabalho de controle e os trabalhos de exploração do minério, no campo.

É uma análise radiométrica rápida que pode fornecer resultados com um erro inferior a 10%. O método como foi feito, baseado na medida da intensidade do fotopico do tório-234, descendente imediato do urânio-238, apresenta um inconveniente, ou seja, a não aplicabilidade no caso em que o minério apresentar um teor de tório superior a 0,25% em óxido de tório, como foi visto no capítulo III. O tório-232 apresenta um descendente, o chumbo-212 com uma energia gama de 0,09 MeV sempre acompanhando a de 0,24 MeV e que interfere na medida do fotopico do tório-234, cuja energia gama é de 93 KeV. Uma análise cuidadosa das pequenas quantidades de tório no minério revelou, porém, a existência de apenas 0,045% em ThO_2 , podendo então a análise de urânio ser executada com precisão.

O método por espectrometria de raios gama baseado no fotopico do tório-234, porém, só responde pela análise de urânio no caso particular do minério do Morro do Agostinho. Sua aplicação em outros minérios radioativos de composição diversa exige um estudo de possíveis interferências. Uma outra condição que deve ser observada para a realização desta análise é a de equilíbrio secular. O rompimento deste equilíbrio traz alterações sérias na altura do fotopico do tório-234 utilizado para análise.

Este método radiométrico apresenta ainda uma vantagem adicional, pois, por uma simples análise de energias permite distinguir se a radioatividade do minério é causada pelo urânio ou pelo tório.

O método por espectrometria de raios-X fluorescentes é como os demais, um método não-destrutivo, rápido, que fornece análise qualitativa e quantitativa aplicáveis a todos os elementos a partir do sódio ($A = 11$), abrangendo domínios amplos de concentrações. Como o método se baseia na excitação dos elétrons das camadas K ou L, o espectro é muito simples, apresentando um número relativamente pequeno de linhas o que facilita a análise. Sua sensibilidade para o urânio é da ordem de ppm.

O êxito de uma análise por fluorescência de raios-X depende em princípio de três fatores: grau de perfeição e de estabilidade do espectrômetro de raios-X usado, preparação correta da amostra e determinação de condições experimentais favoráveis e a medida da intensidade da linha analítica dentro da precisão desejada. Todos estes fatores foram levados em consideração no estudo realizado com minério do Morro do Agostinho. Para obter-se uma medida mais exata da intensidade da linha analítica, todas as medidas foram corrigidas em relação a um padrão de referência usado (linha $K\alpha$ do cobre), evitando-se assim erros por oscilação da corrente elétrica. A amostra foi preparada cuidadosamente determinando-se a espessura crítica das pastilhas confeccionadas para a análise e usando-se sempre a mesma pressão na compactação da amostra. Trabalhando-se acima dessa espessura crítica, o método por espectrometria de raios-X fluorescente apresenta outra vantagem. Não há necessidade de uma pesagem rigorosa da amostra, evitando-se assim a introdução de erros na pesagem.

Um outro fator muito importante que se deve levar em consideração é o efeito da composição da matriz. Porém, no presente estudo, como a curva de calibração foi construída usando como padrão as próprias amostras do minério de teor conhecido de urânio, o efeito da composição da matriz está praticamente eliminada. É um método que apresenta grande sensibilidade não só para o urânio como também para os demais elementos ($A \geq 11$). É de importância prática grande por causa de sua rapidez e simplicidade de aplicação, principalmente, no caso de matrizes complexas.

O método pela medida de nêutrons atrasados é também um método não-destrutivo, rápido e de alta sensibilidade para o urânio, principalmente porque:

- a) a secção de choque alta do urânio 235 para nêutrons térmicos (~ 577 barns),
- b) o fato de aproximadamente 1,58% das fissões de urânio-235 causados por nêutrons térmicos resultar na emissão de nêutrons atrasados,
- c) a meia-vida relativamente curta dos precursores de nêutrons atrasados os quais permitem a contagem de uma fração definida do total de nêutrons atrasados emitidos,
- d) o fato de dispor de detectores de nêutrons com boa eficiência (1%),
- e) facilidade de obter fluxo de nêutrons de $\sim 10^{14}$ n/cm² seg. nos reatores nucleares.

