

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LAN-
TANÍDEOS EM COMPOSTOS DE URÂNIO, VIA SEPARAÇÃO CRO-
MATOGRÁFICA EM COLUNA DE ALUMINA-ÁCIDO FLUORÍDRICO.

ANTONIO ROBERTO LORDELLO

Dissertação para obtenção do título de
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

SÃO PAULO

— 1972 —

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO ESPECTROQUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS
EM COMPOSTOS DE URÂNIO, VIA SEPARAÇÃO CROMATOGRAFICA
EM COLUNA DE ALUMINA-ÁCIDO FLUORÍDRICO

ANTONIO ROBERTO LORDELLO

Dissertação para obtenção do título de
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

Orientador

Dr. Alcídio Abrão

- 1972 -

A

Laura,

Carmen e

Maria Cláudia

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, meu profundo agradecimento pela orientação recebida.

Ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa de seu Diretor Professor Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, onde este trabalho foi realizado.

Ao Prof. Dr. Oscar Bergstrom Lourenço, da Cadeira de Química Inorgânica e Geral da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, meu agradecimento sincero pela grande colaboração prestada.

Aos Srs. Roberto Friedmann, João de Brito, Reginaldo Pereira Gomes e Sra. Rosa Renata Furini Martins, componentes do Laboratório de Espectrografia da Divisão de Engenharia Química do I.E.A., pela colaboração prestada, assim como ao Sr. Ronald Poltronieri Tognini, pelo trabalho cuidadoso desenvolvido nos laboratórios.

Ao Prof. Cláudio Vieira Dutra, Chefe do Laboratório de Espectrografia do Instituto de Tecnologia Industrial do Estado de Minas Gerais, pelas proveitosas sugestões recebidas.

À Sra. Alzira Lourenço Deppe, de quem recebi as primeiras lições de espectrografia, meu agradecimento inesquecível.

Ao arquiteto Walter Caiaffa Hehl, da Divisão de Física de Reatores do I.E.A..

A Marilene Fernandes, datilógrafa.

A Lauro Nakagami, desenhista.

Ao pessoal da Gráfica do I.E.A.

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico quantitativo para a de terminação de 14 elementos lantanídeos em compostos de urânio de alta pureza. Os elementos lantanídeos são separados do urânio por cromato grafia em coluna de alumina em meio fluorídrico e precipitados usando-se lantânio como coletor e, também, como padrão interno. A excitação da amostra é feita até consumo total em arco de corrente contínua de 17 ampères. As escalas de concentração abrangem valores em torno de 0,005 a 0,5 µg/g urânio. Os elementos Pr, Ho, Dy, Er, Tm, Lu, Gd e Tb apre sentaram um coeficiente de variação de aproximadamente 10 %.

ABSTRACT

A method is presented for the determination of 14 rare earth elements in high-purity uranium compounds by emission spectrography. The rare earth elements are chromatographically separated from uranium by using alumina-hydrofluoric acid. Lanthanum is used both as collector and internal standard. The technique of excitation involves a total consumption of the sample in a 17 ampere direct current arc. The range of determination is about 0.005 to 0.5 $\mu\text{g/g}$ uranium. The coefficient of variation for Pr, Ho, Dy, Er, Tm, Lu, Gd e Tb amounts to 10 %.

ÍNDICE

	Página
<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
I.1. OBJETIVO	1
I.2. MÉTODOS	2
I.2.1. SEPARAÇÃO TÉRMICA E CONCENTRAÇÃO DAS IMPUREZAS DO URÂNIO	2
I.2.2. MÉTODO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA COM CARREADORES	3
I.2.3. EXCITAÇÃO DIRETA DAS IMPUREZAS NOS COMPOSTOS DE URÂNIO	4
I.2.4. MÉTODOS BASEADOS EM UMA SEPARAÇÃO QUÍMICA PRÉVIA	5
I.3. TÉCNICAS DE EXCITAÇÃO	7
I.4. ESCOLHA DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO E TÉCNICA DE EXCITAÇÃO UTILIZADA	9
<u>CAPÍTULO II</u> - ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA	10
II.1. PRINCÍPIOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA	10
II.2. PROCESSOS FOTOGRÁFICOS	11
II.3. EXCITAÇÃO NO ARCO	13
II.4. BANDAS DE CIANOGENIO	14
II.5. PADRÃO INTERNO	15
II.6. SEPARAÇÕES AO NÍVEL DE TRAÇOS	16
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	17
III.1. SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS DO URÂNIO	17
III.1.1. MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS EM UMA COLUNA DE ALUMINA EM MEIO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO 0,3 MOLAR	17
III.1.2. ESTUDOS PRELIMINARES PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS FIXADOS EM ALUMINA	18

III.1.3. PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS DO URÂNIO	19
III.2. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES	19
III.3. EQUIPAMENTO	21
III.4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	22
III.5. TÉCNICA DE EXCITAÇÃO UTILIZADA	24
III.6. LINHAS UTILIZADAS	26
III.7. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRAFICA	26
III.8. CURVAS ANALÍTICAS	32
III.9. PRECISÃO DO MÉTODO	33
III.10. DESCRIÇÃO GERAL DO MÉTODO	34
 <u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 42
IV.1. SEPARAÇÃO DE LANTANÍDEOS-URÂNIO	42
IV.1.1. LIMITAÇÃO DO MÉTODO	42
IV.2. O MÉTODO ESPECTROGRÁFICO	42
IV.3. PRECISÃO E EXATIDÃO	43
IV.4. LIMITES DE DETECÇÃO	44
IV.5. APLICAÇÃO DO MÉTODO E CONCLUSÕES	48
 APÊNDICE	 50
 REFERÊNCIAS	 52

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A contaminação dos materiais combustíveis nucleares pelos elementos das terras raras constitui um fato de importância relevante. Tais elementos possuem altas secções de choque de absorção para nêutrons térmicos, motivo pelo qual a purificação de qualquer combustível nuclear exige um controle rigoroso quanto ao nível de contaminação pelos elementos lantanídeos. O gadolínio possui a mais alta secção de choque entre todos os elementos naturais, enquanto o samário, o európio e o disprósio são também fortes absorvedores. Os elementos lantanídeos são encontrados mais como um grupo coexistente que separadamente e as determinações de alguns membros mais importantes da série servem como indicação da presença de outros. Sabe-se, por exemplo, que o gadolínio contribui em 75% para a secção de choque em uma mistura natural dos elementos terras raras. Da mesma forma, o samário, o disprósio e o európio contribuem em 19, 3 e 2%, respectivamente. Todos os outros elementos das terras raras juntos contribuem com um total de menos de 1%⁽¹⁾.

Devido às grandes semelhanças existentes nas propriedades químicas entre os diversos elementos lantanídeos, torna-se bem mais difícil a determinação daqueles elementos por métodos químicos usuais de análise que a aplicação de métodos baseados nas propriedades físicas dos elementos, como espectro de absorção, espectro de emissão de raios X e espectro de massa. A análise por ativação também tem sido bastante estudada.

I.1. OBJETIVO

O trabalho desenvolvido visou o estabelecimento de um método espectrográfico para a determinação dos elementos das terras raras na escala de frações de ug do elemento lantanídeo /g de urânio, em amostras de diuranatos de amônio provenientes da Usina Piloto de Purificação de

Urânio da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

O método aqui apresentado poderá ser usado rotineiramente no controle de pureza das referidas amostras de diuranatos, principalmente em relação aqueles elementos das terras raras que possuem altas secções de choque de absorção para nêutrons térmicos.

1.2. MÉTODOS

As impurezas em escalas de ug/g ou frações de ug/g, em urânio e seus compostos de pureza nuclear, têm sido determinadas por métodos ópticos de emissão desde o início da era atômica moderna, por volta de 1940.

O urânio possui um espectro excessivamente complexo devido à multiplicidade das configurações eletrônicas de seus átomos neutros e ionizados, podendo constituir um fator de interferência sobre os espectros de outros elementos químicos também presentes.

As linhas de trabalho para determinação espectrográfica de elementos traços em urânio de pureza nuclear podem ser classificadas em quatro áreas gerais:

- Separação química e concentração das impurezas presentes no urânio, preliminarmente à análise espectrográfica.
- Separação e concentração das impurezas por evaporação térmica e condensação, anteriores à análise.
- Excitação direta do urânio ou de seus compostos.
- Excitação das impurezas por destilação fracionada.

1.2.1. SEPARAÇÃO TÉRMICA E CONCENTRAÇÃO DAS IMPUREZAS DO URÂNIO

A pré-concentração por evaporação térmica para a determinação de elementos traços em urânio de pureza nuclear foi utilizada inicialmente por pesquisadores russos.

Segundo Zaidel⁽²⁾, muitas impurezas destilam de uma matriz de U_3O_8 a uma temperatura abaixo da temperatura de evaporação do

U_3O_8 e do UO_2 e se condensam em um eletrodo receptor resfriado. As impurezas depositadas sobre este eletrodo são então excitadas convencionalmente por um arco de corrente contínua ou por uma centelha condensada de alta tensão. Pode-se evaporar amostras pesando até 2 gramas, melhorando o limite de detecção para muitas impurezas.

A aplicação desta técnica exige aparelhagem complicada e se limita à determinação de elementos traços cujas pressões de vapor e potenciais de ionização sejam bem diferentes dos do urânio. Assim, muitos elementos como boro, cobre, ferro, níquel, cádmio, germânio, índio, ouro, chumbo, estrôncio e crômio, têm sido determinados pela aplicação do chamado "Método da Evaporação" (de 2 a 5). Todavia, os elementos das terras raras não podem ser determinados desta maneira pois possuem uma volatilização muito semelhante à do urânio.

I.2.2. MÉTODO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA COM CARREADORES

Este método tem sido largamente usado, durante os últimos 25 anos, para a determinação de muitas impurezas em óxido de urânio. Esta técnica faz uso de um carreador adequado que deve ser adicionado à matriz de U_3O_8 em concentrações que, em geral variam de 2 a 5%.

Scribner e Mullin⁽⁶⁾, autores do método direto da destilação fracionada com carreadores, fazem a determinação de 33 elementos em óxido de urânio (U_3O_8), adicionando 2% de óxido de gálio (carreador) como supressor da destilação do urânio. A maioria dos elementos completam sua vaporização antes da fase principal constituída pelo urânio (matriz) e seus espectros são registrados sem a interferência da matriz. O carreador provê uma estabilização do arco elétrico e estabelecimento de uma temperatura que é ótima para a excitação do espectro de muitas impurezas. O carreador é ainda usado para facilitar a volatilização das impurezas, além de melhorar a reprodutibilidade da descarga. Uma vez que a temperatura do eletrodo permanece abaixo de 3000 °C. o urânio não é excitado enquanto se processa a evaporação total do carreador⁽⁷⁾.

O método da destilação fracionada com carreadores tem sido largamente empregado, não apenas a matrizes de urânio (De 6 a 24), mas também na determinação de impurezas em outras bases refratárias como

ThO_2 (De 25 a 30, 53) e ZrO_2 (31).

Embora esta técnica tenha sido utilizada com sucesso para a determinação dos elementos das terras raras em matriz de óxido de tório (32, 33, 34), sua utilização no caso do urânio não conduz a resultados satisfatórios. Isto é explicado pelo fato do óxido de urânio (U_3O_8) possuir uma pressão de vapor e potencial de ionização muito semelhantes aos das terras raras, fato este já mencionado.

1.2.3. EXCITAÇÃO DIRETA DAS IMPUREZAS NOS COMPOSTOS DE URÂNIO

A excitação de impurezas diretamente em óxido de urânio, sem adição de um carreador, é bastante limitada pela presença do espectro de urânio que causa um fundo espectral muito intenso e muitas interferências. Consequentemente, poucos são os trabalhos, citados na literatura, que fazem uso desta técnica.

Schoenfeld (35) apresenta um método direto para a determinação de samário, európio, gadolínio e disprósio em urânio, o qual é excitado na forma de cloreto, usando-se cloreto de potássio como tampão espectrográfico e excitação em um arco de corrente contínua. Sob tais condições o autor conseguiu a supressão do espectro de urânio e uma diminuição do fundo espectral. Todavia, mesmo tendo sido utilizado o recurso de duas exposições superpostas, os limites de detecção alcançados não solucionam o problema do controle de pureza de urânio para fins de combustível nuclear, visto que a presença dos elementos das terras raras se dá normalmente em concentrações de frações de ug/g de urânio.

Em 1967, Pepper (36) apresentou os resultados de análises de elementos correntes em urânio pelo método da excitação direta na região catódica, ressaltando as características da destilação fracionada do método, sem contudo fazer uso do carreador. Avni e Boukobza (37) fizeram aplicação desta técnica, desenvolvendo um método para a determinação dos elementos lantanídeos, ítrio e escândio em óxidos de urânio, tório e zircônio. Estes autores conseguiram um aumento da volatilização dos elementos impurezas pela adição de 4% dos fluoretos das próprias matrizes. Verificaram também que a intensidade do espectro da matriz na região catódica (0,2 mm abaixo do cátodo) diminui muito, enquanto há um aumento da intensidade espectral das impurezas. Entretanto, a sensibi-

lidade alcançada não pode ser considerada como excepcional, variando de 1 ug/g para itérbio até 100 ug/g para praseodímio, em matriz de U_3O_8 , limitando, portanto, a aplicabilidade do método.

Todos estes fatos induzem a uma solução indireta do problema através de uma separação prévia dos elementos lantanídeos da matriz de urânio que, além de eliminar a interferência do espectro deste elemento, efetua uma concentração das terras raras e, conseqüentemente, aumenta os limites de detecção. Deve-se lembrar também que a maior parte dos elementos lantanídeos possui um espectro relativamente pouco intenso.

1.2.4. MÉTODOS BASEADOS EM UMA SEPARAÇÃO QUÍMICA PRÉVIA

Em um esquema geral, os métodos mais comuns e largamente utilizados para a separação dos elementos das terras raras de matrizes de urânio são:

- Precipitação
- Extração por solventes
- Troca iônica

Vogel e colab.⁽³⁸⁾ fazem a extração do urânio com fosfato de n-butila (TBP). As terras raras são precipitadas com hidróxido de amônio. O urânio residual é removido através de uma segunda precipitação com NH_4OH na presença de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), o qual forma um complexo solúvel com as terras raras. Estas são precipitadas na forma de oxalato e, então, calcinadas. Wing⁽³⁹⁾ faz a extração do urânio com TBP, repetindo a operação 5 vezes. Um trabalho da National Lead Company of Ohio⁽⁴⁰⁾ faz uso do mesmo extratante para o urânio e, em fase posterior, a solução aquosa contendo as terras raras é extraída com uma solução de 8-hidroxiquinolina em clorofórmio. Roca⁽⁴¹⁾ utiliza uma mistura de TBP e hexano para extrair o urânio, repetindo a operação diversas vezes. Em seguida, os elementos lantanídeos presentes na fase aquosa são complexados com EDTA que com eles forma complexos solúveis e evita sua precipitação. Outros autores também fazem uso do TBP na extração do urânio^(42, 43, 44).

