

**Maria José Aguirre Armelin**

**"APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS  
EM AMOSTRAS DE CASSITERITA"**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de "Mestre em Ciências"

**ORIENTADOR:**  
Prof. Dr. FAUSTO WALTER DE LIMA

**São Paulo  
1978**

**Maria José Aguirre Armelln**

**"APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS  
EM AMOSTRAS DE CASSITERITA"**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de "Mestre em Ciências"

ORIENTADOR:

Prof. Dr. FAUSTO WALTER DE LIMA



**São Paulo  
1978**

A G R A D E C I M E N T O S

*Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, orientador da Dissertação.*

*Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto  
de Energia Atômica.*

*Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco*

*Dra. Maria José Coutinho Nastasi*

*Célia da Silva Requejo, M.Sc.*

*Margarida Enoshita, Lizete Fernandes, Selma M. L. Guedes,  
Felicitas M. Wilkner, Elena Hamada e colegas da Radioquímica*

*Agradeço*

*pela orientação, sugestões,  
colaboração e estímulo.*

À Dra. Laura Tognoli Atalla um  
agradecimento especial, pelo  
constante interesse, estímulo  
e auxílio no decorrer desta  
dissertação.

Aos meus pais

e

irmãos

## SUMÁRIO

Desenvolve-se no presente trabalho um método analítico, usando a ativação por neutrons térmicos para a determinação de alguns elementos menores e ao nível de traços presentes em cassiterita (minério de estanho). A seguir este método é aplicado para a determinação desses elementos em amostras de cassiterita procedentes de diferentes regiões do Brasil.

É feito um apanhado das características mineralógicas da cassiterita e dos minerais mais comumente encontrados com ela. Apresenta-se quatro tipos principais de interferências que podem ocorrer na análise de elementos traços de amostra de cassiterita, quando se usa a análise por ativação.

O método desenvolvido envolve a análise sem separação química para a determinação de alguns elementos e a análise com separação química para a determinação de outros elementos. Descreve-se todas as etapas desses dois tipos de análise. Na análise com separação química, o elemento matriz (estanho) é separado depois da fusão do minério com  $\text{Na}_2\text{O}_2$  por destilação em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HBr}$ . No destilado são determinados o arsênio e antimônio e no resíduo da destilação são determinados alguns elementos lantanídeos e o urânio separados como um grupo pela precipitação do fluoreto de lantânio.

Discutem-se também a precisão, exatidão e sensibilidade do método.

## SUMMARY

This work consists in the development of an analytical method using activation by thermal neutrons for the determination of some minor elements and traces present in cassiterite (tin ore). This method was then applied to determine these elements in samples of cassiterite from different regions of Brazil.

An analysis was made of the mineralogic characteristic of cassiterite as well as of the minerals most commonly associated with it. Four main types of interference were found to occur in the analysis by activation of trace elements in samples of cassiterite.

The method involves the analysis without chemical separation for the determination of some elements and the analysis with chemical separation for the determination of other elements. The steps involved in both types of analysis are described. In the analysis with chemical separation the matrix element (tin) is separated by distillation in an  $H_2SO_4$ -HBr medium, after fusion of the ore with  $Na_2O_2$ . Arsine and antimony are determined in the distilled, whereas some lanthanide elements and uranium are determined in the distillation residue by separating them as a group by precipitation with lanthanum fluoride.

A discussion on the precision, accuracy and sensibility of the method is also included.

## I N D I C E

	página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II - ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DA CASSITERITA .....	10
II.1 Interferências do Primeiro tipo .....	13
II.2 Interferências do Segundo tipo .....	16
II.3 Interferências do Terceiro tipo .....	18
II.4 Interferências do Quarto tipo .....	18
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL .....	20
III.1 Parte Geral .....	22
III.1-1 Preparação de padrões, carregadores e traçadores .....	22
III.1-2 Preparação de "amostra artificial" .....	24
III.1-3 Reagentes e aparelhagem .....	25
III.1-4 Equipamentos de contagem .....	27
III.2 Análise Qualitativa .....	28
III.3 Análise Quantitativa sem separação química .....	30
III.3-1 Determinação do Manganês .....	31
III.3-2 Determinação simultânea de tântalo, tungstênio es- cândio e lantânio .....	33
III.4 Análise com separação química .....	35
III.4-1 Preparação das amostras para irradiação .....	35
III.4-2 Condições adotadas nas irradiações .....	36
III.5 Técnica Operacional .....	37
III.5-1 Tratamento dos padrões de fusão das amostras .....	37
III.5-2 Destilação dos brometos voláteis .....	38
III.5-3 Separação do grupo: arsênio, antimônio e estanho .....	39
III.5-4 Tratamento do resíduo da destilação .....	44

CAPÍTULO IV - RESULTADOS .. .. .	48
IV.1 <i>Análise do esquema analítico por meio de traçadores</i>	
IV.2 <i>Resultado das análises de cassiterita .. .. .</i>	51
IV.3 <i>Comparação dos resultados obtidos nas análises de latânio das Amostras letbeles métodos sem e com separação química .. .. .</i>	57
IV.4 <i>Resultados para os limites de determinação de cada elemento analisado .. .. .</i>	59
 CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .. .. .	 61
V.1 <i>Elementos analisados sem separação química .. .. .</i>	62
V.2 <i>Elementos analisados com separação química .. .. .</i>	65
V.3 <i>Conclusões gerais .. .. .</i>	71
 APÊNDICE I - <i>Características nucleares dos radioisótopos formados durante a irradiação do estanho, por noção (n, gama) .. .. .</i>	 75
APÊNDICE II - <i>Interferências de primeira ordem possíveis de ocorrer nos elementos analisados .. .. .</i>	76
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .. .. .	 77

## C A P Í T U L O I

### *I N T R O D U Ç Ã O*

O desenvolvimento de métodos analíticos para determinar a composição elementar de rochas é de grande importância para a geologia, tanto básica como aplicada.

Segundo Goldschmidt<sup>(1)</sup>, o conhecimento da composição dos minerais é a finalidade primária da geoquímica que, por meio desse conhecimento, procura descobrir as leis que controlam a distribuição individual de cada elemento.

No campo da geologia aplicada, a composição dos minérios deve ser conhecida para o aproveitamento e exploração das jazidas, sendo que os elementos presentes em baixas concentrações e até no nível de traços podem ter interesse tanto teórico como econômico. De acordo com Cobb<sup>(2)</sup>, os lantanídeos, por exemplo, são indicadores geoquímicos importantes porque as mínimas variações entre eles, podem ser indicativas da evolução dos vários tipos de rochas. Por outro lado, a concentração de um elemento como o urânio deve ser conhecida, pois mesmos teores baixos desse elemento podem representar uma possibilidade de aproveitamento econômico.

Esses dois aspectos fundamentais da importância do conhecimento da composição dos minerais contribuíram para o desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais aprimoradas, no sentido de fornecer resultados exatos e com boa precisão, em particular para elementos em concentrações muito baixas.

Diante do que foi exposto, tornam-se importantes os trabalhos analíticos que tenham aplicações à geologia, tanto do ponto de vista geo-químico, como no de melhor aproveitamento das jazidas.

Os minerais, de um modo geral, são materiais complexos e de composição muito variada, por isso cada tipo exige um estudo objetivo quanto às possibilidades analíticas, desde a dissolução da amostra até a organização de um esquema adequado à separação dos elementos, no caso desta separação ser necessária.

Entre os minerais, a cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), é um minério de grande importância comercial por ser a principal fonte de estanho.

A metade da reserva mundial de estanho<sup>(3)</sup> concentra-se na Indonésia (23,6%), China (14,7%) e Tailândia (11,8%), mas a reserva do Brasil (1% da reserva mundial) é significativa o que provocou, a partir de 1971, a substituição dos garimpos por uma lavra racional com maquinários apropriados e recentemente foram estabelecidas normas para sua exploração.

No Brasil, as principais ocorrências de cassiterita localizam-se na província estanífera de Rondônia, mas existem jazidas de menor porte em Goiás e Minas Gerais. A província estanífera de Rondônia é muito extensa, abrangendo, além de Rondônia, parte dos Estados de Mato Grosso, Amazonas e Acre. Nela, os depósitos se caracterizam por jazidas pequenas, disseminadas em diversas áreas da imensa região ao longo de pequenos rios e igarapês.

Dados fornecidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) <sup>(4)</sup> indicam que, a partir de 1965, o panorama brasileiro no setor de produção de minério de estanho modificou-se completamente, chegando ao ponto de considerar quase insignificantes as produções existentes em outros Estados, quando comparadas com as de Rondônia. Em vista da importância da cassiterita no panorama econômico nacional e da importância do conhecimento das impurezas em minérios para interpretações geoquímicas, desenvolve-se, no presente trabalho, um método analítico aplicando ativação com nêutrons para a análise de elementos menores e no nível de traços neste minério.

A análise por ativação é uma das técnicas mais usadas nas dosagens de elementos em baixas concentrações em amostras geológicas. Nos trabalhos encontrados na literatura, pode-se constatar que a análise por ativação foi usada para os mais diversos tipos de amostras, não só terrestres como também meteoríticas e lunares. Uma das principais razões da utilização dessa técnica para a análise desses materiais é sua alta sensibilidade, porque a maioria dos elementos pode ser determinada na faixa de partes por milhão (ppm) e muitos na faixa de partes por bilhão (ppb) com um fluxo de nêutrons da ordem de  $10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. <sup>(5)</sup>

Embora a análise por ativação tenha adquirido uma tendência a se tornar uma técnica puramente instrumental, depois da introdução dos detectores de estado sólido de germânio-lítio (Ge-Li) e o uso de computadores na interpretação dos espectros de raios gama, muitos casos só se resolvem com

a dissolução da amostra e separação química dos elementos, geralmente em grupos. Mesmo a separação em grupos em alguns casos, não é suficiente, como se pode ver pelo trabalho de Keays et al.<sup>(6)</sup> que analisaram rochas, meteoritos e materiais lunares. Estes autores, para analisar elementos presentes em concentração da ordem de frações de ppb, fizeram separações individuais para ser possível a identificação dos radioisótopos e a obtenção de valores quantitativos corretos.