É um método que apresenta grande sensibilidade para o urânio, porém seu uso fica limitado às instituições que possuem um reator para irradiação da amostra. As interferências são facilmente eliminadas favorecendo sua medida, pois apenas o urânio-235 sofre fissão com nêutrons térmicos dando origem aos precursores de nêutrons atrasados.

A precisão do método de medida por nêutrons atrasados é determinada pelos seguintes fatores:

- a) a precisão na preparação da amostra,
- b) a precisão com que as amostras são colocadas no interior de "coelhos" para a irradiação, na posição fixa reprodutível,
- c) a estabilidade de fluxo de nêutrons no reator,
- d) a precisão no tempo de irradiação, tempo de espera antes da contagem e o tempo de contagem,
- e) a variação estatística provocada pelo decaimento radioativo.

A precisão com relação a pesagem da amostra foi a mesma para os três métodos estudados. Todas as amostras foram pesadas em uma mesma balança analítica. Acredita-se que o erro introduzido

por pesagem seja mínimo. O erro causado por variação de fluxo de nêutrons no reator é em parte evitada, pois todas as irradiações de amostras desconhecidas foram seguidas por irradiações de amostras padrões.

Na determinação de urânio no minério do Morro do Agostinho, acredita-se que a discordância dos resultados de análises obtidos se deve, em parte, à variação do tempo de irradiação. Os "coelhos" são levados por meio de tubos pneumáticos até o caroço do reator onde são irradiados. Nesse trajeto existe um relé o qual é acionado quando a amostra passa, marcando o início do tempo de irradiação. Porém, alguns dos "coelhos" de madeira confeccionados para tais experiências apresentavam variações mínimas nas suas dimensões, razão pela qual tocavam nas paredes do tubo pneumático, variando assim, o tempo para chegar até o caroço do reator e conseqüentemente no tempo de irradiação.

A variação no tempo de irradiação tem grande efeito na saturação dos grupos de nêutrons atrasados de meia-vida mais longas. Segundo Dyer⁽⁵⁵⁾, uma variação de 0,2 segundos para um tempo de irradiação de 20 segundos, a variação na saturação dos grupos de nêutrons atrasados com meias-vidas de 55 e 22 segundos é cr.ca de 1% e 0,5% respectivamente. O efeito em grupos de nêutrons atrasados de meia-vidas mais curtas é bem menor. Aumentando o tempo de irradiação, o efeito da variação de 0,2 segundos no tempo de irradiação diminui muito.

Acredita-se que uma das fontes de erro no estudo realizado com o minério do Morro do Agostinho, foi a variação no tempo de irradiação causada pelo "coelho" utilizado e pelos fatores intrínsecos ao sistema pneumático utilizado.

O tempo de decaimento ou o tempo de espera entre o final da irradiação e o início de contagem é crítico também em todas as medidas. O erro de 0,1 segundo pode ser estimado na medida. Porém, com um tempo de espera de 20 segundos, como foi utilizado na experiência, a diferença de alguns segundos na chegada de "coelhos" no sistema de detecção, não influi na contagem. A medida só é registrada com auxílio de um multiescalímetro após 20 segundos a partir do final da irradiação, independentemente da amostra chegar antes desse tempo no sistema de detecção. Todas as análises de amostras que chegaram após os 20 segundos foram desprezadas. Além disso, fez-se uma integração de contagens a partir do 41º a 100º segundos, para a determinação da intensidade na medida de urânio. O tempo total de contagem foi de 300 segundos.

Porém, uma vez determinadas as condições experimentais, o método é perfeitamente aplicável como método de análise de rotina para a determinação de urânio.

Além dessas considerações, no método em que se usa a medida de nêutrons atrasados, devem ser levadas em conta algumas possíveis interferências, como:

- 1 – outros núcleos cuja fissão resulta na formação de núcleos emissores de nêutrons atrasados.
- 2 – emissores de nêutrons atrasados, os quais são formados pela reação primária ou secundária (n,p) ou (n,alfa).
- 3 – radiação gama capaz de produzir nêutrons pela reação (gama,n).