Outro extratante utilizado para a remoção do urânio é o éter. Serin e Franklin⁽⁴⁵⁾, após a remoção do urânio através de uma extração com éter, precipitam as terras raras na forma de oxalato, utilizando o cálcio como carregador. Short e Dutton⁽⁴⁶⁾ também fazem a extração com éter e precipitam os elementos das terras raras na forma de fluoretos. Procedimento idêntico ao anterior é descrito por Hirt e Nachtrieb⁽⁴⁷⁾, Thompson⁽⁴⁸⁾ e Nakazima e colab.⁽⁴⁹⁾. Destacam-se ainda os trabalhos de Hoffman⁽⁵⁰⁾ e Rodden⁽⁵¹⁾ de extração de urânio com éter, assim como um método apresentado pelo National Bureau of Standards⁽⁵²⁾. O urânio é também extraído com solução de pentaéter e ácido nítrico⁽⁵³⁾.

Barbieri e colab.⁽⁵⁴⁾ extraem o urânio com tri-iso-octilamina (TIOA) 0,3-0,4 molar diluída em xileno. A solução contendo os elementos lantanídeos pode conter outros elementos não extraídos com a TIOA e que podem interferir na análise. Quando necessário faz-se uma outra separação, por exemplo, usando-se resina aniônica. Em solução sulfúrica 0,1 normal o urânio e o tório formam complexos aniônicos que se fixam na resina, ao passo que as terras raras não são adsorvidas. A TIOA foi também utilizada por Guest⁽⁵⁵⁾ em meio concentrado de HCl.

Os fluoretos dos elementos das terras raras são insolúveis e os óxidos de berílio, urânio (VI), Zr e Ti são solúveis em excesso de ácido fluorídrico. Na prática, todavia, os fluoretos dos elementos lantanídeos não são recuperados quantitativamente nas condições criadas pela presença de grandes quantidades de fluoretos de Be, U, Zr ou Ti. Lerner e Pinto⁽⁵⁶⁾ resolveram o problema da precipitação quantitativa dos elementos das terras raras empregando tório como carregador e fluoreto de amônio como agente precipitante, havendo formação do precipitado $\text{NH}_4\text{ThF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que coleta quantitativamente os lantanídeos. O tório é removido posteriormente por extração com 8-quinolinol. Wood e Turner⁽⁵⁷⁾ recomendam o uso de fluoreto de amônio como agente precipitante. O ítrio, precipitado como fluoreto, através de uma coprecipitação com os fluoretos de cálcio e magnésio, coleta quantitativamente os fluoretos de Eu, Dy, Gd e Sm, mesmo na presença de grandes quantidades de U, Be, Ti ou Zr⁽⁵⁸⁾. A literatura apresenta ainda diversos trabalhos baseados na separação dos elementos das terras raras do urânio por precipitação dos fluoretos dos elementos lantanídeos^(59, 60).

Vários ácidos orgânicos formam complexos com urânio VI,

podendo ser usados para eluir o íon UO_2^{++} de resina catiônica ou para fixar o urânio em resina aniônica. Soluções de urânio na presença de EDTA, percoladas em resina catiônica, permitem a separação entre o urânio e os elementos das terras raras, porque o íon urânio não forma complexos com o EDTA em meio levemente ácido ou neutro. A separação U-Th-terras raras é conseguida retendo todos estes elementos em resina catiônica e eluindo primeiro o urânio com HCl 0,5 molar. O tório e as terras raras ficam firmemente retidas na coluna e poderão ser eluídas com ácido clorídrico de maior concentração. Em meio clorídrico, a formação de espécies aniônicas complexas do íon urânio, $UO_2Cl_3^-$ e $UO_2Cl_4^{--}$, fortemente retidas em resinas aniônicas e a não formação de ânions das terras raras, possibilita a separação entre o urânio e aqueles elementos. Birks e colab.⁽⁶¹⁾, Kumar Das e colab.⁽⁶²⁾, Kaminski⁽⁶³⁾, Draganik e colab.⁽⁶⁴⁾, Dolar e Draganik⁽⁶⁵⁾, Braier⁽⁶⁶⁾, Blank e colab.⁽⁶⁷⁾, Brody e colab.⁽⁶⁸⁾ e Carter e Dean⁽⁶⁹⁾ apresentam trabalhos de separação entre o urânio e os elementos lantanídeos com o uso de resina de troca iônica.

As terras raras também podem ser separadas do urânio, passando-se soluções de nitrato de urânio, em mistura com éter e ácido nítrico, através de uma coluna de celulose ativada (de 70 a 74). Mais recentemente Frits e Kennedy⁽⁷⁵⁾ apresentam um método para separação do urânio das terras raras em colunas que contenham um suporte sólido impregnado com sulfóxido de dioctila em 1,2-dicloroetano.

Tanto os métodos de precipitação, como extração por solventes ou troca iônica apresentam suas vantagens e desvantagens. Em geral, os elementos das terras raras são precipitados após a separação e, então, calcinados. O termo "concentrado de terras raras", mencionado em várias partes do presente trabalho, se refere a este produto final da calcinação.

1.3. TÉCNICAS DE EXCITAÇÃO

Existem pequenas variações entre as diversas técnicas utilizadas para a determinação espectrográfica dos elementos das terras em urânio, mas basicamente, temos dois tipos de excitação:

- Excitação por um arco de corrente contínua

- Excitação por uma centelha condensada de alta tensão.

O arco de corrente contínua produz, em geral, uma maior sensibilidade que a centelha, conquanto esta seja mais reprodutível.

A técnica mais comum e que conduz a melhores resultados, em termos de sensibilidade, é a de se excitar a amostra, em forma de pó e colocada em um eletrodo de grafite, com um arco de corrente contínua (38, 40, 41, 59, 60). Neste caso a amostra é geralmente misturada com pó de grafite, que melhora a estabilidade do arco, podendo se efetuar uma combustão total ou parcial da mistura. Alguns autores introduziram uma pequena modificação, transformando a amostra em uma pastilha e fazendo-se a excitação das mesmas, em eletrodos de cobre, com um arco de corrente contínua (70). Short e Dutton (46) fazem a excitação da amostra diretamente em um eletrodo de cobre, usando um arco de corrente contínua. A utilização do arco de corrente contínua e eletrodos metálicos, como o cobre, elimina a presença das bandas de cianogênio, todavia, há uma diminuição considerável da sensibilidade.

Hirt e Nachtrieb (47) fazem a determinação dos lantanídeos pela aplicação do método da centelha em eletrodos de cobre. Feldman e Ellenburg (72) fazem a evaporação da solução, contendo os elementos das terras raras, sobre barras de grafite e excitam a amostra através de uma centelha condensada de alta tensão.

Radwan e colab. (77) fazem a determinação espectrográfica de terras raras em urânio pela técnica da destilação fracionada, após a fase de separação química dos elementos lantanídeos. A solução é evaporada sobre pó de grafite; após a secagem adiciona-se 2% de CaF (carreador) e excita-se a amostra em um arco de corrente contínua. Joshi e Patel (73) utilizam técnica semelhante, empregando uma mistura de fluoreto de lítio e cloreto de prata como carreador.

Quase todos os métodos apresentados pela literatura, que fazem a excitação através de um arco de corrente contínua e utilizam eletrodos de grafite como suporte da amostra, empregam uma atmosfera inerte, em geral 80% de oxigênio e 20% de argônio. Os eletrodos devem ser colocados dentro de uma câmara, especialmente construída para esta finalidade,

através da qual se faz circular aquela mistura. O uso desta técnica permite eliminar, ou diminuir bastante, as bandas de cianogênio, ao mesmo tempo que diminui a intensidade do fundo espectral e produz um aumento de sensibilidade das linhas.

A Tabela V relaciona os diversos limites de detecção de acordo com os métodos e técnicas empregadas por diversos autores.

I.4. ESCOLHA DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO E TÉCNICA DE EXCITAÇÃO UTILIZADA

Abrão⁽⁷⁶⁾ apresenta uma nova técnica de separação entre o urânio e os elementos das terras raras por cromatografia em coluna de alumina em meio fluorídrico (Capítulo III.1.). A escolha deste método para aplicação no presente trabalho baseia-se na sua simplicidade, capacidade elevada de retenção em relação ao pequeno volume da coluna, número reduzido de etapas de trabalho desde a percolação da solução de urânio pela coluna até a precipitação do concentrado de terras raras, diminuindo, portanto, o tempo gasto na análise e ainda, vem a constituir um novo método de separação entre o urânio e os elementos das terras raras para aplicação em análise espectrográfica.

Para a excitação da amostra foi utilizada a técnica da combustão total ou queima total (Capítulo III.6.). Uma parcela do concentrado de terras raras é colocada na cratera de um eletrodo de grafite e a massa é queimada até consumo total, através de um arco de corrente contínua de 13 ampères.

O método é recomendado para determinação de elementos lantanídeos em sais de urânio, na escala de concentrações de frações de ug/g de urânio, e entrará em uso para a determinação dos referidos elementos nos diuranatos de amônio provenientes da Usina Piloto de Purificação de Urânio do Instituto de Energia Atômica.

CAPÍTULO II

ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICAII.1. PRINCÍPIOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA

Os processos de determinação quantitativa de elementos químicos por espectrografia de emissão se fundamentam na observação que o enegrecimento produzido pelas raias de um determinado elemento, na emulsão fotográfica, está ligado à proporção deste elemento na substância excitada. Partem, pois, do pressuposto que a intensidade da radiação, da qual depende o enegrecimento, é uma função do número de átomos excitados e que esta quantidade de átomos é, por sua vez, proporcional ao número total de átomos da mesma espécie, presentes na substância⁽⁷⁸⁾.

A base da análise espectroquímica quantitativa é uma relação empírica entre a concentração C de um elemento na amostra e a intensidade I de uma linha espectral na fonte de excitação. Esta relação pode ser expressa pela equação de Scheibe-Lomakin⁽⁷⁹⁾:

$$I = K \cdot C^m \quad (1)$$

A equação se baseia na suposição que, em princípio, a intensidade é proporcional à concentração. Os desvios desta proporcionalidade, principalmente aqueles causados por auto absorção, são levados em consideração através do expoente m.

A expressão (1) é utilizada principalmente na sua forma logarítmica:

$$\log I = m \log C + \log K \quad (2)$$

O gráfico resultante da equação (2), conhecido usualmente como curva de trabalho, deve ser uma reta com inclinação unitária. As ve

zes a curva de trabalho possui inclinação menor que 45° . Esses desvios da unidade e também da linearidade são frequentemente associados com a presença de fundo espectral, presença de impurezas residuais nos padrões ou com auto absorção⁽⁸⁰⁾. Geralmente a intensidade I não é medida de maneira absoluta mas refere-se a uma relação de intensidades entre a linha analítica e uma linha de referência adequada.

Qualquer que seja o método escolhido para a construção da curva de trabalho, as condições devem ser tais que a intensidade seja proporcional à concentração. A fim de que isto ocorra, todos os fatores que afetam a intensidade da linha, ou a relação das intensidades do par de linhas escolhido, devem ser rigorosamente constantes, com exceção, evidentemente, da concentração do elemento a ser determinado.

II.2. PROCESSO FOTOGRAFICO

O cálculo das intensidades das linhas emitidas pode ser feito empregando-se uma emulsão fotográfica. O efeito fotográfico causado pela exposição de uma emulsão fotográfica à energia radiante, seguido pela revelação, é conhecido normalmente como resposta fotográfica.

Se diferentes áreas da emulsão fotográfica forem expostas a intensidades relativas diferentes mas conhecidas, é possível o estabelecimento de uma relação entre a resposta fotográfica e a intensidade relativa, ou mais corretamente, exposição relativa. A relação entre qualquer tipo de resposta e a intensidade pode servir para a calibração de uma placa e o traçado da chamada curva de calibração. Todavia, a curva obtida deverá possuir, preferencialmente, uma porção reta a mais longa possível.

O microfotômetro, também conhecido como densitômetro é o instrumento usado para medidas exatas das respostas fotográficas. Em resumo, o princípio de funcionamento do aparelho é o seguinte: um feixe estreito de luz de intensidade constante i_0 passa sobre a linha espectral que deve ser medida; a intensidade da luz transmitida i ativa uma fotocélula cuja resposta causa uma deflexão d em um galvanômetro. O peso de prata produzido por unidade de área em uma imagem revelada é exata

mente proporcional ao logarítmo da relação i_0/i que é conhecida como densidade D . A densidade é uma das formas de resposta fotográfica. A relação linear entre a intensidade da luz incidente na fotocélula do microfotômetro e a deflexão do galvanômetro, pode ser dada por:

$$D = \log \frac{i_0}{i} \quad (3)$$

A curva característica pode também ser traçada usando-se o logarítmo da porcentagem de transmissão (T) e o logarítmo da intensidade :

$$T = \frac{i}{i_0} \quad (4)$$

e, conseqüentemente,

$$D = \log \frac{1}{T} \quad (5)$$

Em análises que envolvem concentrações muito baixas, os valores das densidades caem fora da porção retilínea, correspondente ao pé da curva, o que torna difícil fazer interpolações. Nestes casos, é conveniente utilizar a chamada "função de Seidel", que torna mais extensa a parte retilínea na região de baixas concentrações e permite interpolações mais precisas. A densidade de Seidel, Δ , é calculada a partir da transmitância, pela expressão:

$$\Delta = \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \quad (6)$$

Na prática, todavia, o processo para a calibração consiste em submeter a emulsão, por exemplo, a uma série de exposições, cujas relações de intensidades sejam conhecidas e bem determinadas. Em seguida, medem-se as transmitâncias no microfotômetro e traça-se a curva de calibração lançando-se em ordenadas um tipo de resposta fotográfica, como a

função de Seidel, e em abcissas as relações de intensidades. Estas exposições crescentes podem ser obtidas através do setor rotatório de 5 a 7 graus, cujas aberturas fiquem em uma relação de 1,5 ou 2.

II.3. EXCITAÇÃO NO ARCO

A excitação compreende o conjunto de processos que determinam a produção de radiação da fonte correspondente a uma dada amostra. Assim, temos:

- Excitação das partículas a níveis de energia mais altos
- Emissão
- Ionização
- Reações químicas no plasma (dissociação e formação de espécies moleculares)
- Fenômenos de transporte no plasma (difusão, convecção, migração de partículas carregadas no campo elétrico)
- Volatilização
- Processos químicos e físicos no eletrodo (decomposição, redução, difusão nas paredes do eletrodo, etc.)

A excitação da amostra, que é normalmente um sólido ou líquido, envolve sua conversão a vapor. A estrutura original é rompida, formam-se novas moléculas e as frações dos constituintes se ionizam. Os vapores se difundem do eletrodo para dentro e ao redor da coluna do arco. Sob influência do campo elétrico os vapores se movem na zona de descarga por difusão e migração. No gás a alta temperatura, comumente denominado "plasma" devido à sua ionização parcial, ocorrem numerosas colisões que produzem a excitação dos átomos, íons e moléculas. Realmente, todos estes processos mencionados, tais como ionização, dissociação e recombinação, são governados por colisões. Alguns dos quanta de energia produzidos, são interceptados e absorvidos e a energia de excitação converte-se pelo impacto novamente em energia cinética. Parte da radiação que finalmente escapa da fonte entra pela fenda do espectrógrafo e fornece os sinais cujas intensidades são captadas pelo detector.