A precisão e a exatidão são evidentemente fatores de grande importância na análise por ativação como em qualquer outro método analítico. Em numerosos casos, de acordo com De Soete et al.<sup>(5)</sup>, a análise por ativação foi usada como árbitro eventual para outros métodos instrumentais ou para efeito de padronização de técnicas aplicadas mais rotineiramente.

Embora a análise por ativação seja uma técnica aparentemente simples, deve-se ter em mente que ela é uma técnica instrumental. Desta forma, o pesquisador deve estar atento a todos os problemas que puderem surgir. Por exemplo ao se fazer uma irradiação num reator térmico, deve-se lembrar que, embora a maior parte do fluxo seja constituído de nêutrons com baixa energia, a variação da energia dos nêutrons pode ir até cerca de 20 MeV. Como consequência, a ativação não só ocorre com nêutrons térmicos, mas também com nêutrons epitérmicos e rápidos. Assim, várias reações podem ocorrer paralelamente, por simples captura de nêutrons. Deve-se considerar também que a intensidade do fluxo e o espectro de energia dos nêutrons variam de lugar para lugar no reator. Como consequência, o gradiente de fluxo pode não ser o mesmo

na amostra e padrão ou até variar na própria amostra, se esta tiver dimensões apreciáveis. Por isso, amostra e padrão devem ser irradiados simultaneamente e devem ser colocados um junto ao outro no mesmo recipiente. Se isso não for possível, deve-se usar monitores de fluxo e fazer as correções necessárias. Reações indesejáveis podem causar interferências e prejudicar os resultados. Essas interferências, causadas pelo consumo do próprio produto de reação, pela produção do isótopo de interesse por reações secundárias, etc, devem ser estudadas com muito cuidado para cada tipo de amostra, porque dependem da sua composição. As medidas da radiação emitida pela amostra irradiada também exigem cuidados, porque diversos fatores tais como: geometria de contagem não reprodutível entre amostra e padrão, absorção da radiação pela própria amostra, instabilidade da instrumentação, falta de linearidade na resposta do detector, etc, são responsáveis por erros analíticos sérios. Disso tudo pode-se concluir que a análise por ativação, apesar de ser uma técnica analítica simples, exige uma série de cuidados para a obtenção de resultados exatos e com boa precisão. Alguns desses fatores merecem destaque, principalmente quando se trabalha em análise de traços. Por essa razão, serão tratados num capítulo à parte, onde será feito um estudo das interferências na determinação de alguns elementos em cassiterita, pela análise por ativação.

Encontram-se poucos trabalhos analíticos, na literatura, sobre cassiterita. Há trabalhos russos<sup>(7-11)</sup> aos quais não se teve acesso, mas, pelos resumos, foi possível constatar que todos eles são dedicados ao aspecto geológico da formação das jazidas. A reserva estanífera da Rússia é razoável

(6.0%) da reserva mundial)<sup>(3)</sup> o que justifica o interesse demonstrado por esses trabalhos. A Indonésia, como país maior produtor de cassiterita, contribuiu com dois trabalhos<sup>(12,13)</sup> de cunho analítico e, em ambos, foi usada a técnica de ativação com nêutrons. No primeiro deles, o autor se propôs determinar instrumentalmente os lantanídeos, titânio, zircônio, nióbio, tântalo, tungstênio e metais do grupo da platina, mas, na realidade, só analisou lantânio e tungstênio. Bowen<sup>(12)</sup>, autor do trabalho, chamou a atenção para o fato de não ter encontrado na literatura nenhuma aplicação da análise por a tivação a minérios de estanho. Em trabalho posterior, Djojotubroto e Usman<sup>(13)</sup> analisaram vanádio, zircônio, háfnio e tântalo em cassiterita. O vanádio foi determinado pela atividade do  $^{52}\text{V}$  de 3.77 minutos de meia-vida sem separação química. A concentração mínima de vanádio foi de 50ppm com um desvio padrão de 10%. Os demais elementos foram analisados após separação química, mas o rendimento das separações adotadas era da ordem de 50 a 60%. Os autores acharam 20 a 50 ppm de tântalo e como o nióbio costuma estar presente em cassiteritas numa concentração 10 vezes maior, concluíram que a concentração de nióbio nas amostras deveria ser de 200 a 500 ppm.

O único trabalho encontrado na literatura que serviu como orientação para a análise de cassiterita foi o de Maenhaut et al.<sup>(14)</sup> que aplicou análise por ativação para determinar impurezas em estanho metálico. A cassiterita e o estanho, embora sejam constituídos predominantemente pelo mesmo elemento, apresentam um comportamento bem diferente ao ataque com ácidos. O estanho é facilmente dissolvido,

enquanto que a cassiterita é um material que exige uma fusão mais ou menos prolongada em cadinho de níquel ou ferro. A própria natureza do cadinho já representa uma certa dificuldade, porque se desgasta quando, terminada a fusão, se usa ácido diluído para remover totalmente a massa fundida. Com isso, a concentração de níquel ou de ferro na solução se torna alta e pode interferir no esquema da separação química.

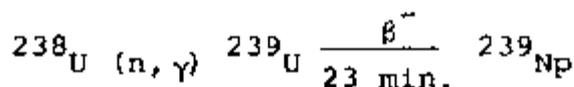
O ideal no caso de minerais de dissolução trabalhosa é a possibilidade de análises puramente instrumentais, isto é, irradiação da amostra e contagem num multianalisador acoplado a um detector de Ge-Li para observar o espectro de raios gama. A possibilidade de análise deste tipo está condicionada à composição qualitativa e quantitativa da amostra.

No caso da cassiterita, podia-se prever, pelas características nucleares do estanho (Apêndice I), que seria difícil a determinação de elementos que são dessem origem a radioisótopos de meia-vida curta, porque a atividade do  $^{125}\text{Sn}$  de 9.6 minutos seria predominante no espectro de raios gama. Com irradiações mais longas, embora o estanho seja um elemento com secção de choque relativamente baixa aos nêutrons, sabia-se que a presença dos radioisótopos de estanho prejudicaria a análise instrumental. Entretanto, alguns elementos tais como manganês, tungstênio, escândio, tântalo e algumas vezes lantânio puderam ser determinados sem separação química. Para a determinação dos demais elementos, além de fundir a amostra, tornava-se necessária a separação do estanho. Julgou-se conveniente para isso adotar a técnica usada por Maenhaut et al. <sup>(14)</sup> que consiste na destilação desse elemento como brometo. Nessa destilação, os brometos de arsênio

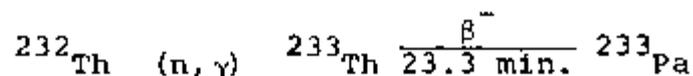
e antimônio acompanham o estanho. Uma vez separados esses três elementos, seria ainda necessária a separação individual de arsênio e antimônio por causa da presença do próprio estanho e por causa da dificuldade da determinação simultânea de arsênio e antimônio pelas atividades do  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ .

Esses dois radioisótopos são um exemplo de interferência por sobreposição de fotopicos em espectros de raios gama, porque o fotopico principal do  $^{76}\text{As}$  está em 559 keV de energia, enquanto o do  $^{122}\text{Sb}$  está em 564 keV. Maenhaut et al. <sup>(14)</sup> separaram esses radioisótopos, pela precipitação do arsênio como sulfeto em meio fortemente ácido e, no filtrado desse precipitado, o antimônio é reduzido a metal com ferro em pó. Como os resultados apresentados pelos autores foram ótimos quanto à reprodutibilidade e rendimento das separações, esse mesmo esquema foi adotado no presente trabalho.

Pretendia-se limitar a separação química ao que foi exposto, pois os demais elementos seriam analisados, como um grupo, no resíduo da destilação, conforme fez Maenhaut et al. <sup>(15)</sup>. Entretanto, a presença dominante de alguns radioisótopos, principalmente  $^{182}\text{Ta}$ , exigiu que fosse separado o grupo dos lantanídeos, cuja presença havia sido identificada, no espectro de raios gama do resíduo da destilação das quatro amostras, pelo fotopico de  $^{140}\text{La}$  em 1596 keV. Entre os métodos disponíveis para a separação dos lantanídeos <sup>(16)</sup>, julgou-se a precipitação dos fluoretos como sendo o mais adequado, em vista da presença de tântalo e possivelmente de  $^{239}\text{Np}$  formado pela reação:



Em meio fluorídico e na presença de agente redutor, o neptú-  
nio coprecipita quantitativamente com os fluoretos de lanta-  
nídios<sup>(17)</sup>. Por outro lado, o protoactínio formado a partir  
do tório, segundo a reação:



tende a permanecer na solução.

O esquema de separação exposto foi testado por meio  
de traçadores radioativos dos elementos em estudo e, uma vez  
comprovadas as melhores condições de rendimento e reprodu-  
tibilidade de resultados, foi aplicado às análises de cassite-  
rita.

C A P Í T U L O II*Estudo das Interferências em Análise  
por Ativação da Cassiterita*

Neste Capítulo apresentam-se algumas informações de caráter mineralógico sobre a cassiterita, dando especial atenção aos minerais que geralmente se associam a ela. Dessa maneira ter-se-ã condições para um estudo das interferências que podem ocorrer em análises por ativação, provocadas pela presença dos elementos existentes nesses minerais.

A cassiterita ocorre na natureza em dois tipos principais de depósitos<sup>(4)</sup>: a) depósitos primários localizados em pequenos veios de quartzo e pegmatitos disseminados em granitos e rochas relacionadas e b) depósitos secundários ou sedimentares (placers), os mais importantes economicamente, onde aparece juntamente com outros minerais densos e resistentes às intempéries.

A área mineralizada deve ser submetida a um processo de prospecção que permite verificar se a jazida é economicamente lavrável e, ao mesmo tempo, fornece elementos para a escolha do método de lavra e de beneficiamento adequados. Na última fase do beneficiamento obtêm-se um concentrado de cassiterita com um teor de dióxido de estanho elevado, girando em torno de 66%<sup>(4)</sup>.