O primeiro tipo de interferência não se verifica no caso da análise no minério do Morro do Agostinho, porque somente o urânio-235 sofre fissão com nêutrons térmicos.

Como exemplo do segundo tipo de interferência pode-se citar o nitrogênio-17 e o lítio-9, ambos produzidos pela reação com nêutrons rápidos. O nitrogênio-17 é formado pela reação $^{17}\text{O}(n,p)^{17}\text{N}$ que resulta da reação do oxigênio da amostra com nêutrons rápidos. O lítio-9 é formado pela reação $^9\text{Be}(n,p)^9\text{Li}$. Tem uma meia-vida de 0,17 segundos e é precursor do emissor de nêutrons atrasados. O nitrogênio-17 tem meia-vida de 4,14 segundos e decai a um estado excitado de oxigênio-17 o qual é

também emissor de nêutrons atrasados. Interferências desses radionuclídeos de meia-vida curta podem ser eliminadas usando um tempo de espera suficiente para decaimento desses nuclídeos.

Uma outra fonte possível de interferência é causada pelo detector BF_3 sensível às radiações gama muito fortes. Esta interferência, porém, pode ser eliminada por discriminação eletrônica dos pulsos de raios gama dos pulsos alfa produzidos no detector.

A determinação de urânio por medida de nêutrons atrasados é simples e as interferências facilmente eliminadas. É rápida, sendo que uma análise consome muito pouco tempo, incluindo o tempo de preparação da amostra, o tempo de irradiação, o tempo de contagem e o tempo requerido para o cálculo. É um método muito sensível para o urânio, sendo perfeitamente aplicável em análise de rotina. Exige, entretanto, um reator para irradiação das amostras, um sistema de tubos pneumáticos, detector BF_3 , limitando sua área de aplicação. Igualmente sensível e preciso é o método por espectrometria de raios-X fluorescentes, sendo possível a realização de inúmeras análises por dia. O método por espectrometria de raios gama é, dos três métodos citados, o mais simples e o mais econômico, fornecendo análise com precisão relativamente boa.

O estudo do método por espectrometria de raios gama teve como principal finalidade a aplicação junto à mina de urânio para facilitar os trabalhos de controle nos serviços de prospecção e exploração do minério. Isso é muito útil para a equipe de campo que não pode dispor de equipamentos muito complexos e nem dispõe de técnicos especializados para a execução da análise. Este método é perfeitamente aplicável, sendo que uma análise leva no máximo 15 minutos.

Apresentam-se ainda, os estudos preliminares relativos à separação do molibdênio e do urânio em resina aniônica fraca e sua aplicação em lixívia sulfúrica do minério do Morro do Agostinho.

O urânio, particularmente, pode ser separado de inúmeros outros elementos, utilizando-se o processo de troca-iônica dada a formação de vários íons complexos e sua grande afinidade, principalmente pela resina aniônica forte. Conhecem-se muitos trabalhos de separação de urânio que tem por base a utilização dessa propriedade. Neste trabalho apresentamos os estudos da separação do molibdênio e do urânio tomando por base a afinidade dos íons complexos de urânio e do molibdênio do meio sulfúrico pela resina de troca iônica. Porém, os molibdatos apresentam um problema sério, ou seja o da sua forte retenção na resina aniônica forte, retenção essa maior do que a dos complexos de urânio, o que diminui a capacidade de retenção do urânio. Apresenta ainda, um outro inconveniente, pois a sua eluição da coluna é extremamente difícil, contribuindo para o envenenamento contínuo da resina.

Um trabalho recente de Vita, Walker, Trivisonno e Sparks⁽⁷⁰⁾ que trata da retenção de urânio a partir da solução contendo nitrato de alumínio ácido nítrico e do meio clorídrico em resina Dowex-1 (aniônica forte), bem como a separação de urânio do molibdênio usando a mesma resina, chegou à mesma conclusão: o urânio é retido fortemente na resina e sua eluição é fácil; o molibdênio é também retido facilmente, porém, sua eluição é mais difícil. Eles recomendam o uso de nova partida de resina para cada operação.