Quando a amostra é volatilizada em um arco elétrico, ocorre um fracionamento dos componentes da amostra e, desta forma, a composição do plasma varia continuamente. Embora a volatilização seletiva possa ser usada como uma vantagem na técnica da destilação fracionada, esta característica do arco de corrente contínua pode afetar a exatidão em uma análise quantitativa. Deve-se, pois, normalmente, praticar uma redução ou mesmo eliminar a volatilização seletiva. Quando se estabelece o arco, a amostra forma frequentemente um glóbulo fundido. A presença de uma quantidade elevada de pó de grafite ou sal de amônio previne a formação do glóbulo e elimina quase por completo a volatilização seletiva, principalmente entre os elementos pouco voláteis.

É conveniente lembrar, em relação aos processos de volatilização e excitação de uma amostra, que um eletrodo de grafite, que possui uma cavidade em seu interior, funciona como um pequeno forno cilíndrico. A profundidade da cratera do eletrodo e a altura da amostra colocada em seu interior são dois fatores importantes que devem ser levados em consideração quanto às matrizes e às impurezas que são determinadas, uma vez que os fenômenos de volatilização, excitação e ionização são fundamentalmente térmicos em sua natureza. Os pontos subsequentemente inferiores da cratera de um eletrodo se encontram a temperaturas cada vez mais baixas. Baseado neste fato, se colocarmos uma amostra em uma cratera relativamente profunda pode acontecer que a temperatura média da amostra seja inferior ao ponto de ebulição da mesma e, conseqüentemente, a tensão de vapor será baixa e a volatilização se processará muito lentamente. Por outro lado, se a cratera for muito pouco profunda a amostra será consumida rapidamente, não se podendo controlar possíveis flutuações da descarga (81).

II.4. BANDAS DE CIANOGENIO

A emissão de um espectro de banda por uma molécula excitada pode ser explicada da mesma forma que a emissão de um espectro de linhas de átomos ou íons. O impacto de uma partícula energética (elêtron, átomo, íon ou molécula) excita a molécula a fim de que emita um espectro de banda. Todavia, o aparecimento de um espectro de banda é bastante diferente daquele de um espectro de linhas, pois os níveis de energia em uma molé

cula excitada se associam com propriedades diferentes das de um átomo ou íon.

As bandas de cianogênio resultantes da emissão de CN exercem interferências no espectro dos elementos químicos, principalmente quando se utiliza um espectrôgrafo de pequena dispersão. As três principais cabeças de bandas de cianogênio são 4216,0, 3883,4 e 3590,4 Å. Muitas das linhas analíticas dos elementos das terras raras se encontram nesta região do espectro, motivo pelo qual quase sempre há a necessidade de se trabalhar em atmosfera inerte. O nitrogênio presente no ar e o carbono do eletrodo são os responsáveis pelo aparecimento destas bandas.

Existem dispositivos ou câmaras que são utilizados para manter uma atmosfera isenta de nitrogênio na região do arco do plasma. Em geral utiliza-se uma mistura de 80% de oxigênio e 20% de argônio.

II.5. PADRÃO INTERNO

A principal vantagem do uso do padrão interno é a compensação para um grande número de erros, os quais são, muitas vezes, difíceis de controlar. Existem uma série de fatores que influenciam a intensidade da linha e perturbam as medidas exatas da radiação emitida, como a temperatura e o comprimento do arco, desvio do arco sobre a fenda, pequenas variações no tempo de exposição, falta de uniformidade na revelação das placas fotográficas, pequenas perdas de amostra durante a excitação, etc.

O princípio do padrão interno faz uso da relação entre a intensidade de uma linha analítica e a intensidade de uma outra linha (do padrão interno) escolhida como referência. O elemento padrão interno poderá ser escolhido entre o maior constituinte da própria amostra ou, então, um elemento escolhido adequadamente que é incorporado à mesma.

Representando por I_a e I_p as intensidades das linhas da amostras e do padrão interno, respectivamente, e por C_a a concentração da amostra, uma vez que a concentração do padrão interno não deve variar, a equação (2) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log \frac{I_a}{I_p} = m \log C_a + \log K \quad (7)$$

O valor numérico de K nesta equação difere da constante K da equação (2).

II.6. SEPARAÇÕES AO NÍVEL DE TRAÇOS

A separação de uma mistura em seus componentes, quer individualmente ou em grupos, apresenta uma série de vantagens.

A complexidade do espectro do elemento matriz é, às vezes, tão grande que mesmo as linhas mais intensas dos elementos impurezas sofrem séria interferência. É o caso do urânio, tório e alguns dos elementos das terras raras que, possuindo espectros excessivamente ricos em linhas, interferem sobre os espectros de muitas impurezas.

Um outro fato de grande importância, que deve ser levado em consideração, é a variação das intensidades relativas das linhas dos elementos devido às variações na composição da matriz de uma determinada amostra.

Além disso tudo, uma separação prévia melhora, evidentemente, a sensibilidade do método espectrográfico para as condições experimentais estudadas. Frequentemente, a concentração de uma impureza é tão pequena que se torna impossível detectá-la em amostras pesando 100 mg e até mais. Com técnicas especiais consegue-se determinar espectrograficamente um elemento na escala de 0,1 a 1 $\mu\text{g/g}$. Com o enriquecimento prévio pode-se melhorar estes fatores até 1000 vezes ou mais.

Evidentemente, existem algumas desvantagens oriundas principalmente da manipulação química da amostra, como aumento do tempo empregado na análise, contaminação durante as operações químicas, etc.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS DO URÂNIO

Como já foi mencionado no Capítulo I.4. efetuou-se a separação dos elementos lantanídeos do urânio através de cromatografia em coluna de alumina em meio fluorídrico⁽⁷⁶⁾. Este método se baseia na adsorção dos elementos das terras raras e tório quando se percola uma solução ácida de nitrato, cloreto ou sulfato de urânio, contendo HF 0,3 molar, através de uma coluna de alumina (Al_2O_3). O íon urânio não é retido enquanto que o tório e as terras raras são adsorvidas pela alumina. Este método é aplicado à separação e concentração de quantidades extremamente baixas de elementos lantanídeos e tório em sais de urânio, permitindo a determinação de tais elementos em concentrações de frações de $\mu g/g$ no urânio e seus compostos.

Abrão⁽⁷⁶⁾ apresenta os resultados de retenção dos elementos em função da molaridade do ácido fluorídrico e da concentração do urânio, além da capacidade de retenção da alumina através de percolações sucessivas de soluções de nitrato de urânio pela mesma.

III.1.1. MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS EM UMA COLUNA DE ALUMINA EM MEIO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO 0,3 MOLAR.

O mecanismo de adsorção de cátions em alumina não é ainda bem conhecido, sendo que a literatura apresenta um maior número de trabalhos referentes à fixação de ânions. De qualquer forma, considera-se a adsorção em meio ácido como consequência de um mecanismo de troca iônica, tanto para cátions como para ânions.

O referido autor demonstrou que a retenção do tório e lantanídeos na coluna de alumina, em meio ácido, é insignificante para nitrato, cloreto e sulfato de urânio a partir de 5 e até 250 g/l em U_3O_8 . Todavia, quando se adiciona ácido fluorídrico a estas soluções, a retenção dos referidos elementos aumenta a partir de HF 0,01 molar e alcança um máximo de 0,2 a 0,6 molar. Estas concentrações de HF não se referem ao ácido livre pois sabe-se que o íon UO_2^{++} forma complexos relativamente fortes com o íon fluoreto.

A literatura não faz menção da existência de complexos de fluoretos aniônicos dos elementos das terras raras; todavia conhecem-se fluor-complexos aniônicos para o Al^{3+} e UO_2^{++} .

Exclue-se a possibilidade de precipitação de ThF_4 e dos fluoretos das terras raras em solução contendo íons urânio, mesmo porque o HF adicionado não é suficiente para a precipitação. Sabe-se também que o íon UO_2^{++} exerce um efeito de solubilização sobre os fluoretos de terras raras. Quando se precipitam alguns microgramas de fluoretos de terras raras, na presença de 10 ou 20 gramas do íon UO_2^{++} , ocorre um efeito de solubilização que não permite a recuperação desta pequena quantidade de terras raras, a qual poderia ser quantitativa em solução aquosa e em ausência de urânio⁽⁷⁶⁾.

Usando-se um excesso de ácido fluorídrico 0,3 molar e percolando-se esta solução através de uma coluna de Al_2O_3 , Abrão⁽⁷⁶⁾ determinou a capacidade como sendo ao redor de 0,55 g de HF/ml de alumina.

A fixação das terras raras pode ser explicada razoavelmente por um mecanismo de troca iônica, havendo formação das espécies aniônicas AlF_4^- , AlF_5^- e AlF_6^{---} e das espécies catiônicas $(TR)F^{++}$.

III.1.2. ESTUDOS PRELIMINARES PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS FIXADOS EM ALUMINA

De início pensou-se em utilizar uma alíquota da alumina da coluna, após a percolação das soluções de nitrato de urânio contendo as terras raras, excitando-a diretamente no arco, sem efetuar as

fases de lixiviação, precipitação e calcinação do concentrado. Foram estudados os efeitos de diversos carreadores, à base de halogenetos, sobre a volatilização das terras raras em matriz de Al_2O_3 . Todavia, esta técnica mostrou ser ineficiente, uma vez que apenas 10 ou 20 mg de alumina, em relação ao Al_2O_3 total utilizado na coluna (3 ml), continham lantanídeos em quantidades abaixo dos limites de detecção dos mesmos. Deve-se lembrar que tais amostras foram excitadas segundo a técnica da combustão total (Capítulo III.6.) que requer, normalmente, um máximo de 20 mg de carga no eletrodo.

III.1.3. PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS DO URÂNIO

As experiências foram realizadas a partir de soluções de nitrato de urânio contendo 117,9 g de U_3O_8 (= 100 g de U) por litro de solução. A estas soluções adiciona-se HF em quantidade para se ter uma molaridade igual a 0,3. A solução é então percolada através de uma coluna contendo 3 ml de alumina, após o que segue-se a etapa de lavagem com solução de ácido fluorídrico a 1%, a fim de eliminar completamente o urânio ainda presente na coluna. A retenção dos elementos das terras raras é superior a 98%.

Em seguida, toda a alumina é transferida a um copo e tratada a quente com 5 ml de HNO_3 1 molar. Este processo é repetido mais três vezes, a fim de que a lixiviação seja completa.

Nesta etapa a solução resultante, contendo os elementos das terras raras, se acha pronta para a fase posterior de adição do padrão interno, precipitação e calcinação (Capítulo III.2.).

A quantidade de urânio usada foi estabelecida levando-se em conta a quantidade aproximada de terras raras presentes nas amostras de diuranato de amônio procedentes da Planta Piloto já mencionada, e nos limites de detecção conseguidos pela aplicação do método espectrográfico aqui estudado.

III.2. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

As soluções de partida dos lantanídeos foram preparadas pela dissolução dos óxidos La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Y_2O_3 , Tb_4O_7 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 , Tm_2O_3 e Lu_2O_3 (Johnson Matthey Chemicals Ltd.) em ácido clorídrico concentrado a quente. Estas soluções continham 5 mg do elemento por ml de solução. Por diluições sucessivas foram preparadas soluções contendo 100, 50, 25, 10, 1 e 0,1 ug/ml.

Cada padrão é preparado pela adição de quantidade conhecida dos lantanídeos a 3 ml de alumina, efetuando-se, em seguida, o aquecimento da mistura com 5 ml de HNO_3 1 molar, durante cinco minutos, repetindo-se a operação mais três vezes, usando-se ao todo 20 ml de ácido nítrico. A solução final é centrifugada para eliminar partículas de Al_2O_3 presentes. A esta solução adicionam-se 5 mg de lantânio (1 ml da solução de partida) que é usado como coletor dos outros elementos lantanídeos e também como padrão interno. Em seguida, faz-se a precipitação dos elementos das terras raras com excesso de solução de NaOH a 10%. A utilização do hidróxido de sódio evita a formação de uma grande quantidade de hidróxido de alumínio pois a maior parte deste elemento se transforma em aluminato solúvel. O precipitado é separado por filtração e calcinado a 700°C durante 1 hora. O concentrado resultante contém os óxidos das terras raras e mais uma pequena quantidade de óxido de alumínio.

Para se fazer a determinação do lantânio utilizou-se o elemento ítrio como coletor e também como padrão interno, seguindo um processo idêntico ao descrito anteriormente.

O elemento lantânio, assim como o ítrio, têm sido bastante utilizados como coletores em precipitações dos elementos lantanídeos. Sob ponto de vista espectrográfico, o lantânio é um elemento das terras raras, possuindo, portanto, volatilização semelhante às outras presentes no arco elétrico.

Observa-se que os padrões não foram preparados pela adição das terras raras às soluções de nitrato de urânio, seguindo-se o processo completo de separação descrito anteriormente. Fez-se, contudo, a adição dos lantanídeos diretamente na alumina, pois pretendia-se a construção de curvas analíticas ideais, considerando-se uma recuperação de 100% das terras raras. Desta forma foram preparados padrões contendo nomi-

nalmente 100, 50, 25, 10, 1 e 0,1 ug de terras raras. Cada padrão é, portanto, o concentrado que contém uma quantidade igual a conhecida de todas as terras raras. Assim, o padrão 100 deve conter 100 ug de cada terra rara, 5 mg de óxido de lantânio e mais uma certa quantidade de óxido de alumínio. Em geral, a massa do concentrado varia em torno de 10 mg, sendo que se utilizam na excitação apenas 5 mg.

Os padrões preparados na forma descrita têm uma distribuição uniforme e finamente dispersa das impurezas no retículo dos cristais da base. Na preparação de padrões através da simples pulverização da matriz e impurezas na forma de óxidos, a exatidão tende a ser pobre se tais padrões forem relacionados com amostras onde os elementos a serem determinados estão intimamente ligados aos retículos cristalinos da base.

III.3. EQUIPAMENTO

a) Espectrógrafo de Emissão

Modelo Ebert, da Jarrel-Ash Co., de 3,4 m, equipado com um retículo de difração de 15.000 linhas por polegada, produzindo uma dispersão linear recíproca de $2,47 \text{ \AA/mm}$, aproximadamente, na segunda ordem do espectro.

b) Fonte de Excitação

Modelo Jarrel-Ash Standard Varisource

c) Microfotômetro

Microfotômetro comparador da Jarrel-Ash, sem registrador.

d) Fotoprocessador

Modelo da Jarrel-Ash, com controle termostático de temperatura.

e) Setor Logarítmico

Modelo da Jarrel-Ash, construído para uma relação de inten

sidade $I_0/I = 2$, em sete degraus, com velocidade máxima de cerca de 260 revoluções por minuto.

f) Chapas Fotográficas

Foram utilizadas chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1) de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Estas placas se caracterizam por sensibilidade moderada, granulação muito fina, poder de resolução extremamente elevado e alto contraste. Seu uso é adequado para análise ao nível de traços na região espectral de 2500 a 4400 Å.

g) Eletrodos

Foram utilizados eletrodos de grafite, grão AGKSP, de elevada cristalinidade e condutividade térmica maior que eletrodos confeccionados com material de qualquer outro grão. Os tipos usados foram:

- Ânodo : AGKSP-4031
- Cátodo : SPK L-4236
- Suporte : AGKSP L-3919

Os eletrodos usados são de procedência da National Carbon Company. A figura 1 apresenta a geometria e dimensões do ânodo utilizado.