A cassiterita pertence ao grupo mineral representado pelo rutilio e a fórmula genérica desse grupo é  $MO_2$ . A

estrutura desses minerais é cúbica de corpo centrado (tetragonal), com razão de coordenação do cátion para o anion de 6:3<sup>(18)</sup>. Assim, na cassiterita, os íons de estanho encontram-se circundados octaedricamente pelos íons de oxigênio e cada íon de oxigênio está ligado a três íons de estanho coplanares situados nos vértices de um triângulo equilátero<sup>(19)</sup>.

A cassiterita nunca é extraída como óxido de estanho puro. A ocorrência de impurezas é devida em parte, à possibilidade da substituição do estanho por elementos que podem ocupar idêntico lugar na estrutura cristalina do mineral. A possibilidade dessa substituição está ligada às exigências da estrutura cristalina, isto é, a troca de um íon por outro deve manter não só o equilíbrio das cargas como também conservar a coordenação. Por isso a substituição atômica (diadoquia) só é possível entre íons de carga e tamanho semelhantes. G. Eberhard e outros<sup>(1)</sup> notaram, por exemplo, que o escândio se encontra em quantidades-apreciáveis na cassiterita. Este fato pode ser explicado se compararmos o raio iônico dos íons de escândio (0,83A) com o raio iônico dos íons de estanho (0,74A). Como esses raios são semelhantes, existe a possibilidade de substituição isomorfa entre escândio e estanho nos respectivos compostos.

A diadoquia é favorecida pelo aumento de temperatura, porque a estrutura do cristal se expande e os íons se movem mais livremente.

Além das impurezas introduzidas por substituição de átomos de estanho na rede cristalina, deve-se considerar que a cassiterita está sempre acompanhada de outros minerais<sup>(4)</sup>.

Entre estes, destacam-se a ilmenita ( $\text{Fe}_3\text{TiO}_3$ ), a tantalita ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ ), a columbita ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a wolframita ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ ), o rutilio ( $\text{TiO}_2$ ), o zircão ( $\text{Zr SiO}_4$ ) e a monazita ( $(\text{Ce},\text{La},\text{Y},\text{Th})-\text{PO}_4$ ). Estes minerais são pouco prejudiciais à metalurgia do estanho. Já os minerais sulfurados, antimoniados e arseniados que também podem estar presentes constituem impurezas bastante nocivas.

O conhecimento dessas peculiaridades da cassiterita serve como orientação na organização de um esquema analítico, porque permite prever quais as impurezas que poderão ser encontradas nas amostras. A previsão dessas impurezas, por sua vez, permite fazer uma apreciação sobre as interferências que podem ocorrer, quando se aplica a técnica da análise por ativação.

Quando se irradia um material num fluxo de nêutrons, ocorrem reações nucleares que dependem da composição do material irradiado e do espectro de energias dos nêutrons incidentes. Essas reações nucleares, quando o material é irradiado para análise por ativação, devem ser examinadas com cuidado para evitar erros analíticos decorrentes de possíveis interferências. Num trabalho de análise de traços, destacam-se quatro tipos principais de interferências:

- (1) Interferências obtidas quando um mesmo radioisótopo se forma por reações nucleares diferentes (interferências de primeira ordem).
- (2) Interferências resultantes da formação de radioisótopos com secção de choque muito alta e que por sua vez dão origem a outros radioisótopos.

por reação  $(n,\gamma)$ . Esta segunda reação nuclear pode ser extremamente importante, quando ela ocorre num radioisótopo formado pelo decaimento beta do primeiro que se formou, se este tiver meia vida curta.

- (3) Interferências devidas a atividades muito altas de alguns radioisótopos formados. Estas atividades se sobrepõem a outras menos intensas, impedindo que a presença destas possa ser reconhecida.
- (4) Interferências entre radioisótopos que emitem raios gama de energias muito próximas.

## II.1 - INTERFERÊNCIAS DO PRIMEIRO TIPO

As interferências de primeira ordem resultam de reações  $(n,p)$  e  $(n,\alpha)$  induzidas por nêutrons epitérmicos e rápidos em elementos que têm números atômicos uma ou duas unidades, respectivamente, superiores ao número atômico do elemento que se quer analisar. Resultam também do decaimento por emissão de pósitron ou captura de elétrons de radioisótopos que são produzidos durante a irradiação e que possuem número atômico uma unidade maior ou menor, respectivamente, ao número atômico do elemento de interesse. São também interferências de primeira ordem os radioisótopos formados por fissão de elementos pesados.

O Apêndice II mostra as interferências de primeira

ordens possíveis de ocorrer nas análises de cassiterita.

A importância dessas reações interferentes cresce com o aumento da massa do alvo que lhes dá origem. Isto significa que, de um modo geral, as interferências podem ser significativas apenas quando os elementos alvos são constituintes maiores na amostra. Para se ter uma idéia da extensão dessas reações nestes casos, pode-se citar o trabalho de Kemp e Smales<sup>(20)</sup> no qual os autores verificaram que pela irradiação de titânio "espectroscopicamente puro", por 36 horas num fluxo de  $10^{12}$  nêutrons  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ , a atividade de  $^{46}\text{Sc}$  formada por reação (n,p) corresponde a 1.6ppm de escândio no titânio.

Observando o Apêndice II, vê-se, por exemplo, que no caso do escândio e arsênio podem ser formados outros radioisótopos além daquele de interesse analítico. Esses outros isótopos radioativos formados podem interferir na análise em duas situações diferentes:

- a) Quando se faz a separação química do elemento, por exemplo, na determinação de traços de escândio<sup>(20)</sup>. Um analista que desconheça a existência das reações nucleares que dão origem a outros radioisótopos do escândio pode fazer a determinação deste elemento a partir de uma contagem integral da atividade isolada. No caso do escândio, como todos os radioisótopos  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$ ,  $^{48}\text{Sc}$  emitem tanto partículas beta como raios gama, se a atividade final for obtida por contagem total beta ou gama, naturalmente o resultado poderá ser afetado de um erro devido à atividade

adicional dos outros radioisótopos de escândio também presentes.

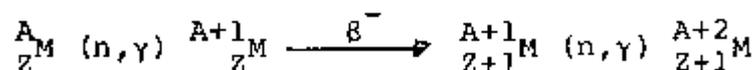
- b) Mesmo usando um analisador multicanal, nem sempre se podem resolver problemas desse tipo. Embora não seja um caso diretamente ligado à cassiterita, pode-se citar, por exemplo, a interferência que ocorre ao se determinar traços de arsênio em matriz de germânio<sup>(21)</sup>. O germânio ao ser irradiado com nêutrons térmicos pode formar, por reação  $(n,\gamma)$ , quantidade apreciável de  $^{77}\text{As}$  que decai com uma meia vida de 38.8 horas. Este radioisótopo de arsênio irá acompanhar, na separação química, o  $^{76}\text{As}$  produzido por irradiação do arsênio presente como impureza do germânio no nível de partes por bilhão ou mesmo partes por milhão. Sendo assim, a determinação do arsênio pela atividade do  $^{76}\text{As}$  ficará prejudicada pela atividade preponderante do  $^{77}\text{As}$ .

Resta salientar novamente que também essas reações são se tornam importantes, quando o elemento alvo é um dos constituintes principais da amostra, porque a secção de choque para reações com nêutrons epitérmicos e rápidos, é geralmente muito menor que a secção de choque para reações com nêutrons térmicos. Da mesma forma, os efeitos da fissão do  $^{235}\text{U}$  por nêutrons são necessitam ser considerados quando a amostra contiver quantidade apreciável de urânio<sup>(22)</sup>. É sempre conveniente irradiar, simultaneamente com a amostra,

um padrão de urânio e comparar as atividades dos radioisótopos de interesse na amostra com as atividades desses mesmos radioisótopos produzidos por fissão. A interferência dos produtos de fissão depende não só do teor de urânio presente, mas também da concentração das impurezas cuja determinação pode ser prejudicada.

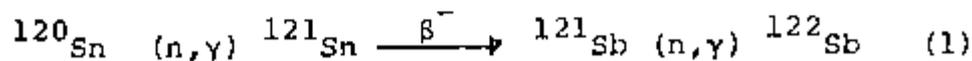
## II.2 - INTERFERÊNCIAS DO SEGUNDO TIPO

Essas interferências são devidas a reações do tipo:



Essas reações podem ser interferentes na análise por ativação com nêutrons térmicos, se o elemento  ${}^{A+1}_{Z+1} M$  deve ser determinado pela atividade do radioisótopo  ${}^{A+1}_{Z+1} M$  em

presença de grande quantidade do elemento  ${}_Z M$ . Assim, esse tipo de interferência deve ser levado em conta na determinação do antimônio em amostras de cassiterita, uma vez que o elemento matriz é o estanho e, a partir do estanho, são possíveis as reações:



Em determinações de antimônio, principalmente quando estiver em baixa concentração, usa-se de preferência a atividade do  $^{122}\text{Sb}$ , por ser bem maior que a do  $^{124}\text{Sb}$ . O erro induzido na reação (1) pode ser corrigido por irradiação de quantidade conhecida de estanho para determinar qual a contribuição na formação de antimônio, ou então pode ser corrigido por cálculos, levando em conta as constantes nucleares envolvidas nas reações. Uma correção a partir de uma irradiação de estanho exige que este elemento seja completamente isento de antimônio, o que é muito difícil. Uma correção por cálculos exige, por outro lado, que as constantes nucleares envolvidas sejam conhecidas com precisão, o que nem sempre é possível. Por esses fatos, resolveu-se usar, no presente trabalho, para a correção dos resultados do antimônio, os valores obtidos por Op de Beeck<sup>(23)</sup> para a reação de segunda ordem de formação de  $^{122}\text{Sb}$ . Isso foi possível, porque as condições de irradiação usadas por Op de Beeck são semelhantes às usadas neste trabalho, quanto à relação entre fluxo térmico e epitérmico que é da ordem de  $100^{(23)}$ . A concentração aparente de antimônio no estanho, formada após 8 horas de irradiação com um fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> é de 0.430ppb segundo o autor citado. Assumindo-se que a cassiterita seja óxido de estanho puro, a porcentagem de estanho é de 78,8% e, a concentração aparente de antimônio seria então de cerca de 0.20ppb, fazendo-se também a correção para o fluxo total de nêutrons usado neste trabalho, que era  $2.9 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

### II.3 - INTERFERÊNCIAS DO TERCEIRO TIPO

Este tipo de interferência é muito comum e, quando as atividades dominantes possuem meia vida relativamente longa, não é possível fazer uma análise puramente instrumental.