Os estudos realizados com o molibdênio e o urânio em resina aniônica fraca (Dowex-3) deram bons resultados, conforme os dados do capítulo VII. O molibdênio, na forma de molibdatos, apresenta boa retenção em Dowex-3, assim como sua eluição com a solução de hidróxido de sódio 50 g/l é relativamente fácil. O urânio é mais fortemente retido em resina aniônica forte bem como sua eluição com a mistura formada de nitrato de amônio 1M- ácido nítrico 0,1M é fácil, quando comparado com seu comportamento em resina aniônica fraca. A eluição do molibdênio feita com o mesmo eluente para o urânio revelou que este elui mais seletivamente o seu descendente, o tecnécio (todas as experiências foram feitas com o traçador de molibdênio 99). Isto fez com que surgisse a idéia de uma possível separação do par $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$, usando resina aniônica fraca.

Com os resultados obtidos desses ensaios preliminares, sugerimos a aplicação da coluna de troca iônica para a separação do urânio e do molibdênio das lixívia sulfúricas do minério do Morro do

Agostinho. Seriam usadas duas colunas em série: uma de aniônica fraca e outra de aniônica forte. À vista dos resultados já alcançados sugerimos o prosseguimento das investigações que certamente contribuirão para o aperfeiçoamento do método.

APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE FERRO EM URÂNIO

1 – Princípio

Ferro é determinado como complexo o-fenantrolina-ferroso, após redução a Fe-II em meio ácido clorídrico. A cor vermelha do complexo ferroso é desenvolvida a pH 2,5 – 3,0 e medida espectrofotometricamente em 515,0 m μ .

2 – Reagentes

- 1 – o-fenantrolina, 1 g/l.
- 2 – hidroxilamina, cloridrato, 100 g/l.
- 3 – Solução padrão de ferro. Dissolver 7,020 g de $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Hexahidrato em 100 ml de água, adicionar 10 ml de H_2SO_4 1:1 e diluir a 1000 ml. Esta solução corresponde a 1 mg de Fe/ml. O conteúdo de ferro é titulado com dicromato de potássio. A partir desta solução são feitas as diluições necessárias.

3 – Curvas de Calibração

A) Ferro até 250 μg

Preparar 6 copos de 150 ml, colocar 2 g. de urânio (cloreto, sulfato ou UO_3), isento de ferro. Juntar 0, 50, 100, 150, 200 e 250 μg de Fe, respectivamente. Juntar 5 ml de HCl (no caso de UO_3 adicionar também 1 ml de HNO_3 1:1) e evaporar em banho-maria até secar. Redissolver com 10 ml de água e uma gota de HCl 1:1. Adicionar 10 ml de cloreto de hidroxilamina e esperar 10 minutos. Adicionar 10 ml de o-fenantrolina às amostras, mas não ao branco. Ajustar o pH entre 2,5 – 3,0. Diluir as soluções a 100 ml. Medir em 515 m μ , usando célula de 1,0 cm, contra o branco de urânio. Construir a curva de calibração em papel semi-log.

B) Ferro até 100 μg

Usando a mesma técnica, preparar uma curva de calibração adicionando 0, (branco), 10, 25, 50, 75 e 125 μg de Fe e no final diluir a 50 ml. Usar a célula de 1 cm.

4 – Cálculo

Usando as curvas acima contruídas calcula-se o teor de ferro, da seguinte forma:*

(*) O método descrito serve para a determinação de baixo conteúdo de ferro em presença de 2 g de urânio. No caso de correção de ferro no urânio a ser titulado, aplicar o método como descrito, porém sem adição de urânio.