III.4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

a) Rêde de Difração - 15.000 linhas por polegada, com máscara de 3 cm de altura, colocada sobre a rede de difração.

b) Filtro - modelo 16830 da Jarrel-Ash, de 7 escalões, tendo sido utilizado a porção que apresenta 42,1 % de transmissão para os elementos La, Dy, Lu, Tb, Sm, Gd, Tm, Yb, Er, Pr e Eu e 100 % para o Ce, Ho e Nd.

c) Tempo de pré-exposição - 0 segundos

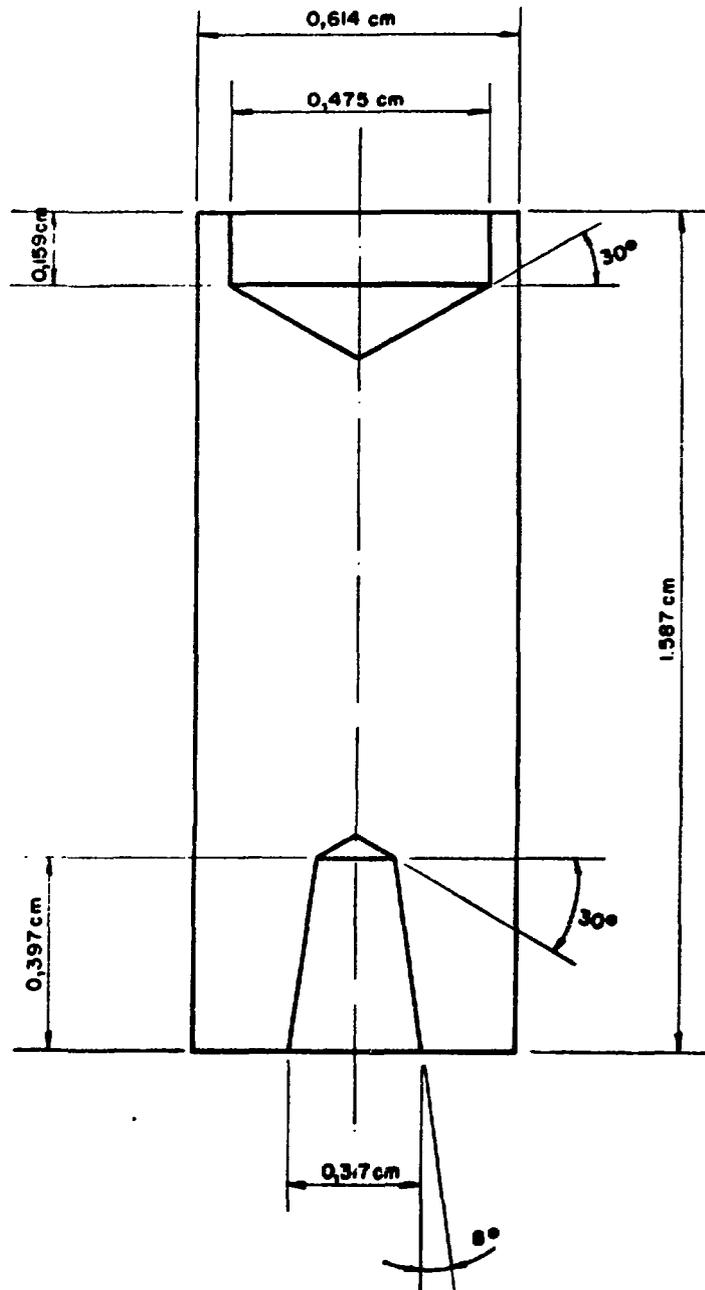


FIGURA 1 - GEOMETRIA E DIMENSÕES DO ANODO DE GRAFITE UTILIZADO

- d) Tempo de exposição - 60 segundos
- e) Corrente - 17 ampères, arco de corrente contínua
- f) Carga no ânodo - 5 mg do concentrado
- g) Fenda do espectrôgrafo - 10 μ de largura e 3 mm de altura
- h) Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrôgrafo - 47 cm, sem lente condensadora
- i) Distância entre os eletrodos - 4 mm
- j) Ângulo da rede de difração - 1300, abrangendo a escala de comprimento de onda de 3100 a 4350 Å , para todas as terras raras, com exceção do eurôpio; ângulo 1000 para o elemento eurôpio, abrangendo a escala de 2280 a 3480 Å .
- l) Placas fotográficas - 2 SA-1
- m) Tempo de revelação - 3 minutos; 18°C; revelador D-19 da Eastman Kodak Company
- n) Banho paralizador - alguns segundos; "Stop Bath" da Kodak
- o) Fixação - 5 minutos; 18°C; "Fixer" da Kodak
- p) Lavagem - 15 minutos, com água deionizada
- q) Secagem - 5 minutos, a quente
- r) Largura da fenda do microfotômetro - 5 μ
- s) Altura da fenda do microfotômetro - 0,7 mm

III.5. TÉCNICA DE EXCITAÇÃO UTILIZADA

A amostra a ser excitada é pesada e transferida ao eletrodo através de um pequeno funil. Comprime-se a massa com uma vareta de aço inoxidável e excita-se a amostra, em um arco de corrente contínua de 17 ampères, até que haja consumo total. Sessenta segundos é o tempo suficiente para que 5 mg deste tipo de amostra sejam consumidos completamente.

A amostra não é misturada com grafite ou qualquer outro tampão espectro gráfico, como se apresenta em todos os trabalhos publicados até então e que fazem uso de técnica semelhante. Como já foi mencionado no Capítulo II.3., a presença de uma quantidade elevada de grafite elimina quase que por completo a volatilização seletiva, a qual pode afetar a precisão e exatidão da análise. Todavia, Slavin ⁽⁸²⁾ afirma que "a quantidade de energia radiante emitida por unidade de massa de um dado elemento, sob condições fixas de volatilização e excitação, pode ser independente da natureza e quantidade de outras substâncias presentes, desde que haja um consumo total da amostra". Embora o método não seja possível de ser aplicado em todos os casos possíveis, ele permite uma variação considerável da composição da amostra sem que ocorra uma variação séria da precisão e exatidão da análise, desde que as condições ótimas de excitação estabelecidas sejam seguidas estritamente.

Embora não se tenha usado grafite ou qualquer outro tampão, alcançando uma certa seletividade durante a evaporação da amostra, a aplicação desta técnica de combustão total conduziu a resultados com boa precisão e exatidão.

Um dos aspectos mais importantes a ser mencionado é a não utilização de uma atmosfera inerte na zona do plasma durante a volatilização das amostras. Devido a este fato, há o aparecimento das bandas de cianogênio (Capítulo II.4.) que podem interferir seriamente sobre muitas linhas analíticas que poderiam ser utilizadas. A atmosfera inerte é largamente empregada em trabalhos desta natureza e, na maior parte das vezes, as altas sensibilidades alcançadas se devem, em grande parte, não apenas à técnica de excitação e recursos utilizados mas também devido ao uso de misturas de gases que eliminam quase que por completo o aparecimento das referidas bandas. De início pensou-se, obviamente, em se utilizar tais gases. Todavia, devido à grande dificuldade de se conseguir na indústria nacional mistura com 80% de oxigênio e 20% de argônio com grande pureza no sentido de ser praticamente isenta de nitrogênio, houve a necessidade de se desenvolver o trabalho sem este recurso. Assim, com uma escolha cuidadosa das linhas analíticas nas regiões fora da banda e entre as cabeças de duas bandas, mas suficientemente afastadas de ambas, conseguiram-se resultados satisfatórios e uma sensibilidade muito boa para quase todas as terras raras.

III.6. LINHAS UTILIZADAS

As linhas analíticas dos elementos lantanídeos foram identificadas e selecionadas com a ajuda de tabelas de comprimentos de onda do National Bureau of Standards⁽⁸³⁾, tendo sido também de grande valia o trabalho de Kniseley e colab.⁽⁸⁴⁾ que apresenta os possíveis erros na identificação das terras raras e as linhas interferentes. As linhas escolhidas estão relacionadas na Tabela I.

TABELA I - LINHAS ANALÍTICAS DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS ESCOLHIDAS PARA ESTE TRABALHO

Elemento	Comprimento de onda em Å	Elemento	Comprimento de onda em Å
Eu	2727,78	Er	3692,64
La	3265,67	Sm	3885,29
Lu	3312,11	Pr	3908,43
Tm	3362,62	Ce	3999,24
Gd	3422,47	Dy	4000,48
Yb	3464,36	Nd	4061,09
Tb	3676,35	Ho	4103,84

III.7. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA

Foram traçadas diversas curvas de calibração de acordo com os comprimentos de onda das linhas analíticas utilizadas, considerando-se, pois, as variações da inclinação (gama) da porção reta da curva de calibração em relação ao comprimento de onda estudado.

Utilizou-se o sector rotatório de 7 graus que possui uma relação de intensidades $I_0/I=2$ (Capítulo II.2.). As curvas foram traça-

das segundo o resultado da regressão linear (Apêndice) executada sobre os valores da média de 6 medidas para cada ponto, usando-se, ao todo, 6 a 7 pontos.

Como medida da resposta fotográfica foi usada a função de Seidel, que aumenta a linearidade entre a medida da resposta fotográfica e o logaritmo da intensidade.

A placa SA-1 apresenta um "gama" praticamente constante entre 2500 e 3100 Å. Para a maior parte das placas usadas em análise espectrográfica o gama varia de 1 a 2. Um valor superior de gama restringe a escala de concentrações que pode ser usada para medidas precisas no microfotômetro. Os valores de gama não devem, todavia, ser inferiores a 1 pois, apesar de se poder ampliar a escala de concentrações, as variações nas medidas de intensidade não serão precisas devido a uma pequena resposta da emulsão fotográfica em relação à variação de intensidade.

As linhas de ferro utilizadas para a construção das curvas de calibração, juntamente com os valores de gama, foram as seguintes:

Fe 2739,59	$\gamma = 1,57$
Fe 3265,04	$\gamma = 1,59$
Fe 3314,74	$\gamma = 1,66$
Fe 3425,01	$\gamma = 1,86$
Fe 3485,34	$\gamma = 1,69$
Fe 3716,44	$\gamma = 2,28$
Fe 3906,48	$\gamma = 2,02$
Fe 4005,24	$\gamma = 2,18$
Fe 4132,06	$\gamma = 2,62$

A distribuição das curvas de calibração segundo os comprimentos de onda dos elementos lantanídeos, pode ser vista na Tabela II.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as diversas curvas de calibração estudadas.

TABELA II - DISTRIBUIÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO SE-
GUNDO OS COMPRIMENTOS DE ONDA DOS ELEMEN-
TOS DAS TERRAS RARAS.

Curva de Calibração	Lantanídeos (*)
Fe 2739,59	La 2695,47 II Eu 2727,78 II
Fe 3265,04	La 3265,67 II Y 3280,91 II
Fe 3314,74	Tm 3362,62 II Lu 3312,11 I
Fe 3425,01	Gd 3422,47 II
Fe 3485,34	Yb 3464,36 I
Fe 3716,44	La 3672,02 I La 3701,81 II Tb 3676,35 II Er 3692,64 II
Fe 3906,48	Sm 3885,29 II Pr 3908,43 II
Fe 4005,24	La 4036,59 II Dy 4000,48 II Ce 3999,24 II Nd 4061,09 II
Fe 4132,06	La 4107,87 I Ho 4103,84 I
(*) I, linha atômica	II, linha iônica

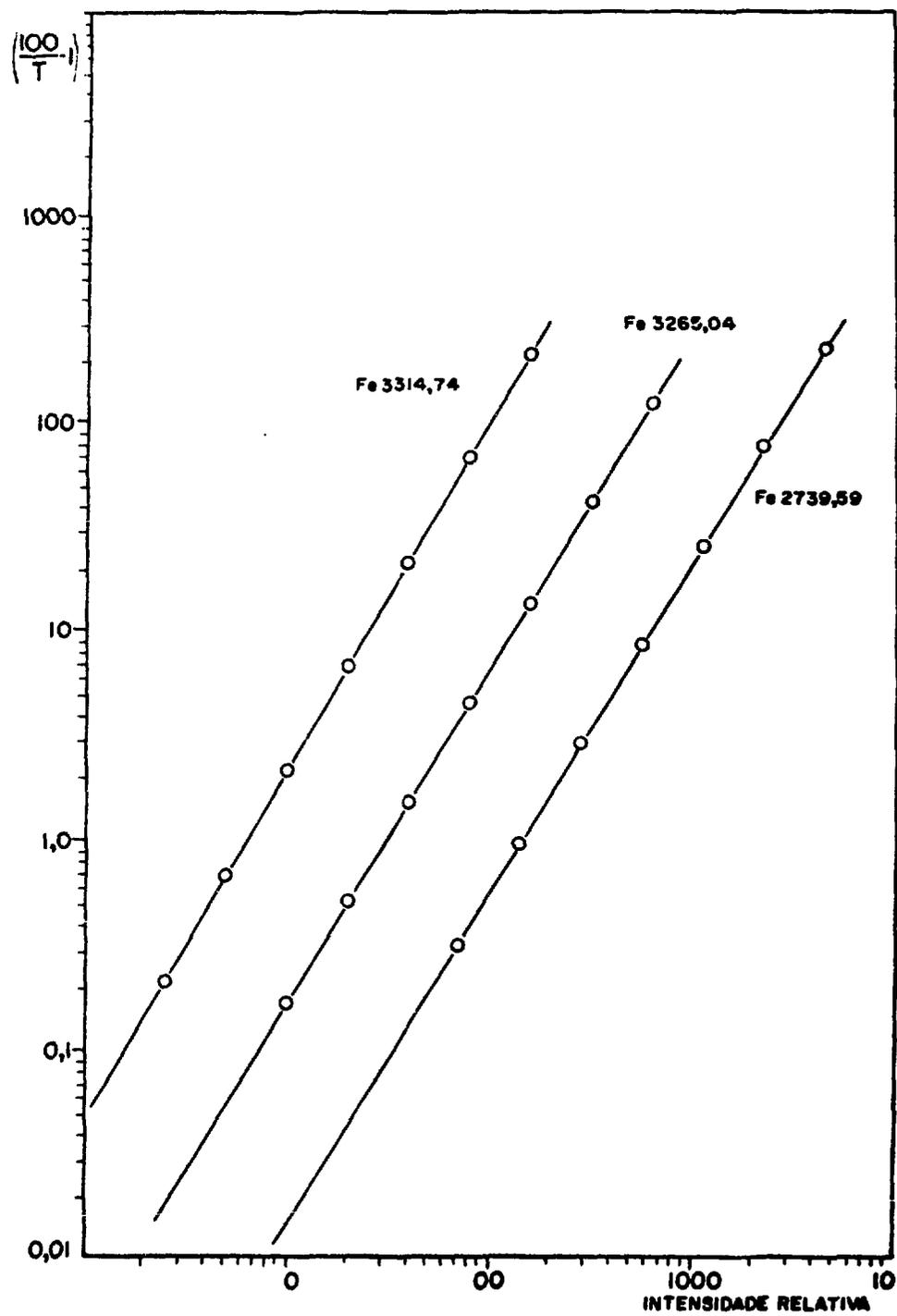


FIGURA 2 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA. Fe 3314,74 , Fe 3265,04 e Fe 2739,59.