No caso das amostras de cassiterita podem ser interferentes desse tipo as atividades dos radioisótopos do próprio estanho e também do  $^{182}\text{Ta}$ , do  $^{46}\text{Sc}$ , do  $^{59}\text{Fe}$  e do  $^{95}\text{Zr}$  porque, como vimos, o tântalo, o escândio, o ferro e o zircônio são impurezas que geralmente acompanham este minério. O ferro e o zircônio são elementos com secção de choque baixa e, por isso, a não ser que estejam presentes em concentrações superiores a décimos de por cento, não devem constituir problema sério. O próprio estanho, elemento predominante na cassiterita, apresenta uma secção de choque baixa aos nêutrons, mas, em virtude de sua concentração alta, pode interferir em análises de traços.

### II.4 - INTERFERÊNCIAS DO QUARTO TIPO

Um exemplo clássico deste tipo de interferência é a que se encontra em amostras que contêm arsênio e antimônio. Arsênio e antimônio são elementos presentes em estanho em maior ou menor concentração e, como foi visto, os minerais antimonizados e arsenizados prejudicam a metalurgia do estanho. Por esse motivo, decidiu-se analisar a concentração desses dois elementos nas amostras. O problema da determinação de arsênio em presença de antimônio já foi bastante discutido em

outros trabalhos<sup>(24,25)</sup>, porque o  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  formados na irradiação emitem raios gama com energias muito próximas (559 e 564 keV, respectivamente). Mesmo detectores de Ge-Li com resolução de cerca de 3 keV para o pico do cobalto de 1332 keV não são suficientes para dar uma boa separação dos dois foto-picos. No caso de análises desses dois elementos é quase sempre necessária a separação química.

C A P Í T U L O III

## PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de cassiterita utilizadas neste trabalho são amostras já beneficiadas e foram identificadas da seguinte maneira:

Amostra I: coletada no município de Massangana, no Território de Rondônia

Amostra II: coletada no município de Aripuanã, no Estado de Mato Grosso, fronteira com o Território de Rondônia

Amostra III: coletada no município de São João Del Rei (pertencente à Província Pegmatítica de São João Del Rei), no Estado de Minas Gerais

Amostra IV: coletada no município de Barras de Salinas (pertencente à Província de Araguaia), no Estado de Minas Gerais.

As amostras I, III e IV foram cedidas pelo Dr. Rui Ribeiro Franco, na forma de fragmentos que variavam de 1 a 15 milímetros e a amostra II foi fornecida pela Mineração de Aripuanã em pedaços de aproximadamente 2 milímetros.

As amostras I e II tinham incrustações de pequenos grãos brancos (quartzo), que foram removidos manualmente.

A descontaminação da superfície do minério foi

obtida após várias lavagens com ácido clorídrico 4N. Em seguida procedeu-se à fragmentação em partículas menores que foram posteriormente submetidas a uma moagem manual em almofariz de agata, até uma granulometria superior a 230 mesh. Tal granulometria é justificada pela difícil dissolução da cassiterita, embora partículas finamente divididas estejam sujeitas a uma maior contaminação<sup>(8)</sup>.

As amostras foram passadas por peneiras de cobre que, no caso, não constitui uma fonte de contaminação, uma vez que este elemento não foi determinado no presente trabalho. No mais, por se tratar de análise de traços, evitou-se ao máximo o contato do minério com peças metálicas e outros materiais que pudessem introduzir elementos indesejáveis nas amostras, antes da irradiação. Procurou-se também manuseá-las pelo menor tempo possível. Uma vez terminada a etapa de moagem, guardaram-se os minérios em recipientes de vidro bem fechados (frascos de estocagem).

As massas de minério com granulometria superior a 230 mesh que constituíram as amostras foram as seguintes: Amostra I - 95 gramas, Amostra II - 30 gramas, Amostra III - 58 gramas, Amostra IV - 14 gramas.

Este capítulo será subdividido em Parte Geral, Análise Qualilativa, Análise sem separação química, Análise com separação química e Técnica Operacional.

### III.1 - PARTE GERAL

#### III.1.1 - Preparação de Padrões, Carregadores e Traçadores

A obtenção de padrões para a análise de traços envolve cuidados especiais. É necessário, por exemplo, que os padrões sejam preparados de tal forma que a massa de cada elemento neles contida seja da mesma ordem de grandeza daquela existente nas amostras. A obtenção dessas massas, uma vez que os elementos presentes nas amostras estão ao nível de traços, só é possível tomando alíquotas de soluções diluídas e de concentração conhecida. Por esse motivo costuma-se, no caso da análise por ativação, preparar soluções de concentrações adequadas e transferir por meio de micropipetas um pequeno volume dessas soluções para um suporte conveniente. O procedimento usado no presente trabalho foi a pipetagem de alguns microlitros de solução sobre papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente  $1,0 \text{ cm}^2$  de área, secando a seguir sob lâmpada de raios infravermelhos. Os padrões assim preparados eram colocados em envelopes de polietileno, livres de contaminação.

Por se tratar de análise de traços, utilizavam-se carregadores para as espécies ativas de interesse, a fim de não correr o risco de perdas durante o processo de separação química.

As soluções dos padrões e dos carregadores correspondentes aos elementos da amostra foram preparadas a partir dos elementos ou dos óxidos dissolvidos com algumas gotas de

reagentes apropriados, todos de grau analítico, como mencionado na Tabela III.1. A diluição a um determinado volume foi feita com água desionizada ou com soluções convenientes.

TABELA III.1

*Soluções de padrões e de carregadores dos elementos analisados*

Elemento	Forma da substância	Dissolução com	Solução Padrão $\mu\text{g/ml}$	Solução de Carregador $\text{mg/ml}$
As	$\text{As}_2\text{O}_3$	NaOH sol.aq.40%	0,02	10
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Água Régia	0,10	10
La	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ dil.	*17,20-172,00	10
Ce	$\text{CeO}_2$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	45,20	
Yb	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ dil.	*4,16-41,64	
Sm	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ conc.	* 3,15-35,10	
U	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{HNO}_3$ conc.	0,4	
Th	$\text{ThO}_2$	$\text{HNO}_3$ conc.	20,64	
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	HF conc.	10130,00	10
W	$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ desion.	*100,54-1005,40	
Sc	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ conc.	228,00	
Mn	$\text{MnO}_2$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	*100,00-500,00	

(\*) Casos em que foi preciso preparar mais de uma solução padrão, porque houve grande variação na concentração do elemento nas amostras.

Os traçadores radicativos foram usados para o cálculo do rendimento das separações químicas, conforme será descrito no Capítulo IV. As soluções dos traçadores radioativos dos elementos foram preparadas, conforme a Tabela III.2.

TABELA III-2

*Soluções de traçadores utilizados*

Radioisótopos	Substância irradiada	Dissolução com	Solução de traçadores $\mu\text{g/ml}$
$^{76}\text{As}$	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{NaOH}$ sol. aq. 40%	200
122-124 $_{\text{Sb}}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Água Régia	200
$^{239}\text{Np}$	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{HNO}_3$ conc.	500 (U)
$^{232}\text{Pa}$	$\text{ThO}_2$	$\text{HNO}_3$ conc.	500 (Th)
152-154 $_{\text{Eu}}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ conc.	50

III.1.2 - *Preparação de "amostra artificial"*

Um experimento com amostra artificial foi programado para verificar a exatidão do método de separação química, porque os resultados das análises de cassiterita devem ser corrigidos com base nos valores de rendimento do processo, obtidos por meio de traçadores radioativos, conforme se verá a diante.

A preparação da amostra artificial fez-se colocando volumes definidos das soluções padrões dos elementos a serem analisados com separação química, sobre papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente  $1,2 \text{ cm}^2$  de área e secando, a seguir, sob lâmpada de raios infravermelhos.

### III.1.3 - Reagentes e Aparelhagem

Além dos reagentes mencionados no item III.1.1 foram usados os seguintes reagentes, todos de grau analítico:

Carbonato de sódio anidro  
Peróxido de sódio  
Cloridrato de hidroxilamina  
Tioacetamida  
Ferro em pó.

A aparelhagem usada foi aquela comum em laboratórios analíticos. Foi usado também um aparelho de destilação, esquematizado na Figura III.1. Este aparelho é semelhante ao usado por Maenhaut et al.<sup>(14)</sup> em análises de estanho metálico por análise por ativação.

O aparelho é de vidro (Pyrex), as conexões entre frascos são feitas por meio de juntas esmerilhadas e a torneira é de teflon. As capacidades dos vários frascos que compõem o aparelho de destilação estão indicadas abaixo da figura.