$$Fe = \frac{\mu g \text{ (leitura na curva padrão)}}{g \text{ de } U_3O_8 \text{ na amostra}}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ELLERT, R., *Contribuição à geologia do maço alcalino de Poços de Caldas*, Boletim Nº 237, Geologia Nº 18, São Paulo (1959).
2. BJÖRNBERG, A. J. S., *Rochas clásticas do Planalto de Poços de Caldas*, Boletim Nº 237, Geologia Nº 18, São Paulo (1959).
3. FRANCO, R. R. and LOEWENSTEIN, W., *Zirconium from the region of Poços de Caldas*, *American Mineralogist*, **33**, 142-151 (1948).
5. DANA, J. W. and DANA, E. S., *Dana's System of Mineralogy*, John Wiley and Sons, Seventh edition.
5. MAIN, A. R., *Determination of uranium by reduction with stannous chloride*, *Anal. Chem.* **26**, 1507 (1954).
6. BRIL, K. S., BRIL, S., FEDERGRÜN, L. HOLSER, S., MADJAR, J. B. and RETHY, B., LPO-2, São Paulo (1959).
7. LAPOINT, C. M. and WILLIAMSON, D., *Canadian Mines Branch Tropical Report*, TR 101/52, (1952).
8. THOMMRET, J., *Phys. Radium* nº 10, 294 (1949).
9. WHITHAN, K., PH.D. Thesis, University of Toronto, 1951.
10. DELANGE, P. W., *Radiometric analysis of naturally leached uranium-thorium ore samples: comparison of different methods*, *Jnl. S. A. Inst. of Mining and Metallurgy*, July, 640-656 (1959).
11. ADAMS, J. A. S. et al., *Determination of thorium and uranium in sedimentary rocks by two independent methods*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 13, 270 (1958).
12. UKEN, E. A., WATERSEN, J. I. W. and KNIGHT, A., *The simultaneous radiometric determination of uranium and thorium in ores*, Report nº 1 (final), project nº L-10/65. Government Metallurgical Laboratory, Johannesburg, Republic of South Africa.
13. YABUBOVICH, A. L. and ZAITSEU, E. I., *Radiometric determination of Clark amounts of U, Ra, Th, and K in rock samples*, *Anal. Abstr.* 2332, June (1962).
14. AVRIL, R. and GRENIER, J., *Preconcentration des minerais d'uranium par triage radiométrique*, CEA-R-2496.
15. BLOXAM, T. W., *Quantitative determination of uranium and thorium in rocks*, *J. Sci. Instr.* **39**, 387-9 (1962).
16. BOURSEAU, R., FABRE, P. and ZINI, E., *Determination de l'uranium contenu dans des effluents d'usine de traitement des minerais*, CEA-R-3082.

17. ABRÃO, A. and TAMURA, H., *Routine radiometric determination uranium by gamma-ray spectrometry*, IEA-170.
18. VOLVENKOVA, V. S., *Measurement of uranium content by gamma emission during radiometric analysis of solutions and concentrates*, *Zavodsk. Lab.* 32, 578-9 (1966). *Nuclear Science Abstracts* 20: 33247.
19. PERRY, R. H., CHILTON, C. H. and KIRKPATRICK, S. D., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, pg 21-51, fourth edition, McGraw Hill Book Company, INC.
20. OVERMAN, R. T. and CLARK, H. M., *Radioisotopes Techniques*, McGraw Hill Book Company, INC. 1960.
21. FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J. W. and MILLER, J. M., *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley & Sons, INC, Second edition.
22. HEATH, R., *Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Spectrum Catalogue*, IDO-16408.
23. GRINALDI, S. F., JENKINS, B. L. and FLETCHEN, H. M., *Selective precipitation of thorium iodate from a tartaric acid-hydrogen peroxide medium*, *Anal. Chem.* 29, 848 (1957).
24. MEYER, R. J., *J. Anorg. Chem.* 71, 65 (1911).
25. TILU, M. M., ATHAVALE, V. T., *Anal. Chim. Acta* 11, (1954).
26. KRONSTADT, R. and EBERLE, A.R., *U. S. Atomic Energy Comm. RMO-838* (1952).
27. FLETCHEN, H. M., GRINALDI, S. F. and JENKINS, L. B., *Thoron mesotartaric acid system for determination of thorium*, *Anal. Chem.* 29, 963 (1957).
28. GRINALDI, S. F. and FLETCHEN, H. M., *Thoron-tartaric acid system for spectrophotometric determination of thorium*, *Anal. Chem.* 28, 812 (1956).
29. HEVERSY, G. VON, *Chemical Analysis by X-Rays and its Applications*, McGraw Hill Book Co. (1932).
30. POLONIO, J. B., CASTILHO, F. C., CELLINE, R. F., *Espectrometria de Fluorescência de raios-X - II, Aplicación a la determinación de uranio en minerales*, *Anales Real. Soc. Españ., Fís. Quím., Série B, LVII(B)*, 570 (1960).
31. COPE, J. H., *Quantitative X-ray spectrographic analysis of uranium with the use of an internal standard*, *Nor. Rep. III, 1*, 41 (1956).
32. VORONOVA, L. A., *Determination of uranium and thorium by means of X-ray spectra*, *Zavodskaya Lab.* 11, 1075 (1945).
33. LAMBERT, M. C., *X-ray spectrographic determination of uranium and plutonium in aluminum alloys and other reactor fuel materials*, *USAEC Report TID-7560* (1958).
34. BURTON, R., COOK, H. D., JACOBS, R. M. VALECKO, E. R., *Determination of uranium in zirconium base fuel alloys by fluorescent X-ray analysis*, *USAEC Report, TID-7560* (1958).
36. POWEL, A. S., TAYLOR, W. C., *Evaluation of the X-ray fluorescent spectrometric determination of uranium in zirconium fuel alloy*, *USAEC Report, TID-7560* (1958).