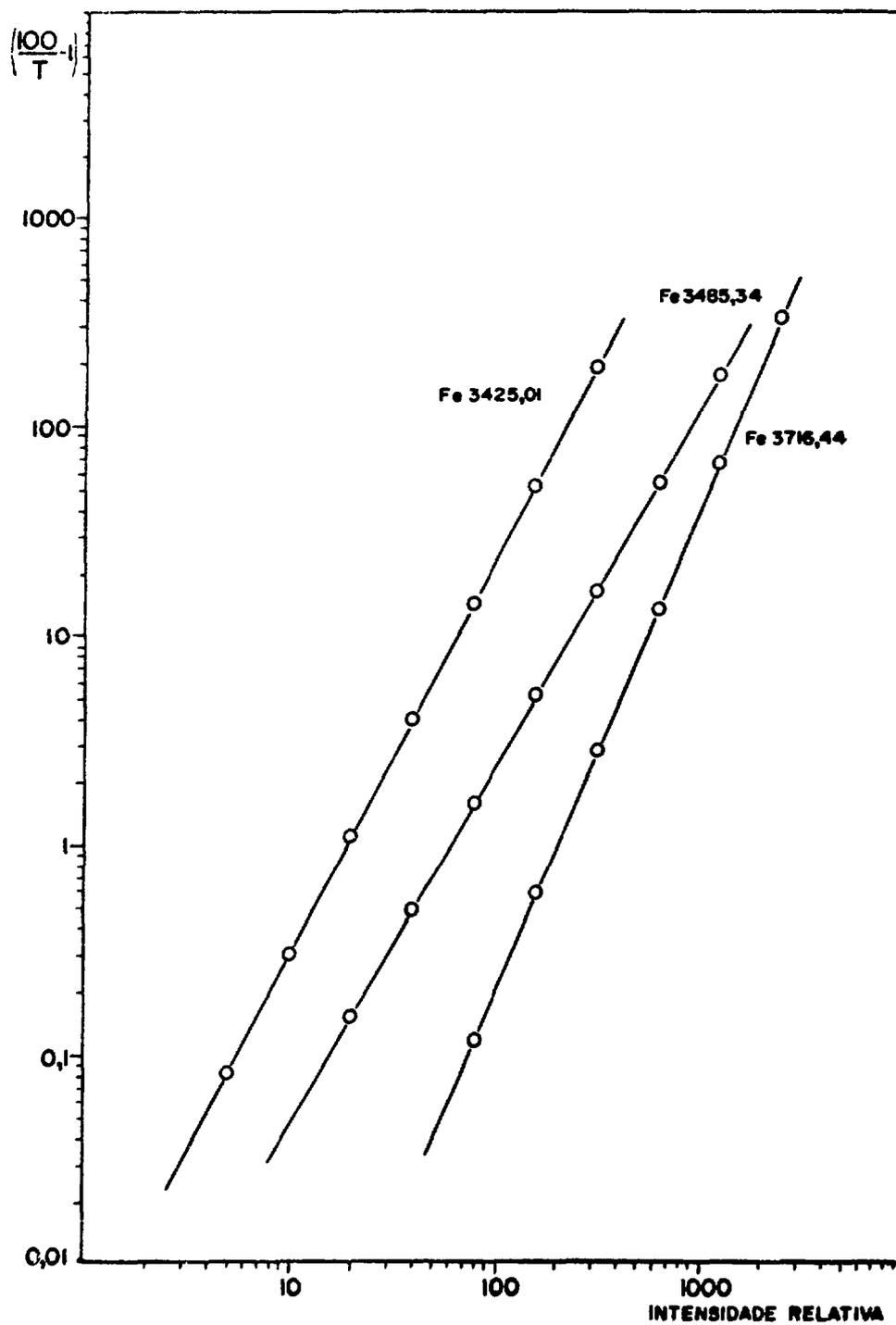


FIGURA 3 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA. Fe 3425,01 , Fe 3485,34 e Fe 3716,44.

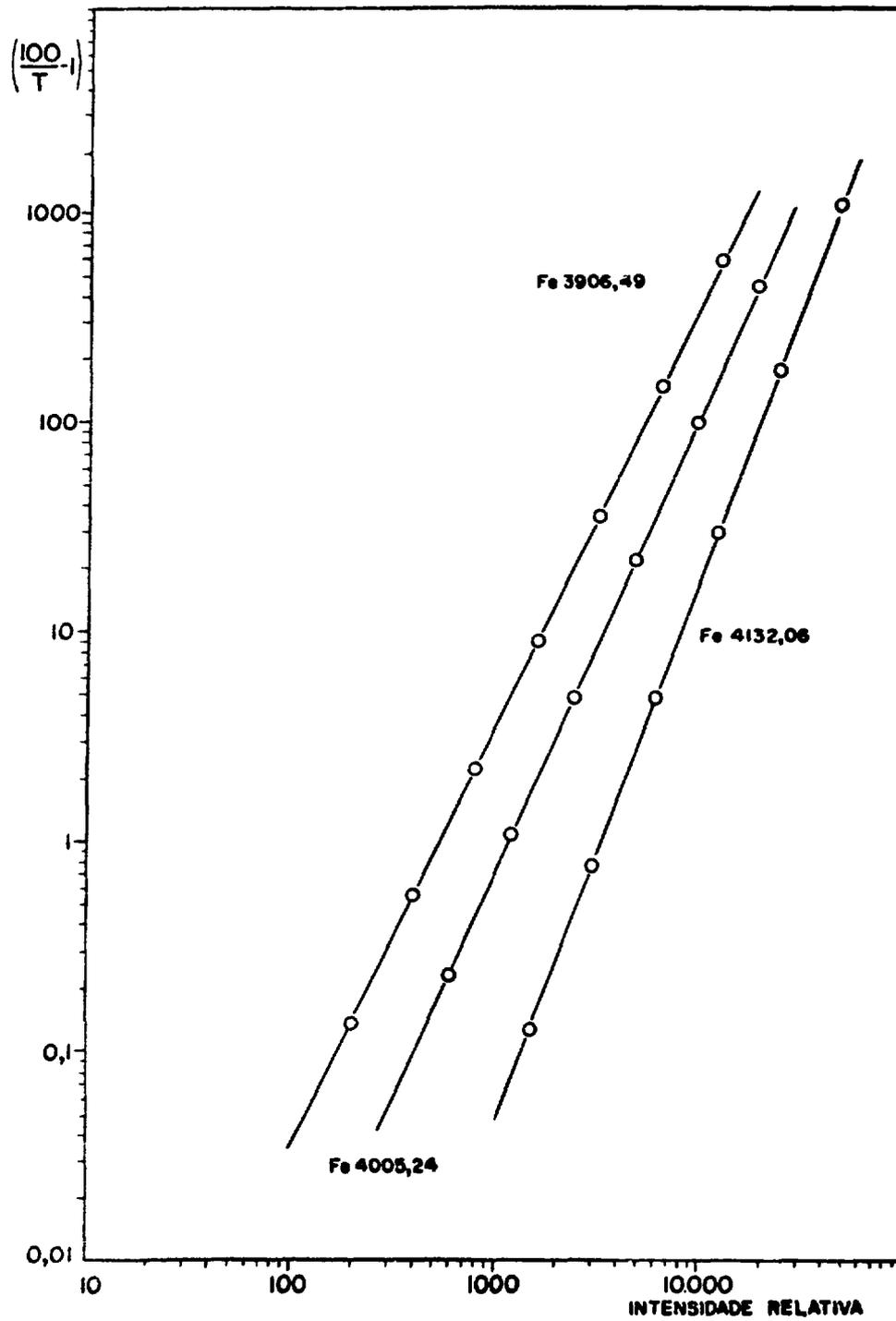


FIGURA 4 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA. Fe 3906,49, Fe 4005,24 e Fe 4132,06.

III.8. CURVAS ANALÍTICAS

O elemento lantânio foi escolhido para ser padrão interno de todas as outras terras raras. Na sua determinação, porém, utilizou-se o ítrio como elemento de referência. As linhas de padrão interno foram selecionadas levando-se em conta a sua natureza (atômica e iônica) e a região espectral estudada, ou seja, as diferenças de comprimento de onda entre as linhas analíticas e as do padrão interno. Em um caso ideal, estas diferenças devem ser tão mínimas quanto possíveis, embora se consiga boa precisão quando a calibração da emulsão fotográfica é bem feita. Em alguns casos não foi possível escolher linhas de lantânio muito próximas das linhas analíticas. Todavia, a calibração foi feita separadamente para os elementos lantanídeos e para o padrão interno.

Selecionou-se apenas uma linha analítica para cada elemento devido à dificuldade por presença das bandas de cianogênio, que restringem a região útil de trabalho, como consequência da não utilização de atmosfera inerte.

As curvas de trabalho se encontram ilustradas nas figuras 5, 6, 7, 8 e 9 e relacionam a razão das intensidades entre a linha analítica e a linha do padrão interno com as concentrações dos elementos. Os valores das intensidades foram obtidos das curvas de calibração. A correção do fundo espectral foi feita através da diferença entre a intensidade da linha e a intensidade do fundo medida nas proximidades. As escalas de concentrações, apresentadas nas diversas curvas de trabalho, foram construídas para quando se usar 117,9 g U_3O_8 (=100 g U) na etapa de separação dos lantanídeos.

Quando se prepara um mesmo padrão uma série de vezes, obtêm-se concentrados de massas ligeiramente diferentes. Isto se deve ao fato de que é praticamente impossível a padronização da quantidade de alumina presente em cada concentrado. Como apenas 5 mg de cada concentrado são excitados no arco elétrico, a quantidade de terras raras presente será proporcional à massa empregada e pode ser calculada facilmente.

A fim de se poder construir as curvas analíticas, foram queimadas 5 séries completas de padrões, onde cada série é constituída de con

centrados contendo nominalmente 100, 50, 25, 10, 1 e 0,1 ug de terras raras (Capítulo III.2.). A regressão linear foi executada em função dos valores de concentração e intensidade obtidos pela queima dos trinta padrões. Na realidade, foram tomados apenas os valores correspondentes à porção linear da curva analítica. Como cada curva de trabalho foi traçada em papel log-log, a aplicação da regressão linear exigiu o cálculo dos logaritmos de todas as intensidades relativas, assim como para os valores das concentrações. Aplicando-se depois o programa da equação da reta para os logaritmos de 5 ou 6 valores de concentração, escolhidos acima do limite de detecção de cada elemento e dentro da porção linear da curva analítica, calcularam-se os valores dos logaritmos das intensidades relativas. Em seguida, efetuou-se o cálculo dos anti-logaritmos das concentrações e das intensidades. A partir de tais valores pode-se construir, em papel log-log, a curva analítica ou de trabalho para cada uma das terras raras.

Desde que as curvas de calibração da emissão fotográfica também foram traçadas em papel log-log, houve também a necessidade do cálculo dos logaritmos dos valores da função de Seidel e das intensidades relativas médias para se fazer a regressão linear.

A calculadora usada para o cálculo da regressão linear (Apêndice) fornece também o fator de correlação r , além do a e b da equação da reta. Todas as terras raras analisadas apresentaram ótimos coeficientes, todos muito próximos da unidade ($> 0,9$).

III.9. PRECISÃO DAS ANÁLISES

Não foi possível determinar a exatidão das análises por comparação dos resultados com outros métodos. Todavia, o estudo aqui feito e descrito a seguir, nos dá uma idéia da exatidão e precisão do método e da viabilidade para sua explicação.

Fase 1 - Foram preparados 10 padrões idênticos, contendo nominalmente, cada concentrado, 10 ug de cada terra rara, seguindo-se o procedimento descrito no Capítulo III.2., ou seja, adição dos lantanídeos, em copo, diretamente sobre 3 ml de alumina. Esta fase representa a preparação dos padrões da maneira como foi feita para o

traçado das curvas analíticas.

Fase 2 - Os mesmos padrões da Fase 1 foram preparados, agora, através da adição das 10 ug de cada terra rara a uma solução de $UO_2(NO_3)_2$ - HF 0,3 molar, previamente descontaminada das terras raras pela técnica já descrita, isto é, percolando-se a solução $UO_2(NO_3)_2$ - HF 0,3 molar numa coluna de Al_2O_3 cromatográfica. Após a adição dos lantanídeos, a solução foi percolada novamente através da coluna de alumina. Em seguida, efetuou-se a lixiviação, precipitação e calcinação do concentrado, da maneira já descrita no Capítulo III.2. Desta forma, foram preparados mais 10 padrões idênticos, contendo nominalmente, cada concentrado, 10 ug de cada terra rara.

A precisão foi calculada através do coeficiente de variação e os resultados destes estudos podem ser interpretados através da Tabela III.

III. . DESCRIÇÃO GERAL DO MÉTODO

Dissolvem-se 117,9 g de U_3O_8 com ácido nítrico 1 molar, em pequeno excesso. A solução de nitrato de urânio obtida é concentrada a quente para eliminar o excesso de ácido. Completa-se o volume com água até 1 litro, adicionando-se também HF para se obter uma solução final 0,3 molar.

Em seguida, monta-se uma pequena coluna contendo cerca de 3 ml de alumina, da qual se tenha extraído, previamente, os finos. Embora a concentração do ácido fluorídrico seja baixa, o material empregado deve ser preferencialmente de polietileno. Neste trabalho utilizou-se uma montagem muito simples, que pode ser vista na figura 10; o depósito superior que contém a solução $UO_2(NO_3)_2$ -HF 0,3 molar é de polietileno, com o volume de 1 litro; o depósito inferior que recebe o efluente também é de polietileno. A coluna consiste de um tubo de plástico, dos utilizados normalmente em medidas radiométricas, cujas dimensões estão indicadas na figura 10.