O funil A era usado para conter o volume necessário de ácido bromídrico. A transferência deste ácido para o

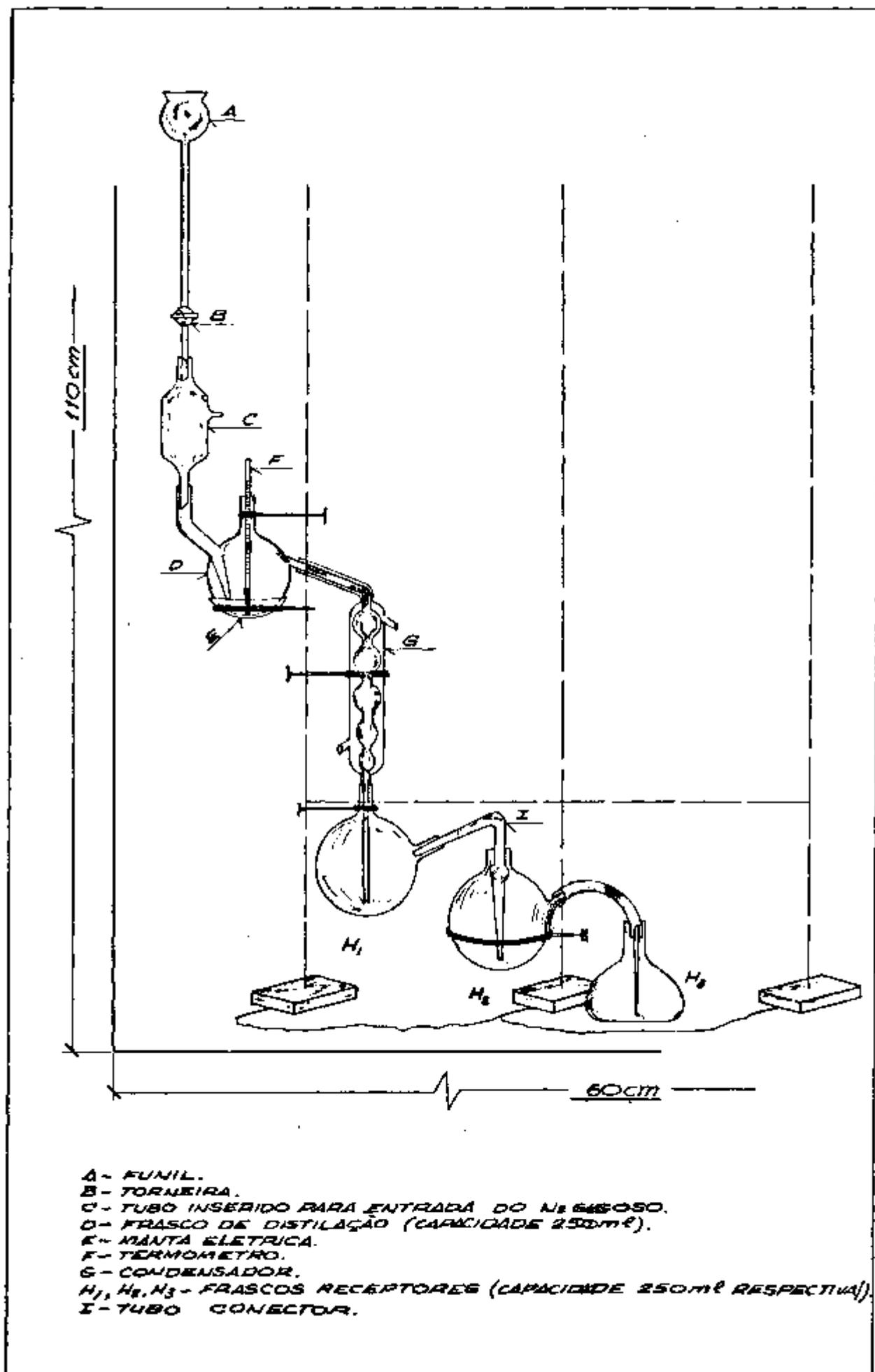


Figura III.I - Esquema do aparelho de destilação utilizado.

frasco D era controlada pela torneira B.

O tubo C era utilizado como meio de entrada de nitrogênio gasoso no aparelho. A finalidade do nitrogênio era arrastar os vapores formados no frasco D para o condensador.

O frasco D, frasco de destilação, possui um tubo de vidro com abertura somente na parte superior onde se inseria um termômetro F para controlar a temperatura do processo. O aquecimento deste frasco era feito por manta elétrica E.

Os frascos H1 e H2 são frascos receptores, conectados um ao outro pelo tubo de conexão I que vai próximo ao fundo do frasco H2 para evitar perda do material nas análises. Por questão de segurança, uma vez que se trabalhava com material radioativo, era conectado um terceiro frasco receptor H3 que tinha por finalidade coletar qualquer material que não fosse retido no frasco H2.

#### III.1.4 - *Equipamentos de Contagem*

Diferentes equipamentos de detecção da radiação foram utilizados, dependendo da complexidade do espectro de raios gama a ser examinado.

Para a medida da atividade de manganês, utilizou-se um espectrômetro de raios gama de 400 canais, TMC, Modelo 406-2 acoplado a um cristal de cintilação NaI(Tl) (Harshaw) tipo poço de 7,5 x 7,5 centímetros. O aparelho foi calibrado de modo a abranger o intervalo de energias de raios gama

de 0 a 2 MeV. Nos demais casos, foi utilizado um espectrômetro de raios gama da Hewlett-Packard ou um espectrômetro de raios gama da Nuclear Chicago, ambos de 4096 canais, acoplados a um detector de Ge-Li (Ortec), modelo 8001-0521 ou modelo 8001-1022V e modelo 8001-0424, respectivamente. A calibração do analisador, no primeiro caso, abrangeu energias de 0 até cerca de 2000 keV e, no segundo caso, abrangeu energias de 0 até cerca de 4100 keV.

No caso de análise de lantanídeos e principalmente em análises qualitativas, utilizou-se o detector de Ge-Li com um minicomputador acoplado ao analisador multicanal "Hewlett-Packard". Esse minicomputador usou o programa "FALLA" em linguagem "Basic", desenvolvido na Coordenadoria de Radioquímica, por Lima e Atalla<sup>(26)</sup>. O programa fornece como saída: o número de cada canal onde se encontra um pico e a energia correspondente; calcula também a área dos picos e o desvio padrão de cada área. No cálculo da área já está incluída a correção para o tempo morto, feita por meio de um pulsador ligado ao sistema.

### III.2 - ANÁLISE QUALITATIVA

Para estabelecer quais elementos deveriam ser analisados na cassiterita, irradiaram-se amostras de aproximadamente 100 miligramas de minério de cada procedência. Os tempos de irradiação variaram desde segundos até 8 horas. Nas irradiações de segundos não foi possível constatar a presença de elementos em traços, devido à alta atividade do

$^{125}\text{Sn}$  ( $T_{1/2} = 9.7$  min.). Em irradiações de 30 minutos observou-se, após o decaimento da atividade dos radioisótopos de meia vida curta do estanho, a presença de manganês, tântalo, tungstênio, escândio e lantânio. A presença de lantânio foi uma indicação da existência dos outros elementos do grupo dos lantanídeos. Um tempo de irradiação maior (8 horas) para a análise qualitativa não trouxe nenhuma informação adicional, por causa da atividade dos radioisótopos de meia vida longa do estanho e também pela atividade do  $^{182}\text{Ta}$  cujo espectro de raios gama é muito complexo. Nas separações analíticas posteriormente adotadas, procurou-se examinar os espectros de raios gama dos grupos de elementos separados para ver se era possível identificar outras impurezas. Com isso, constatou-se a presença de  $^{239}\text{Np}$  e  $^{233}\text{Pa}$  indicando a existência de urânio e tório nas amostras.

Os espectros de raios gama, no caso das análises qualitativas, foram obtidos por contagens das amostras irradiadas, em multicanal acoplado a um detector de Ge-Li em linha com um minicomputador. O programa "FALA", utilizado na análise do espectro de raios gama, fornece, entre outras informações, a energia dos fotopicos com boa precisão. A identificação dos radioisótopos foi feita comparando-se as energias dos fotopicos do espectro de raios gama das amostras com as energias e radioisótopos correspondentes, listados no catálogo de espectros de raios gama de Zaddach<sup>(27)</sup>, do Centro Nuclear de Jülich. A presença de alguns radioisótopos foi confirmada pelo seu fotopico mais intenso e alguns secundários. No caso de radioisótopos com somente um fotopico no espectro de raios gama ou quando se suspeitou de alguma

contaminação no pico que se pretendia usar para a análise quantitativa, fez-se o acompanhamento da meia vida.

### III.3 - ANÁLISE QUANTITATIVA SEM SEPARAÇÃO QUÍMICA

A análise sem separação química permitiu determinar os seguintes elementos: manganês, tântalo, tungstênio, escândio e lantânio. O método consiste em irradiar amostras juntamente com padrões e comparar as atividades dos fotopicos característicos dos radioisótopos formados depois de um tempo de resfriamento conveniente. As amostras eram irradiadas em envelopes de polietileno de cerca de 10 x 12 milímetros, previamente limpos e livres de qualquer contaminação. Isso permitia irradiar e contar cada amostra no próprio envelope sem fazer transferência do pó radioativo. As irradiações eram feitas em tubos de poliestireno com cerca de 10 centímetros de comprimento e 2,5 centímetros de diâmetro, sob um fluxo de nêutrons de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

A análise instrumental é de execução simples, mas sua aplicação é limitada, porque a sensibilidade do método é bem menor quando aplicada a amostras complexas. No presente trabalho, a análise instrumental tornou-se muito útil, principalmente na determinação do tântalo que apresenta dificuldades, quando se trabalha com soluções aquosas.

### III.3.1 - *Determinação de Manganês*

Amostras constituídas de 30 a 50 miligramas de minério eram irradiadas durante um minuto, acompanhadas de um padrão de 5 ou 25 microgramas de manganês, dependendo da concentração desse minério na amostra. Após 3 a 7 horas, tempo necessário para o decaimento do  $^{125}\text{Sn}$ ,  $^{113}\text{Sn}$  e  $^{123}\text{Sn}$ , respectivamente com meia vida de 9,7 minutos, 27 minutos e 41 minutos, as amostras e padrões eram contadas num multianalisador acoplado a um detector de NaI(Tl). O manganês era determinação pela área do fotopico de 845 keV no espectro de radiações gama obtido.

O espectro de raios gama emitido pelas amostras foi previamente examinado no detector de Ge-Li para verificar se havia possibilidade de interferência de fotopicos com energia próxima de 845 keV. A Figura III.2, mostra uma faixa do espectro de raios gama obtido para a Amostra I no detector de Ge-Li e a mesma faixa do espectro obtido no cintilador de NaI (Tl). Uma vez que se verificou não haver interferências de outros fotopicos no referido intervalo, isto é, 740 a 960 keV, as contagens foram feitas com o detector de NaI(Tl).

Além disso, fez-se o acompanhamento da meia vida do fotopico em 845 keV do  $^{56}\text{Mn}$ , obtendo-se para as quatro amostras valores concordantes com a meia vida teórica (2.58 horas).