36. BIRKS, L. S. BROOKS, E. J., *Analysis of uranium solutions by X-ray fluorescence*, Anal. Chem. 23, 707 (1951).
37. FLIKKEMA, D. S., LARDEN, R. P., SHABLASKE, R. V., *The X-ray spectrometric determination of uranium in solution*, USAEC Report, ANL-5641.
38. SMITHSON, G. L., EAGER, R. L., CLEAVE, A. B. VON, *Determination of uranium in flotation concentration and in leach liquors by X-ray fluorescence*, 7th Annual Conference Industrial Application X-Ray Analysis. University of Denver (1958).
39. CAUCHOIS, Y., HULUBEI, H. *Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*, Verman et Cie. Paris, 1947.
40. PHILIPS SERVICE – 2θ values of the K and L spectra of the elements. Eindhoven, N. R. T., 5/4/1956.
41. CARL, H. F., CAMPBELL, W. J., *The fluorescence X-ray spectrographic analysis of minerals*, ASTM Special Tech. Publ. n° 157, 63 (1954).
42. LAMBERT, M. C., *Some practical aspects of X-ray spectrography*, USAEC, Hanford Lab. Research and Development Report N° HW-58967, janeiro (1959).
43. ELLIS, S. C., Boletín de la Facultad De Ingeniería Agrimensura de Montevideo. Espectrografía de Rayos X Fluorescentes.
44. LIEBHAFSKY, H. A., PFEIFFER, H. G., WINSLOW, E. H., ZEMANY, P. D., *X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*, John Willey & Sons, INC.
45. POLONIO, J. B., *Quelques aspects de la spectrométrie d'émission de rayons X dans l'analyse des matériaux que intéressent l'industrie nucléaire*, Conférence Du Coloque de Madrid, volume 2 – L'Analyse par Spectrographie de Rayons X.
46. CAYMAEX, L., *Considerations théoriques de l'emploi des spectromètres à rayons X*, Conférence du Colloque de Madrid, volume 1, (1962).
47. TERTIAN, R., *Mise en oeuvre de l'analyse par fluorescence X. I – Étude de l'intensité du rayonnement secondaire émis par l'échantillon. II – Procédés de préparation des échantillons*, Conférence du Colloque de Madrid, volume 1, (1962).
48. CALYMAEX, L. *Relation existant entre l'intensité des rayons X par l'échantillon et la composition de la matrice*, Conférence du Colloque de Madrid, volume 1, 1962.
49. MAHLMAN, H. A., and LEDDICOTTE, G. W., *Determination of microgram and sub-microgram of uranium by neutron activation analysis*, Anal. Chem. 27, 823 (1955).
50. JERVIS, R. E., and MACKINTOSH, W. D., *Activation analysis of interest to Atomic Energy Programs*, P/189, Procéd of the 2nd Internati. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy 28, 470 (1958).
51. HUGHES, D. J., and SCHWARTZ, R. B., *BNL-325 Neutron Cross-sections*, U. S. Govt. Printing Office, Washington, 1958.
52. ECHO, M. V., and TURK, E. H., *Quantitative determination of U-235 by delayed neutron counting*, PTR-143 (1957).