Após a solução de nitrato de urânio ter sido completamente percolada através da coluna, faz-se a lavagem da alumina com solução de

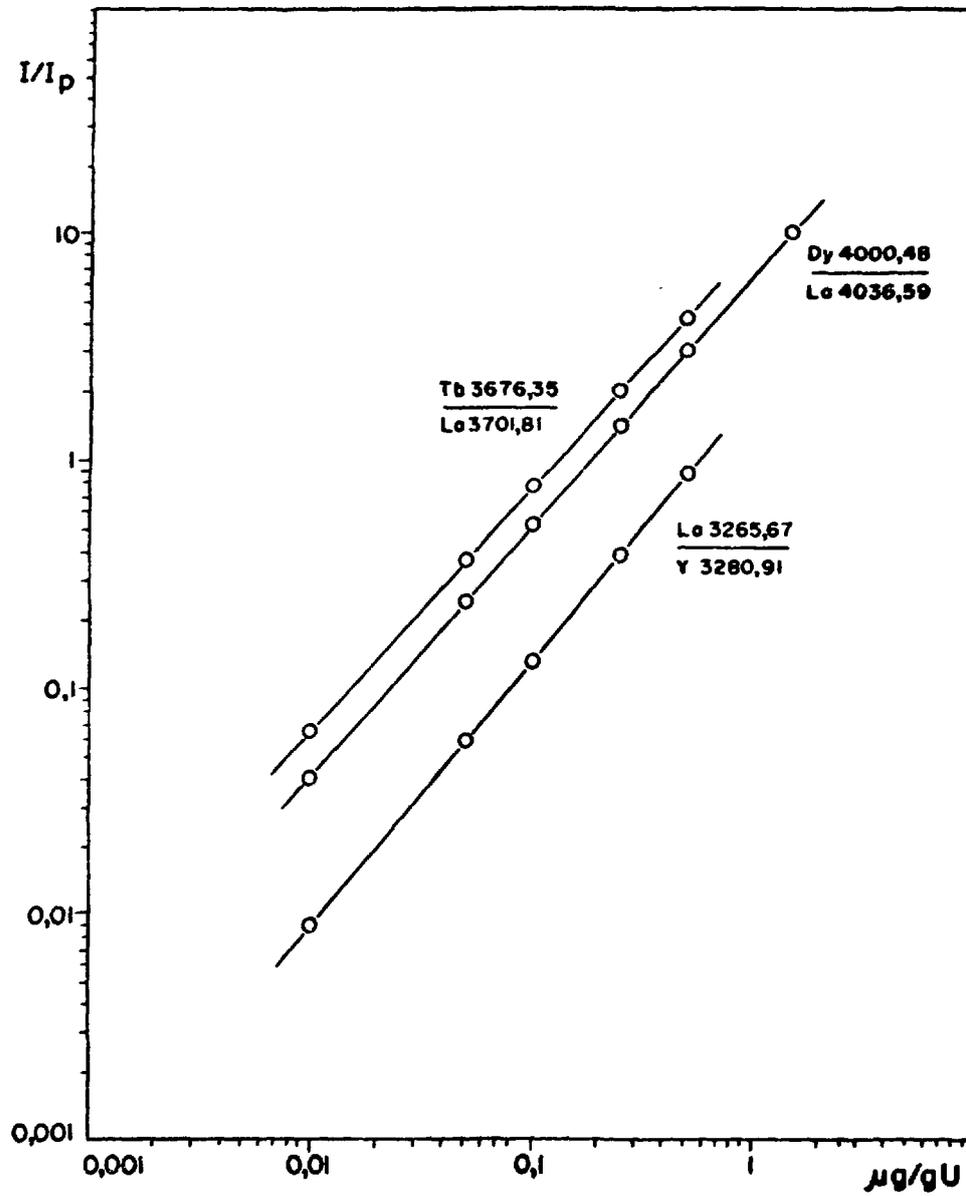


FIGURA 5 - CURVAS DE TRABALHO PARA OS ELEMENTOS Tb, Dy e La

Tb 3676,35 / La 3701,81

Dy 4000,48 / La 4036,59

La 3265,67 / Y 3280,91

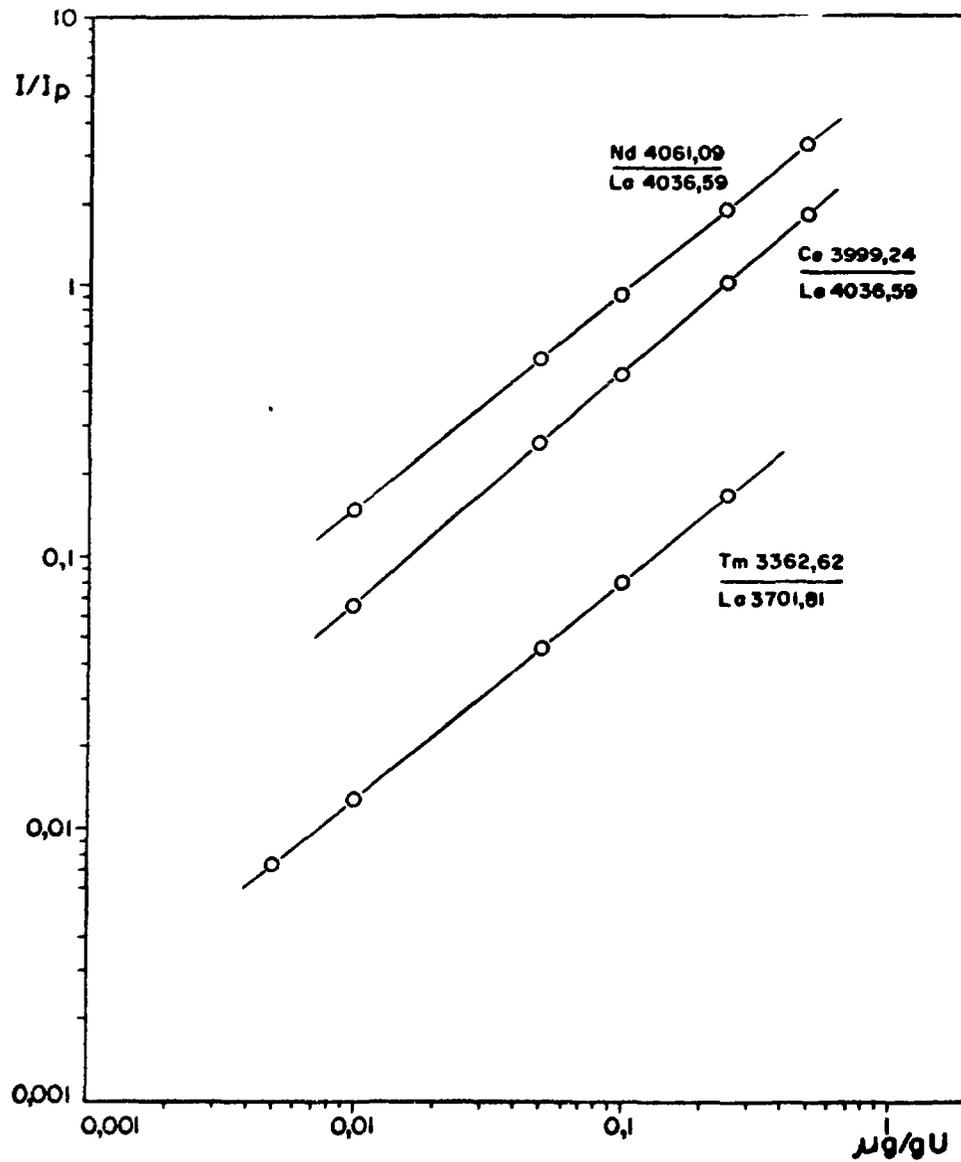


FIGURA 6 - CURVAS DE TRABALHO PARA OS ELEMENTOS Nd, Ce e Tm

Nd 4061,09 / La 4036,59

Ce 3999,24 / La 4036,59

Tm 3362,62 / La 3701,81

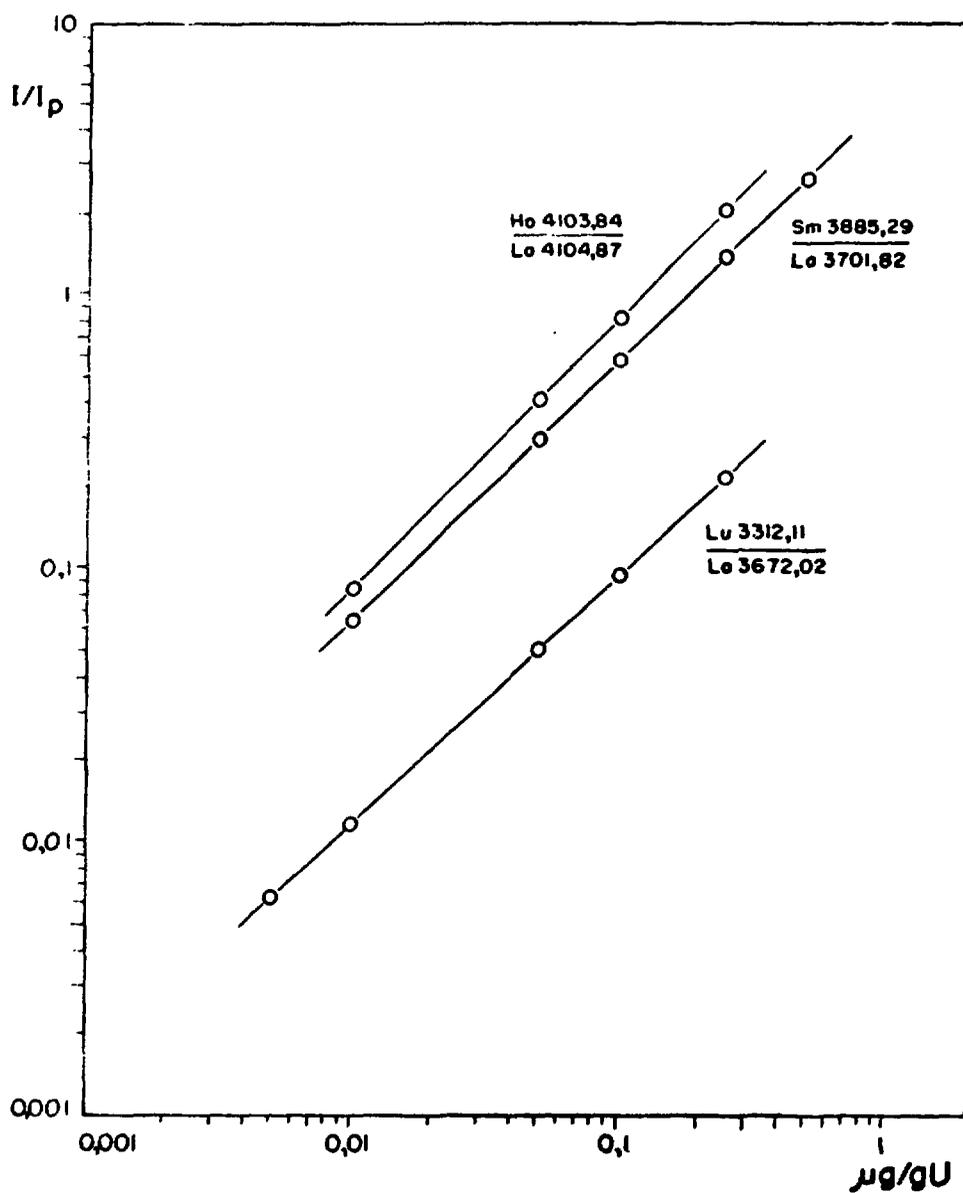


FIGURA 7 - CURVAS DE TRABALHO PARA OS ELEMENTOS Ho, Sm e Lu

Ho 4103,84 / La 4104,87

Sm 3885,29 / La 3701,82

Lu 3312,11 / La 3672,02

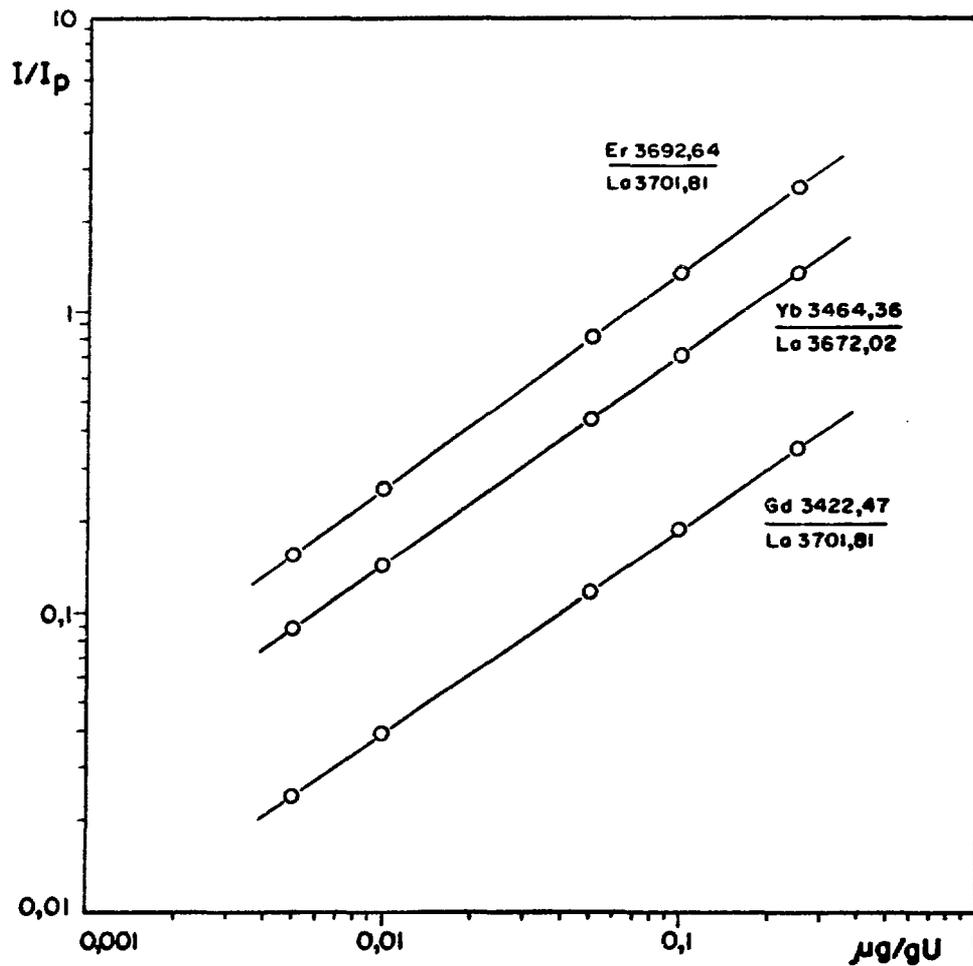


FIGURA 8 - CURVAS DE TRABALHO PARA OS ELEMENTOS Er, Yb e Gd

Er 3692,64 / La 3701,81

Yb 3464,36 / La 3672,02

Gd 3422,47 / La 3701,81

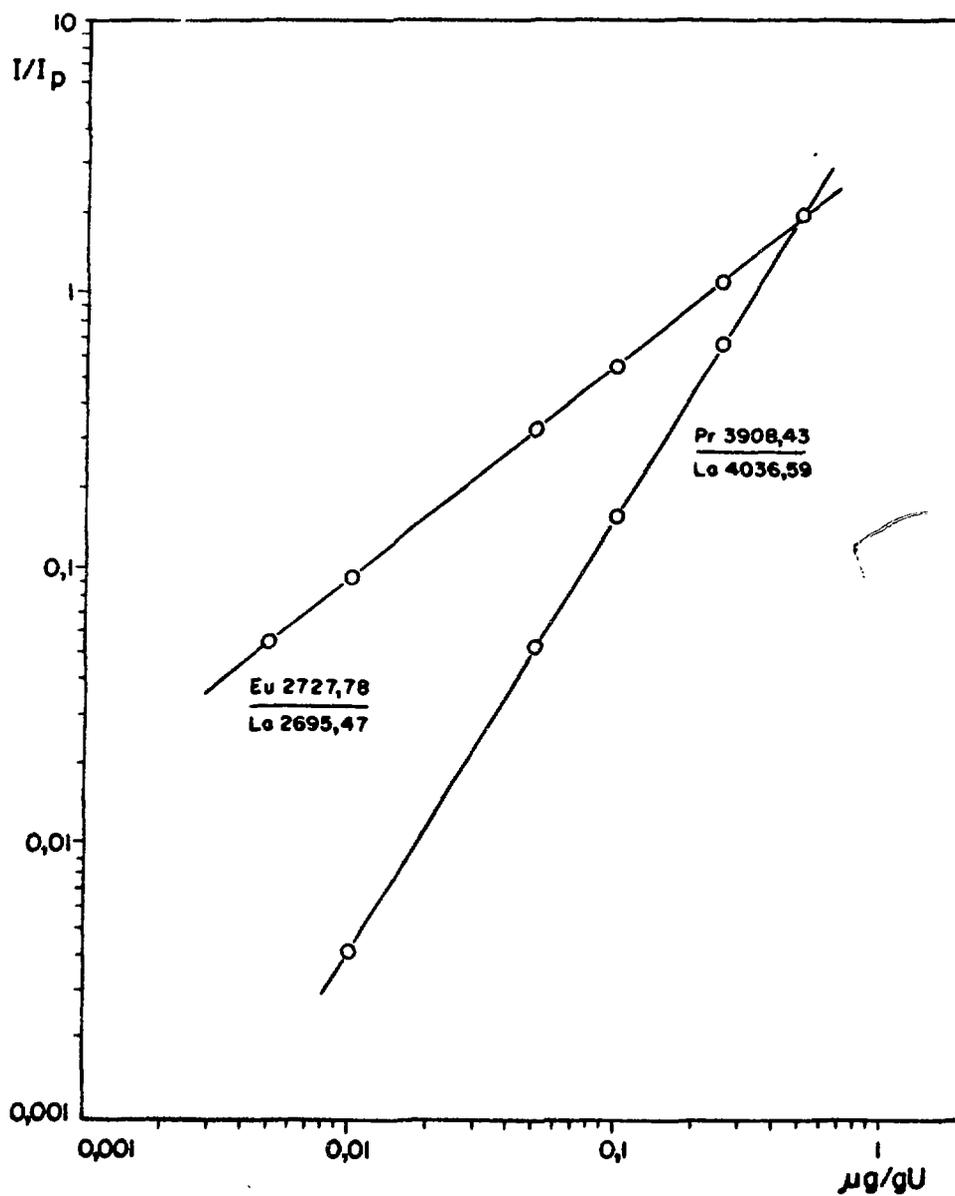


FIGURA 9 - CURVAS DE TRABALHO PARA OS ELEMENTOS Eu e Pr

Eu 2727,78 / La 2695,47

Pr 3908,43 / La 4036,59

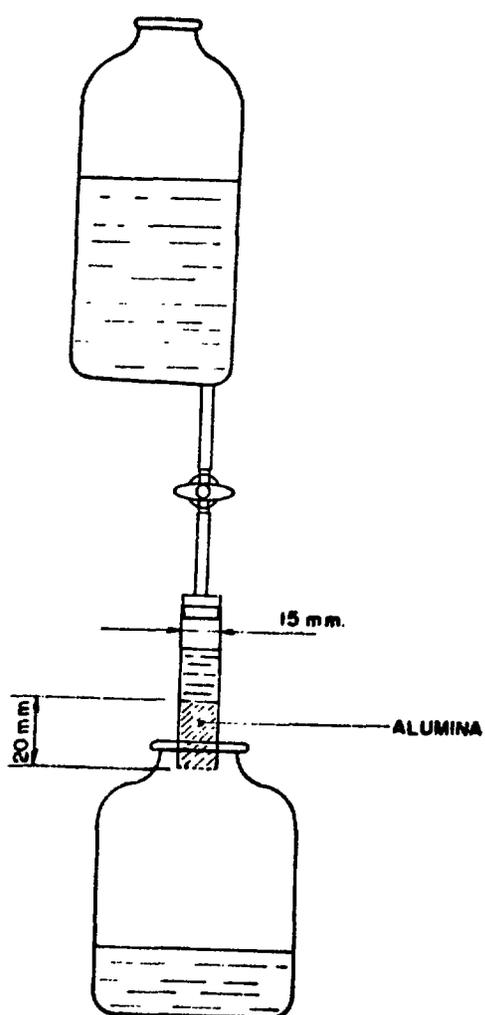


FIGURA 10 - MONTAGEM UTILIZADA NA SEPARAÇÃO LANTANÍDEOS-URÂNIO

HF a 1%. Em seguida transfere-se toda a alumina para um copo e faz-se a lixiviação com 5 ml de HNO_3 1 molar, a quente. Esta operação deve ser repetida mais 3 vezes. Separa-se, depois, a alumina por decantação e centrifugação. À solução restante adiciona-se 1 ml de uma solução contendo 5000 μg La/ml. Na determinação do lantânio emprega-se o ítrio, nas mesmas proporções. A precipitação dos hidróxidos de terras raras é feita com excesso de solução de NaOH a 10%.

O precipitado é separado por filtração, lavado e calcinado a 700 °C durante 1 hora. A massa do precipitado é determinada por diferença de peso.

Pesam-se 5 mg do precipitado já calcinado, transfere-se para a cratera do eletrodo, compactando-o com uma vareta de aço inoxidável.

O espectro é obtido com arco de corrente contínua, segundo as condições mencionadas no Capítulo III.5.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃOIV.1. SEPARAÇÃO DE LANTANÍDEOS-URÂNIO

O método de separação posto em prática apresenta algumas vantagens, quando comparado com outros métodos citados na literatura, principalmente em relação aos processos de extração por solventes e precipitação. A utilização de solventes exige, normalmente, várias extrações até que praticamente todo o urânio seja separado; além disso, os métodos de extração separam o componente principal (urânio). Por outro lado, as resinas de troca iônica oferecem algumas facilidades; em muitos casos, uma simples calcinação do material trocador de íons produz resíduos que podem ser diretamente queimados em um arco elétrico.

A cromatografia em coluna de Al_2O_3 -HF separa o "traço" e não a matriz, o que constitui uma simplificação analítica. A técnica é bastante simples e demonstrou ser eficiente, principalmente em relação a alta retenção e recuperação dos elementos das terras raras.

IV.1.1. LIMITAÇÃO DO MÉTODO

A presença do ácido fluorídrico inicia a precipitação dos fluoretos, após 20-30 minutos da adição do HF, quando as terras raras se encontram em concentrações acima de 20 $\mu\text{g/ml}$ nas soluções de nitrato de urânio contendo 100-200 g U_3O_8/l . O mesmo fato se verifica com o tório. Mas mesmo nestas condições a precipitação dos fluoretos das terras raras não é completa. Para baixas concentrações de terras raras no urânio praticamente não há limitação do método, bastando percolar um volume suficientemente grande de solução para reter a massa desejada de lantanídeos.

IV.2. O MÉTODO ESPECTROGRÁFICO

A determinação das terras raras foi feita em matriz de óxido de lantânio, usado como coletor, contendo ainda certa quantidade de Al_2O_3 e uma porção mínima de sódio. A determinação do lantânio foi feita em matriz de óxido de ítrio. A escolha do lantânio, usado como coletor das outras terras raras, preferencialmente ao ítrio, se deve ao fato de que foram conseguidas melhores sensibilidades quando da utilização daquele primeiro elemento. Dispensou-se a adição de grafite em pó, na preparação da mistura a ser excitada, pelos motivos já mencionados no Capítulo III.6.

A pequena quantidade de sódio presente não exerceu nenhum efeito pronunciado sobre as intensidades das linhas das terras raras, uma vez que a volatilização daquele elemento se processa rapidamente nos primeiros segundos de exposição, para as condições de excitação utilizadas.

O tório também se encontra presente nos compostos de urânio e pode constituir uma fonte de interferência sobre os espectros dos elementos das terras raras. Deve-se lembrar que o método cromatográfico empregado separa tanto as terras raras como o tório. Todavia, o emprego da técnica de combustão total permite certa variação da composição da amostra sem que ocorram grandes variações da precisão e da exatidão da análise (Capítulo III.6.). Além disso, as linhas analíticas das terras raras foram cuidadosamente selecionadas, eliminando, em grande parte, possíveis interferências do espectro de tório.

Um teste em branco mostrou que outras terras raras não foram detectadas no lantânio usado como carregador.