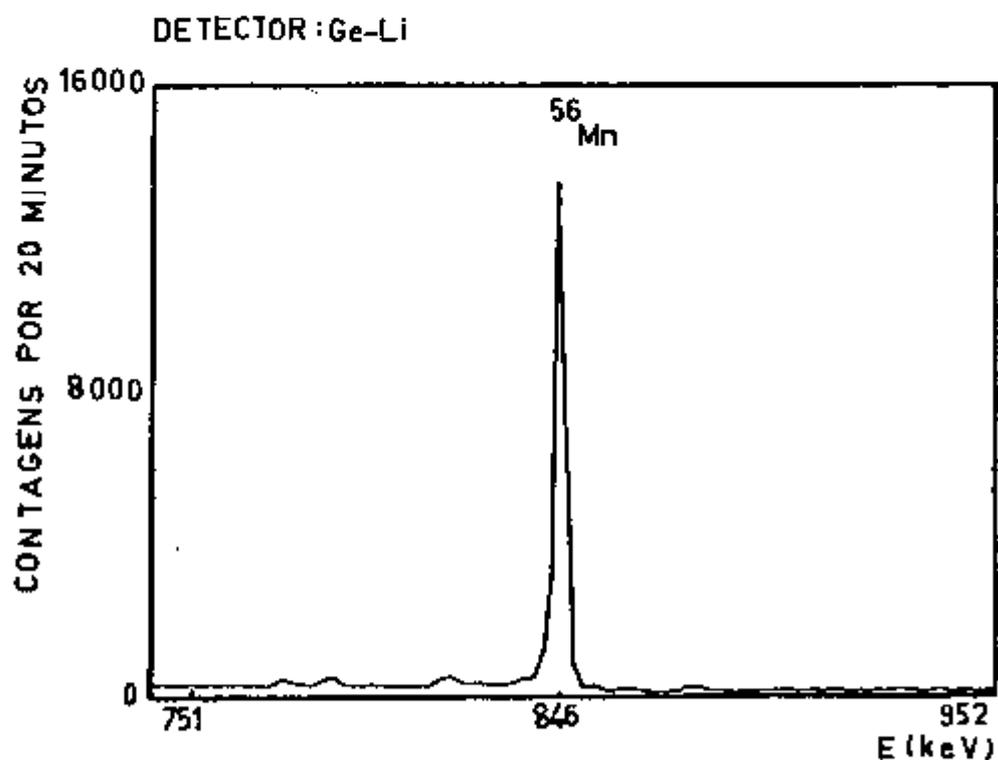
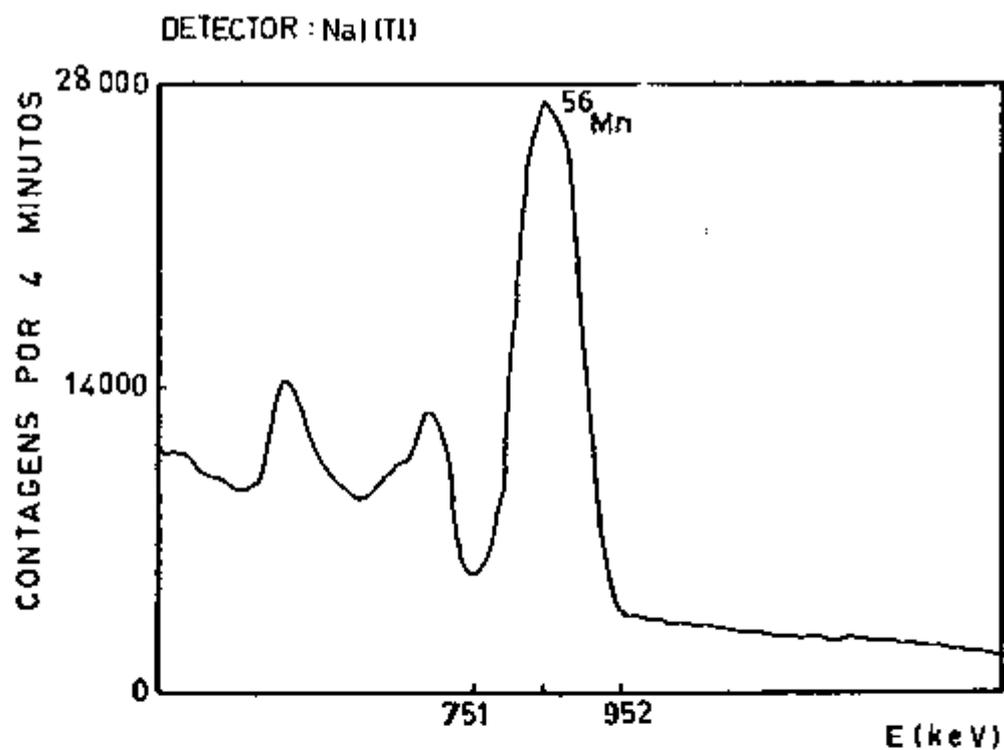


Figura III.2 - Comparação dos espectros de raios gama (751 a 952 keV) obtido pela contagem da Amostra I, no cintilador de NaI (TI) e detetor de Ge-Li.

### III.3.2 - Determinação simultânea de tântalo, tungstênio, escândio e lantânio

Esses quatro elementos foram determinados simultaneamente, por irradiação de amostras de 50 a 70 miligramas, durante 30 minutos com padrões de 500,0 microgramas de tântalo, 5,0 a 500,0 microgramas de tungstênio, 100,0 microgramas de escândio e 10,0 microgramas de lantânio. As massas variáveis de padrão de tungstênio foram necessárias, porque o teor de tungstênio diferiu muito de uma amostra para outra.

A análise do lantânio pelo método instrumental só foi possível para as Amostras I e II que apresentaram uma concentração de lantânio bem maior que as outras duas.

As amostras e os padrões eram contados em detector Ge-Li após aproximadamente 20 horas de resfriamento. O tempo de contagem era de 50 ou 100 minutos, dependendo da concentração dos elementos na amostra.

Na Figura III.3, apresenta-se o espectro obtido para a Amostra IV, quando ativada nas mesmas condições da análise.

Verifica-se nesse espectro a predominância de picos do  $^{182}\text{Ta}$  de meia vida de 115,0 dias e do  $^{187}\text{W}$  de meia vida de 24,0 horas. Verifica-se também a presença acentuada de picos do  $^{46}\text{Sc}$  de meia vida de 84,0 dias, do  $^{56}\text{Mn}$  de meia vida de 2,56 horas e do  $^{24}\text{Na}$  de meia vida de 15,0 horas. O fato desses elementos apresentarem uma secção de choque favorável à ativação por nêutrons e dos radioisótopos formados possuírem um espectro de radiação gama complexo faz com que seja

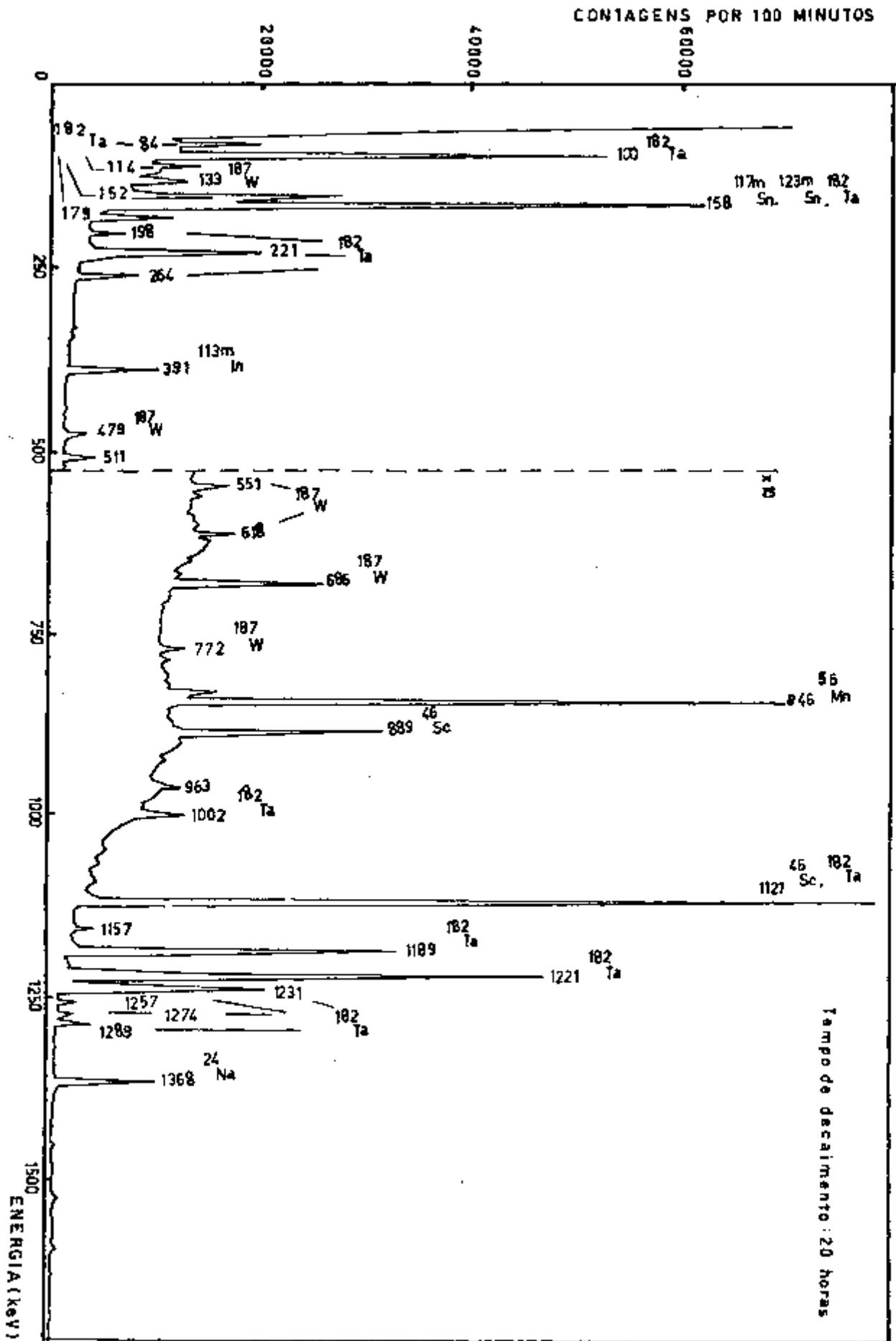


Figura III.3 - Análise sem separação química - Espectro de raios gama da Amostra IV.

aumentada a atividade de fundo, nas amostras de cassiterita. Em consequência, outros elementos que não possuem essas propriedades ou que se encontravam em concentrações menores eram mascarados. Este é um caso típico de "Interferência de Terceiro Tipo" que ocorreu nas análises.