53. DYER, F. F., and LEDDICOTTE, G. W., *Analytical application of delayed neutron counting*, 4th Conf. Anal. Chem Nucl. Reactor Tech, Gatlinburg, TID-7606 (1960).
54. AMIEL, S., *Analytical applications of delayed neutron emission in fissionable elements*, Anal Chem. 34, 683 (1962).
55. DYER, F. F., EMERY, J. F. and LEDDICOTTE, G. W., *A comprehensive study of the neutron activation analysis of uranium by delayed neutron counting*, ORNL-3342, UC-4-Chem. TID-4500 (1962).
56. HAMILTON, E. I., *The determination of uranium in rocks and minerals by the delayed neutron method*, Earth and Planetary Science Letters 1, 77-81 (1966), North Holland Publ. Comp. Amsterdam.
57. GALE, N. H., *Development of delayed neutron technique as rapid and precise method for determination of uranium and thorium at trace levels in rocks and minerals, with applications to isotope geochronology*, pp 431-52 of Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting, Vienna, International Atomic Energy Agency, 1967. From IAEA Symposium on Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, Monaco, Mar 2-10, 1967. See STI/PUB-152 and CONF-670309.
59. KEEPIN, G. R., WIMET, T. F., ZIEGLER, R. K., *Delayed neutrons from fissionable isotopes of uranium, plutonium and thorium*, Phys. Rev. 107, 1044-1049 (1957), J. Nucl. Energy 6, 1-21 (1957-58).
60. GLASTONE, S., *Principles of Nuclear Reactor Engineering*, D. Van Nostrand Company, INC.
61. HUFFMAN, E. H., OSWALT, R. L., and WILLIAMS, L. A., *Anion Exchange separation of molybdenum and technetium and of tungsten and rhenium*, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 3, 49 (1956).
62. FISHER, S. A., and MELOCHE, V. M., *Ion exchange separation of rhenium from molybdenum*, Anal. Chem. 24, 1100 (1952).
63. HALL, N. and JOHNS, D. *The separation of rhenium from molybdenum, cobalt and silver*, J. Am. Soc. 75, 5787 (1953).
64. MELOCHE, V., and PREUSS, A. F., *Analytical separation of rhenium and molybdenum by ion exchange*, Anal. Chem. 26, 1911-14 (1954).
65. BUNNEY, L., BALLON, N., PASCUAL, J., and FOTI, S., *Quantitative radiochemical analysis by ion exchange. Anion exchange behavior of several metal ions in hydrochloric, nitric, and sulfuric acid solutions*, Anal. Chem. 31, 324 (1959).
66. BERNES, J., and LANG, E., *Molybdenum*, Collected Radiochemical Procedures (Radiochemical Group-J-11), LA-1721, 2nd edition, Aug-18, 1958, Office of Technical Services, U. S. Dept. of Commerce, Washington 25, D. C.
67. BUCHNAN, R., FARIS, J., ORLANDINI, K., and HUGHES, J., *The analytical application of the nitric acid. Anion exchange system to plutonium-fissium and plutonium-binary alloys used in metallurgical studies*, Paper presented at Reactor Fuel Measurements Techniques Symposium, Michigan State Univ., June 1958. TID-7560, Jan. 1959.
68. SCADEN, E. M., and BALLOU, N. G., *The radiochemistry of Molybdenum*, NAS-NS 3009.

69. CLEGG, J. W., and FOLEY, D. D., *Uranium Ore Processing*, Addison-Wesley publishing Company, INC (1958).
70. VITA, O. A., WALKER, C. R., TRIVISONNO, C. F., and SPARKS, R. W., *Anion exchange separation for the determination of uranium in complex solutions*, Anal. Chem. 42, N^o 4, 465 (1970).