Não foi utilizada atmosfera inerte na zona de descarga do plasma; as razões e consequências foram expostas no Capítulo III.6.

IV.3. PRECISÃO E EXATIDÃO

Quando expressamos a precisão (reprodutibilidade) de um método químico, os cálculos estatísticos se baseiam na suposição de que as observações feitas obedecem uma distribuição normal. Para fins práticos uma precisão é considerada boa quando apresenta um coeficiente de variação de 15-20 % ou menos. Todavia, quando se trabalha em concentrações muito baixas é importante lembrar que um erro de até 100 % pode ser ad-

missível, dependendo da finalidade da análise.

A Tabela III apresenta os coeficientes de variação dos diversos elementos das terras raras, pela aplicação do método estudado. As fases 1 e 2, referidas na Tabela III, acham-se descritas no Capítulo III.10. Apenas o Ce, o Nd e o Sm apresentaram coeficientes de variação mais elevados. Como a fase 2 representa a determinação das terras raras de maneira idêntica como se faz na determinação de uma amostra natural, a aplicabilidade do método é válida pois os erros de precisão se encontram dentro de valores admissíveis; embora não tenha sido possível determinar a exatidão das análises por comparação dos resultados com outros métodos, como foi mencionado no Capítulo III.10., os resultados da fase 2 indicam uma boa recuperação das terras raras.

IV.4. LIMITES DE DETECÇÃO

Ahrens⁽⁷¹⁾ aponta diversos fatores que podem melhorar os limites de detecção espectrográfica dos elementos em geral: escolha correta da placa fotográfica, uso de grande dispersão, superposição de diversas exposições em uma placa de alto contraste, tempo correto de exposição a fim de que apenas a intensidade máxima da emissão seja registrada, escolha ideal do tamanho, forma a cavidade dos eletrodos, escolha de uma substância que aumente a intensidade de emissão para um elemento desejado, uso de uma corrente mais efetiva, etc. Assim, um método que envolva a determinação simultânea de uma série de elementos provavelmente não será tão efetivo quanto um método desenvolvido especificamente para um único elemento.

As terras raras, entretanto, possuem propriedades muito semelhantes. Isso torna bastante satisfatório o estabelecimento de um método geral para a determinação conjunta de praticamente todos os elementos lantanídeos, embora possam ser estudadas condições especiais para alguns destes elementos.

O método estudado foi geral, com excessão do La, que foi determinado usando-se o Ítrio como padrão interno. Os limites de detecção alcançados satisfazem as exigências para o controle de pureza das amostras de urânio da Planta Piloto já referida anteriormente.

TABELA III - PRECISÃO DO MÉTODO ESPECTROGRÁFICO ESTUDADO. OS VALORES ENCONTRADOS REPRESENTAM A MÉDIA ARITMÉTICA DE 10 EXPERIÊNCIAS. A FASE 1 REPRESENTA A ADIÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS DIRETAMENTE NA ALUMINA. A FASE 2 SE RELACIONA COM A ADIÇÃO DAS TERRAS RARAS EM SOLUÇÕES DE NITRATO DE URÂNIO, SEGUINDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO.

Elemento	FASE 1			FASE 2		
	Adicionada(*)	Encontrada	Coefficiente de variação (%)	Adicionada(*)	Encontrada	Coefficiente de variação (%)
Dy	0,10	0,10 ± 0,008	8,0	0,10	0,10 ± 0,01	10,0
Ce	0,10	0,11 ± 0,04	36,3	0,10	0,12 ± 0,03	25,0
Nd	0,10	0,11 ± 0,03	27,3	0,10	0,11 ± 0,03	27,3
Ho	0,10	0,10 ± 0,009	9,0	0,10	0,097 ± 0,01	10,3
Tb	0,10	0,090 ± 0,01	11,1	0,10	0,089 ± 0,01	11,2
Er	0,10	0,10 ± 0,009	9,0	0,10	0,10 ± 0,008	8,0
Sm	0,10	0,091 ± 0,02	22,0	0,10	0,090 ± 0,03	33,3
Pr	0,10	0,11 ± 0,009	8,2	0,10	0,10 ± 0,008	8,0
Tm	0,10	0,11 ± 0,007	6,3	0,10	0,11 ± 0,009	8,2
Lu	0,10	0,11 ± 0,009	8,2	0,10	0,11 ± 0,01	9,1
Gd	0,10	0,10 ± 0,009	9,0	0,10	0,098 ± 0,009	9,2
Yb	0,10	0,10 ± 0,02	20,0	0,10	0,10 ± 0,02	20,0

(*) Valores em µg/g urânio

TABELA IV - LIMITES DE DETECÇÃO E ESCALA ÚTIL DE CONCENTRAÇÃO PARA CA
DA TERRA RARA, SEGUNDO OS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO

Elemento	Limite de Detecção (μg)	Escala Útil de Concentração ($\mu\text{g/g}$ de urânio)
Dy	0,5	0,01 - 1,5
Ce	0,1	0,01 - 0,5
Nd	0,05	0,01 - 0,5
Ho	1,0	0,01 - 0,25
Tb	0,4	0,01 - 0,5
Er	0,05	0,005 - 0,25
Sm	0,05	0,01 - 0,5
Pr	0,05	0,01 - 0,5
Tm	0,01	0,005 - 0,25
Lu	0,01	0,005 - 0,25
Gd	0,01	0,005 - 0,25
Yb	0,01	0,005 - 0,25
Eu	0,01	0,005 - 0,5
La	0,01	0,01 - 0,5

Os limites de detecção e a escala útil de concentração para ca da terra rara, referentes aos resultados do presente trabalho, se encontram na Tabela IV. Um limite de detecção indica a quantidade mínima do elemento, presente no eletrodo, que é detectada, dentro das condições experimentais utilizadas.

A Tabela V apresenta os limites de detecção dos elementos das terras raras para diversos métodos e técnicas espectrográficas. Os resultados do método estudado indicam diversos elementos cujos limites de detecção se equiparam com os valores indicados por outros autores e técnicas utilizadas. Entretanto, o Ho, o Tb, o Ce e o Dy apresentaram, de uma maneira geral, limites de detecção mais baixos.

TABELA V - LIMITES DE DETECÇÃO SEGUNDO DIVERSOS MÉTODOS E TÉCNICAS ESPECTROGRÁFICAS.