A determinação destes quatro elementos era feita pela área dos picos de 1189, 889, 686 e 1596 keV, respectivamente para os radioisótopos  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{187}\text{W}$  e  $^{140}\text{La}$ . Os picos escolhidos para a determinação destes elementos não são os mais intensos e sim os mais livres de interferentes.

#### III.4 - ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

O método que se adotou para a separação do estanho (elemento matriz), arsênio e antimônio é uma adaptação do trabalho desenvolvido por Maenhaut et al <sup>(14)</sup> para análises de estanho metálico. Este método consiste em separar os elementos voláteis em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{HBr}$ , usando a técnica da destilação.

No resíduo da destilação ficam os elementos não voláteis neste meio, entre os quais: lantanídeos, urânio, tório, tântalo, tungstênio, etc.

##### III.4.1 - Preparação das amostras para irradiação

Para as irradiações empregavam-se cerca de 100 miligramas de amostra, juntamente com padrões dos elementos a

serem analisados, preparados conforme descrição feita no Item III.1.1.

As amostras eram irradiadas em papel de alumínio de uso doméstico e, depois da irradiação, o minério era transferido para o cadinho onde era feita a fusão da amostra.

Geralmente eram acondicionados no mesmo dispositivo de irradiação (tubos de alumínio) duas amostras e os padrões dos elementos a serem analisados. As amostras juntamente com padrões eram envolvidos em papel de alumínio para manterem-se na mesma posição durante a irradiação e tornar pequeno o volume do conjunto. É necessário adotar essa técnica para poder desprezar a variação do fluxo de nêutrons entre amostras e padrões.

#### III.4.2 - *Condições adotadas nas irradiações*

O tempo de irradiação era sempre de um período aproximado de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons de cerca de  $2,9 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

A posição de irradiação era muito importante no caso das análises destrutivas, porque a razão do fluxo de nêutrons térmicos para epitérmicos devia ser mantida ao redor de 100, para evitar produção apreciável de <sup>122</sup>Sb pela reação nuclear de segunda ordem no estanho, conforme foi visto no Item II.2.2.

### III.5 - TÉCNICA OPERACIONAL

#### III.5.1 - Tratamento dos padrões e fusão das amostras

Após cerca de 20 horas de resfriamento, os padrões eram colocados em dispositivos apropriados para a contagem. Quando necessário, para manter a mesma geometria da amostra, os padrões eram dissolvidos e transferidos para recipientes próprios para a contagem de soluções.

As amostras irradiadas eram transferidas para cadinhos de ferro que já continham um grama de peróxido de sódio e a seguir cobria-se a amostra com mais um grama desse reagente.

Procedia-se a fusão da amostra, tendo-se o cuidado de iniciar com um aquecimento não muito intenso. A fusão completa do minério era obtida depois de 30 minutos de aquecimento com maçarico. A massa fundida, depois de fria, era desagregada do cadinho e transferida para um copo com o menor volume possível de água. Do copo era depois transferida para o balão de destilação. A lavagem do cadinho e do copo era feita com 15 mililitros de ácido sulfúrico diluído (1:3 em volume), e esta solução de lavagem era também transferida para o balão de destilação. As primeiras provas foram feitas com lavagem do cadinho somente com água. Observou-se, nas provas de fusão feitas com traçadores, que havia perdas apreciáveis (10 a 30%) de antimônio e essas perdas não eram reprodutíveis. Passou-se então a usar lavagens com ácido sulfúrico diluído e os resultados melhoraram em rendimento e principalmente em reprodutibilidade. A suspensão obtida era aquecida até se tornar uma solução límpida. Por precaução, esse aquecimento era

feito após ter sido adaptado o condensador ao balão de destilação.

### III.5.2 - *Destilação dos brometos voláteis*

Antes de proceder a destilação, adicionavam-se carregadores de arsênio, antimônio e lantânio (1 miligrama de cada) e 20 mililitros de ácido sulfúrico concentrado à solução amostra.

Os frascos receptores H1 com 25 mililitros de HCl 12N, H2 com 25 mililitros de HCl 6N e H3 com 30 mililitros de NaOH a 30% eram adaptados ao sistema como é mostrado na Figura III.1.

Terminava-se a montagem do aparelho com as colocações do frasco C, do funil A contendo 35 mililitros de ácido bromídrico 48% e o termômetro F na cavidade do balão de destilação D.

Com o aparelho de destilação montado, iniciava-se o borbulhamento de nitrogênio gasoso, a refrigeração do condensador e o aquecimento do sistema.

Quando a temperatura atingia 220°C, adicionava-se o ácido bromídrico e os elementos estanho, arsênio e antimônio eram destilados na forma de brometos e recolhidos nos frascos receptores. Com a adição do ácido bromídrico havia um abaixamento de temperatura. Quando esta chegava a 200°C, a adição do ácido era interrompida. Esperava-se a temperatura atingir novamente 220°C para adicionar outra porção de

ácido bromídrico.

Repetia-se este procedimento até que todo o ácido fosse adicionado.

### III.5.3 - *Separação do grupo: arsênio, antimônio e estanho*

Em experimentos feitos com radioisótopos traçadores para verificar a distribuição dos elementos destilados nos frascos receptores, observou-se que praticamente toda a atividade dos radioisótopos destilados estava contida no frasco H1. A atividade no frasco H2 sempre foi inferior a 1% da atividade total enquanto que no terceiro frasco nunca se observou atividade detectável. Desta forma usava-se somente a solução do frasco receptor H1 para prosseguir nas análises de arsênio e antimônio.

#### *a) Separação do arsênio*

Depois da destilação, transferia-se o conteúdo do frasco H1 para um outro frasco e corrigia-se esta solução para 6N em ácido clorídrico, quando necessário. A seguir, adicionavam-se 20 miligramas de arsênio e 20 miligramas de antimônio como carregadores, 5 gramas de cloridrato de hidroxilamina como redutor e 1 grama de tioacetamida. Adaptava-se um condensador de refluxo, refrigerado a água, ao frasco e aquecia-se durante cerca de 15 minutos.

O sulfeto de arsênio formado era filtrado em filtro de porcelana. O frasco de reação e o precipitado eram lavados com um volume de 30 mililitros de ácido clorídrico 6N.

Transferia-se o precipitado do sulfeto para um copo onde era dissolvido com 15 mililitros de NaOH 30% sob aquecimento. A solução obtida era transferida quantitativamente para o recipiente de contagem, com auxílio de água. Esse recipiente de contagem era um frasco tipo "penicilina", com capacidade para 30 mililitros.

O padrão de arsênio era dissolvido e a solução era transferida para um recipiente de contagem idêntico ao da amostra.

Nos recipientes de contagem, as soluções da amostra e do padrão eram ajustados para um mesmo volume.

As contagens eram feitas num multianalisador acoplado a um detector de Ge-Li, durante 50 ou 100 minutos, dependendo da atividade da amostra. A Figura III.4 mostra o espectro de raios gama do  $^{76}\text{As}$  contido no sulfeto de arsênio separado da Amostra II. Pelo espectro de raios gama pode-se verificar que a separação obtida para o arsênio foi muito eficiente, principalmente em relação ao antimônio que é um interferente sério por causa da grande semelhança entre as energias dos respectivos fotopicos (559 e 564 keV).

#### b) *Separação do antimônio*

Transferia-se o filtrado do sulfeto de arsênio para um copo de 400 mililitros e adicionavam-se 5 gramas de ferro em pó. Cobria-se o copo com um vidro de relógio, deixando a mistura em repouso por uma hora. Este tempo era suficiente para que o antimônio se reduzisse ao estado de metal e se depositasse sobre o ferro.

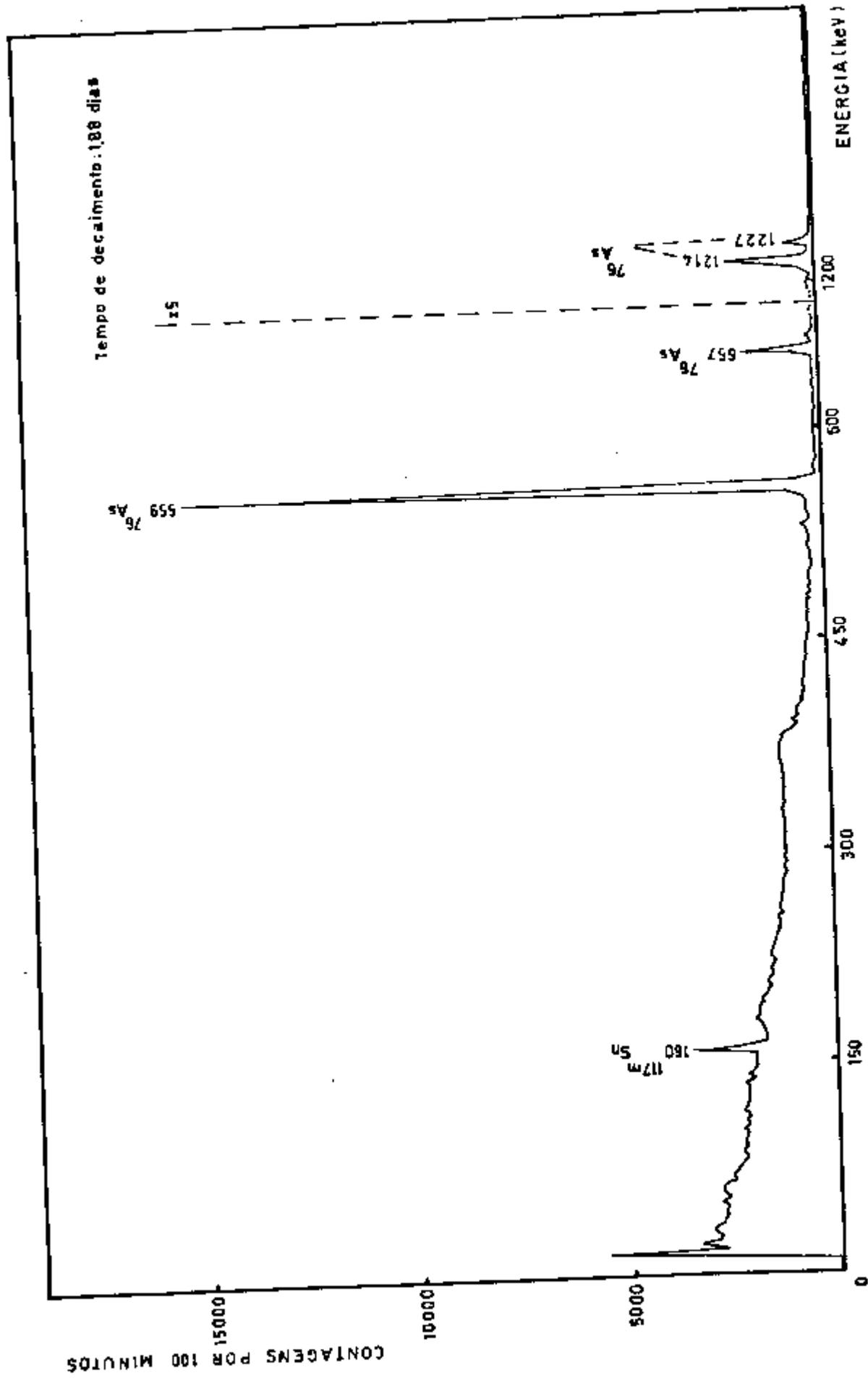
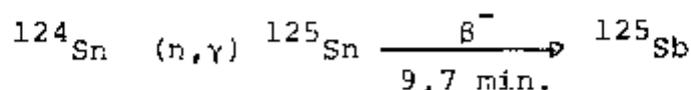