OS VALORES REPRESENTAM μg DO ELEMENTO CONTIDOS NO ELETRODO

Elemento	Arco de Corrente Contínua							Centelha em eletrodos de cobre		Centelha em eletrodos de grafite	
	Presente Trabalho	Ref(77)	Ref(38)	Ref(39)	Ref(69)	Ref(73)	Ref(44)	Ref(47)	Ref(85)	Ref(72)	Ref(2)
La	0,01	0,08	1	0,1	-	-	-	0,01	-	0,2	-
Eu	0,01	0,04	0,1	0,1	0,5	0,01	1,0	-	0,002	0,03	0,01
Yb	0,01	0,0008	0,1	0,1	0,1	0,001	1,0	-	0,001	-	-
Gd	0,01	0,16	0,1	0,5	0,5	0,1	1,0	0,05	0,02	0,03	0,03
Lu	0,01	0,04	0,1	0,5	-	0,1	1,0	-	0,001	-	-
Tm	0,01	0,04	0,2	0,1	-	-	1,0	-	-	-	-
Pr	0,05	0,04	1,0	1,0	-	0,1	-	0,1	-	-	-
Sm	0,05	0,04	0,1	1,0	0,5	0,1	1,0	0,5	0,05	0,2	0,3
Er	0,05	0,02	0,3	0,2	0,5	0,05	2,0	-	0,01	-	-
Tb	0,4	0,16	0,2	0,1	-	0,25	1,0	-	-	-	-
Ho	1,0	0,04	0,3	0,2	-	0,05	1,0	-	0,02	-	-
Nd	0,05	0,04	-	1,0	0,5	0,1	-	0,2	-	0,2	-
Ce	0,1	0,08	1,0	0,2	-	0,05	-	0,1	0,03	0,2	-
Dy	0,5	0,08	0,2	0,2	0,5	0,05	1,0	0,05	0,02	0,03	-

IV.5. APLICAÇÃO DO MÉTODO E CONCLUSÕES

O presente método já foi aplicado na determinação dos elementos lantanídeos em algumas amostras de diuranatos de amônio provenientes da Usina Piloto de Purificação de Urânio do IEA. A tabela VI apresenta os resultados de uma destas análises. A aplicação do método é estendida aos compostos de urânio que podem ser transformados em U_3O_8 ou nitrato de urânio, como UO_3 , UO_2 , U, etc. O método mostrou atender satisfatoriamente aos propósitos a que se destina.

A técnica empregada permite detectar um mínimo de 0,005 μg de Lu, Tm, Gd, Yb, Er e Eu/g de urânio e 0,01 μg de Tb, Sm, Pr, Ce, Dy, Nd, Ho e La /g de urânio, dentro da escala útil de concentrações, sendo necessário manipular 117,9 g de U_3O_8 para uma determinação.

É de se esperar um aumento dos limites de detecção e maior precisão nos resultados quando for possível a utilização de uma atmosfera inerte. A extração do tório, preliminarmente à separação das terras raras constituirá objeto de estudos futuros do Laboratório de Espectrografia do IEA; desta forma, poderá ser eliminada toda e qualquer possibilidade de interferência do espectro daquele elemento sobre os espectros das terras raras; além disso, diminui-se a variação da composição da matriz do concentrado que é excitado no arco elétrico, fato este que deve contribuir parcialmente para um aumento da precisão e exatidão da análise.

TABELA VI - DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE LANTANÍDEOS EM UMA AMOSTRA DE DIURANATO DE AMÔNIO PRODUZIDA NA DIVISÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA DO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA. RESULTADOS EM μg DE LANTANÍDEO POR GRAMA DE U.

Elemento	DUAN 37 (*)
Dy	< 0,04
Ce	0,34
Nd	0,21
Ho	< 0,05
Tb	< 0,05
Er	0,15
Sm	0,13
Pr	< 0,05
Tm	0,21
Lu	0,13
Gd	0,11
Yb	0,18

(*) DUAN = diuranato de amônio obtido a partir de soluções de nitrato de urânio.

APÊNDICE

A regressão linear foi feita através de uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 9.100 B. O programa utilizado calcula a equação da reta que melhor se adapta a um conjunto de pontos dados. A melhor adaptação é determinada pela redução da soma dos quadrados dos desvios dos pontos da reta (mínimos quadrados).

O programa calcula a e b para a equação :

$$Y = aX + b$$

O programa também calcula o coeficiente de correlação r, indicando a qualidade de adaptação dos pontos dados. Quando $r = 0$, não há nenhuma correlação; quando $r = \pm 1$ existe uma adaptação perfeita.

As equações de definição são:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$b = \bar{Y} - m\bar{X}$$

onde

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad e \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

Valores de a, b e r encontrados :

Fe ^{2739,59}	:	a=1,5775	b=-2,0797	r=0,9939
Fe ^{3265,04}	:	a=1,5944	b=-2,3842	r=0,9922
Fe ^{3314,74}	:	a=1,6634	b=-2,4310	r=0,9950
Fe ^{3425,01}	:	a=1,8638	b=-2,9606	r=0,9918
Fe ^{3485,34}	:	a=1,6991	b=-2,5365	r=0,9937
Fe ^{3716,44}	:	a=2,2873	b=-3,2283	r=0,9932
Fe ^{3906,48}	:	a=2,0228	b=-2,8935	r=0,8953
Fe ^{4005,24}	:	a=2,1821	b=-2,8136	r=0,9821
Fe ^{4132,06}	:	a=2,6273	b=-3,5272	r=0,9941
Eu ^{2727,78}	:	a=0,7728	b= 0,5103	r=0,9908
Ho ^{4103,84}	:	a=0,9902	b= 0,9069	r=0,9781
Sm ^{3885,29}	:	a=0,9488	b= 0,7041	r=0,9496
Er ^{3692,64}	:	a=0,7168	b= 0,8489	r=0,9931
Gd ^{3422,47}	:	a=0,6867	b=-0,0354	r=0,9908
Tm ^{3362,62}	:	a=0,7938	b=-0,3038	r=0,9957
Lu ^{3312,11}	:	a=0,9065	b=-0,1192	r=0,9926
Yb ^{3464,36}	:	a=0,6980	b= 0,5568	r=0,9896
Ce ^{3999,24}	:	a=0,8461	b= 0,5147	r=0,9670
Nd ^{4061,09}	:	a=0,7901	b= 0,7527	r=0,9756
Tb ^{3676,35}	:	a=1,0719	b= 0,9512	r=0,9751
La ^{3265,67}	:	a=1,1705	b= 0,2857	r=0,9944
Dy ^{4000,48}	:	a=1,1048	b= 0,8144	r=0,9446
Pr ^{3908,42}	:	a=1,5713	b= 0,7606	r=0,9874

REFERÊNCIAS

- (1) D.A. DEL GROSSO e F.P. LANDIS. KAPL-M-6702 (1967).
- (2) A.N. ZEIDEL, N.I. KALITEEVSKII, L.V. LIPIS e M.P. CHAIKA. AEC-
tr 5745 (1963).
- (3) S. MANDELSHTAM. Appl. Spectry, 11, 157 (1957).
- (4) S.L. MANDELSHTAM, N.N. SEMENOV e Z.M. TUROVTSEVA. J.Anal.Chem.
U.S.S.R. (English Translation) 11, 7 (1956).
- (5) L. PSZONIKI. NP-7803 (1959).
- (6) B.F. SCRIBNER e H.R. MULLIN. J.Res.Nat.Bur.Std. 37, 379 (1946).
- (7) A.L. DEPPE e A.R.LORDELLO. Publicação IEA nº 246 (1971).
- (8) C. FELDMAN. ORNL-TM-1590 (1966).
- (9) T. NAKAZIMA, M. TAKAHASHI e Y. URUNO. N.S.Abstract 15, 10881
(1961).
- (10) R. FRANKLIN e A.L. WILSON. SCS-R-149 (1953).
- (11) R.S. VOGEL. MCW-1471 (1962).
- (12) P. WALEWSKA e Z.WALEWSKA. N.S.Abstract 14, 21406 (1960).
- (13) R.K. DHUMWAD, M.N. DIXIT, G. KRISHNAMURTY, B.N. SCRINIVASAN
e B.R. VENGSARKAR. N.S.Abstract 18, 156 (1964).
- (14) J.C. COTTERILL. AERE-AM-94 (1963).
- (15) C.E. PEPPER e A.J. PARDI. N.S.Abstract 18, 164 (1964)
- (16) G. CECCARELLI. EUR-2647.f (1966).
- (17) A.E. WATSON e T.W. STEELE. N.S.Abstract 21, 23823 (1967).
- (18) C. CAPDEVILA. An.Real Soc. Espan. Fis. Quim. Serie B, 63, 155
(1967).
- (19) G.T. DAY, P.A.SERIN e K.HEYKOOOP. Anal.Chem. 40, 805 (1968).
- (20) O.O.GUIDO e C.B.AMAYA. N.S.Abstract 23, 11399 (1969).
- (21) M.NEVILLY, P.RANQUET, G.BAUDIN, R.PICHAT, A.HERES e A.SIMENAUER.
N.S.Abstract 24, 36149 (1970).

- (22) M. ROCA ADELL e C.C. PÉREZ. Junta de Energia Nuclear, Madrid.Q.a 0103/I-1 (1959).
- (23) C.C. PÉREZ. Junta de Energia Nuclear, Madrid ES-0103/I-7(1964).
- (24) C.C. PÉREZ. Junta de Energia Nuclear, Madrid ES-0103/I-3(1965).
- (25) J.R. NELMS e R.S. VOGEL. MCW-1492 (1965).
- (26) T. NAKAZIMA e H. FUKUSHIMA. N.S. Abstract 15, 10881 (1961).
- (27) Specifications Testing Manual. MCW-1507 (1966).
- (28) J.P. BUREALBACH e J. MARCH. ANL-5240.
- (29) J.R. NELMS e R.S. VOGEL. MCW-1493 (1965)
- (30) National Lead Company of Ohio, Analytical Laboratory Manual Nºs 2.1.5.3.3, 2.1.5.3.5, 2.1.5.3.4, 2.1.5.3.2, 2.1.5.3.1 .
- (31) G. CECCARELLI e G. ROSSI. EUR-4541 (1970).
- (32) A. MYKYTIUK, D.S. RUSSEL e S.S. BERMAN. Talanta 13, 175 (1966).
- (33) J.R. NELMS e R.S. VOGEL. Appl.Spectry.21, 242 (1967).
- (34) A.L. DEPPE. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. (1970).
- (35) I. SCHOENFELD. Israel A.E.C. Nº IA-925 (1964).
- (36) C.E. PEPPER. XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale , Ottawa, Canada (1967) e NLC0-999 (1967).
- (37) R. AVNI e A. BOUKOBZA. Spectrochim.Acta 24B, 515 (1969).
- (38) R.S. VOGEL, T.F. DUBOWSKI, J.R. NELMS e A.L. SHELLER. MCW-1498 e TID-4500.
- (39) N.S. WING. ISO-SA-13 (1966).
- (40) National Lead Company of Ohio. TID-7022.
- (41) M. ROCA. ES-0405/I-2.
- (42) A.V. NIKOLAEV, A.I. RYABININ e Yu.A. AFANAS'EV. Radiokhimiya 12, 326 (1970).
- (43) P. TENG. N.S.Abstract 20 , 29129 (1966).
- (44) M.G. ATWELL, C.E. PEPPER e G.L. STUNKENBROEKER. TID-7568.
- (45) P.A. SERIN e R. FRANKLIN. SCS-R-77.

- (46) H.G. SHORT e W.L. DUTTON. *Anal.Chem.* 20, 1073 (1948).
- (47) R.C. HIRT e N.H. NACHTRIEB. *Anal.Chem.* 20, 1077 (1948).
- (48) A.L. THOMPSON. MC-77.
- (49) T. NAKAZIMA, M. TAKAHASHI e H.KAWAGUCHI. *N.S.Abstract* 13, 16848 (1959).
- (50) J.I. HOFFMAN e K.D. FLISHER. NBS-A-126 (1942).
- (51) C.J. RODDEN. TID-10161.
- (52) National Bureau of Standards. A-1045 - Seção 2E.
- (53) AEC RESEARCH and Development Report. NLC0-601 (1955).
- (54) W. BARBIERI, C. SOPPA e L. LORENZINI. CNEN-135 (Serie Chimica) (1962).
- (55) R.J. GUEST. *N.S.Abstract* 15, 10837 (1961).
- (56) M.W. LERNER e L.PINTO. *Anal.Chem.* 31, 549 (1959).
- (57) WOOD e TURNER. *Analyst* 84, 725 (1959).
- (58) S. KALLMANN, H.K. OBERTIN e J.O. HIBBITS. *Anal.Chem.* 32, 1278 (1960).
- (59) Union Carbide Corporation, Analytical Procedures nº 2.622.09.01.
- (60) Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle. TID-7029 (1963)
- (61) F.T. BIRKS, G.J. WELDRICK e A.M. THOMAS. *Analyst* 89, 36 (1964).
- (62) A. KUMAR DAS, J. CHANDRA PAL e S. BANERJEE. *Anal.Chem.Acta* 47, 162 (1969).
- (63) E.E. KAMINSKI, *N.S.ABSTRACT* 25, 4137 (1971).
- (64) I.G. DRAGANIK, Z.D. DRAGANIK e Z.I. DIZDAR. *N.S.Abstract* 9, 884 (1955).
- (65) D. DOLAR e Z. DRAGANIK. *Bull.Inst.Nuclear Sci. "Boris Kidrich" (Belgrade)* 2, 77 (1953).
- (66) H.A. BRAIER. *N.S.Abstract* 13, 6378 (1959).
- (67) G.R. BLANK, B.L. TWITTY e W.H. DINGELDEIN. NLC0-940.
- (68) J.K. BRODY, J.P. FARIS e R.F. BUCHANAN. *Anal. Chem.* 30, 1909 (1958).

- (69) J.A. CARTER e J.A. DEAN. *Appl.Spectry.* 14, 50 (1960).
- (70) Chemical Services Department, IGO-AM/S-126.
- (71) R.A. EWING e A.E. BEARSE. BMI-270.
- (72) C. FELDMAN e J.Y. ELLENBURG. *Anal.Chem.* 30, 418 (1958).
- (73) B.D. JOSHI e B.M. PATEL. BARC-517 (1970).
- (74) D.L.G. SMITH e K.E.SMITH. *N.S.Abstract* 15, 1341 (1961).
- (75) J.S. FRITZ e D.C. KENNEDY. *Talanta* 17, 837 (1970).
- (76) A. ABRÃO. "Radiation and Isotope Technology in Latin American Development", proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting, San Juan, Puerto Rico (1969). *Relatório PRNC-135*, p.440. Publicação IEA nº 217 (1970).
- (77) Z. RADWAN, B. STRZYZEWSKA e J. MINCZEWSKI. *Appl.Spectry.* 17, 60 (1963) e 20, 236 (1966).
- (78) OSCAR BERGSTROM LOURENÇO. Tese de concurso à cadeira de "Química Analítica (1ª e 2ª partes)" da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (79) *Theory of Spectrochemical Excitation.* P.W.J.M. Boumans. Publicado por Hilger & Watts Ltd. (1966).
- (80) L.H. AHRENS e S.R. TAYLOR. *Spectrochemical Analysis*, Addison Wesley Publishing Company.
- (81) N.H. NACHTRIEB. *Principles and Practice of Spectrochemical Analysis*, Mc. Graw-Hill Book Company (1950).
- (82) M.L. SLAVIN. *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.* 10, 407 (1938).
- (83) *Tables of Spectral-line Intensities; National Bureau of Standards; W.F. MEGGERS, C.H. CORLLIS e B.F. SCRIBNER. Monograph 32, part I e part II.*
- (84) R.N. KNISELEY, V.A. FASSEL e C.S.LENTZ. *Spectrochim.Acta* 16, 863 (1960).
- (85) J.P. FARIS. *Appl. Spectroscopy* 12, 157 (1958).