Figura III.4 - Análise com separação química - Espectro de raios gama obtido da "fração arsênio" da Amostra .II.

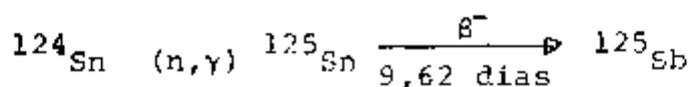
A mistura era então filtrada em filtro de porcelana, contendo cerca de 1 grama de ferro em pó. Tomava-se todo o cuidado para conservar o filtro úmido durante o processo. Terminada a filtração, lavava-se o ferro com 20 mililitros de HCl 6N. A seguir, dissolvia-se o ferro com 15 mililitros de ácido clorídrico 12N e, aproximadamente 3 mililitros de água oxigenada 120 volumes. A solução assim obtida era transferida para um frasco tipo "penicilina" e levada para a contagem.

O padrão de antimônio era também dissolvido e transferido para um frasco idêntico, ajustando o seu volume ao mesmo da amostra.

As contagens eram feitas num multianalisador acoplado a um detector de Ce-Li, durante 50 ou 100 minutos, dependendo da atividade da amostra. A Figura III.5 mostra o espectro de raios gama dos radioisótopos do antimônio isolado por este procedimento correspondente a "fração antimônio" na Amostra II. Determinava-se o antimônio pela área do pico em 564 keV do  $^{122}\text{Sb}$ . Nota-se no espectro de raios gama, além do pico em 160 keV do  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ , vários outros picos correspondentes ao  $^{125}\text{Sb}$  proveniente das seguintes reações nucleares:



e



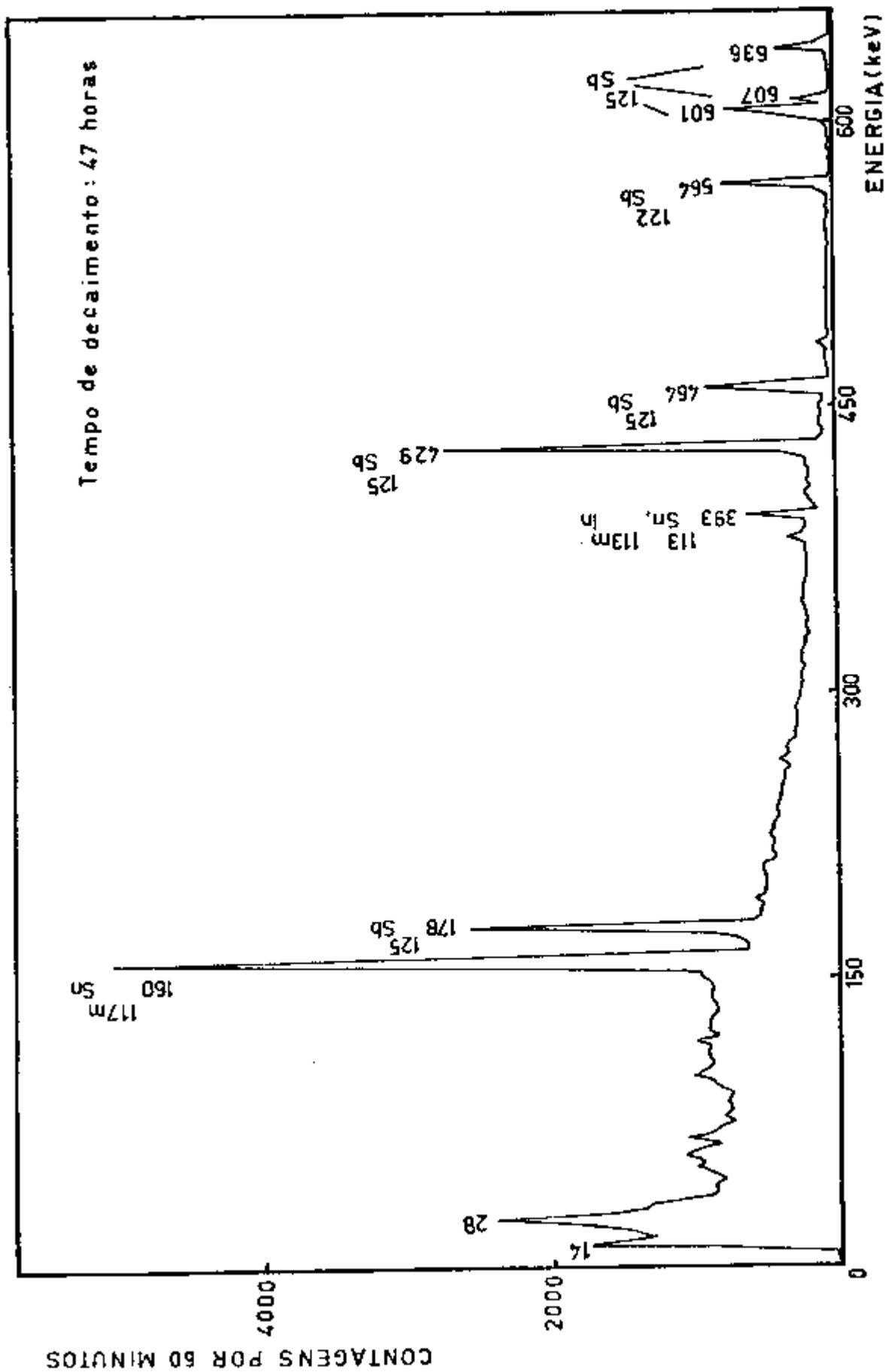


Figura III.5 - Análise com separação química - Espectro de raios gama obtida da "fração antimônio" da Amostra II.

Em vista disso, não teria sido possível usar o detector de NaI(Tl) para as contagens, por duas razões: volume final de solução grande e fotopicos do  $^{125}\text{Sb}$  próximos do pico de interesse.

#### III.5.4 - Tratamento do resíduo da destilação

O resíduo era transferido do frasco de destilação para um copo de teflon com auxílio de água e algumas gotas de ácido fluorídrico para garantir sua remoção total.

##### a) Separação dos lantanídeos e neptúnio

A solução adicionavam-se carregadores de lantânio (20 miligramas), e de tântalo (1 miligrama) e também 2,5 gramas de cloridrato de hidroxilamina. O cloridrato de hidroxilamina era usado para reduzir quantitativamente o neptúnio ao estado de valência 4. Neste estado de valência, o neptúnio é insolúvel em meio fluorídrico e coprecipita com o fluoreto de lantânio<sup>(17)</sup>. Esta coprecipitação mostrou ser quantitativa em experimentos realizados com traçadores, conforme se verá mais adiante.

A solução resultante era aquecida ao redor de  $70^{\circ}\text{C}$  e em seguida adicionavam-se 5 a 10 mililitros de HF 48%, agitando ocasionalmente. Depois de fria, tornava-se a solução quase neutra ( $\text{pH} \approx 5$ ) pela adição de hidróxido de amônio. Esse meio favorece a complexação do escândio, evitando assim sua precipitação junto com os lantanídeos.

A seguir evaporava-se a solução até cerca de 30

mililitros, para eliminar o excesso de ácido fluorídrico, e diluía-se para 130 mililitros com água. Após aproximadamente 15 horas de repouso, a solução era filtrada em papel de filtro Whatman nº 40, sob vácuo e o precipitado era lavado com 10 mililitros de HF 5%.

Depois de seco, transferia-se o precipitado junto com o papel de filtro para uma plaqueta de alumínio e procedia-se a contagem.

As contagens eram feitas num multianalisador acoplado a um detector de Ge-Li, em tempos que variavam de 20 a 100 minutos, dependendo da atividade da amostra. A Figura III.6 apresenta o espectro de raios gama, obtido na contagem do precipitado de fluoreto de lantanídeos, da Amostra II. Verifica-se ainda, a presença de alguns fotopicos do  $^{46}\text{Sc}$  e  $^{187}\text{W}$ , mas com bem menor intensidade, e não chegaram a prejudicar a determinação dos elementos de interesse.

Os elementos samário, cério, neptúnio, itérbio e lantânio eram determinados, respectivamente, pelas áreas dos picos em 103, 145, 228, 396 e 1596 keV, do espectro de radiações gama.

#### b) *Análise do filtrado dos lantanídeos*

Transferia-se o filtrado para recipientes de contagem "tipo penicilina" e faziam-se as contagens num multianalisador acoplado a um detector de Ge-Li. Além das atividades do  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{46}\text{Sc}$  observaram-se também fotopicos do  $^{233}\text{Pa}$ , provindo do tório. Tentar uma determinação do tântalo, tungstênio e escândio nessa fase era desinteressante uma

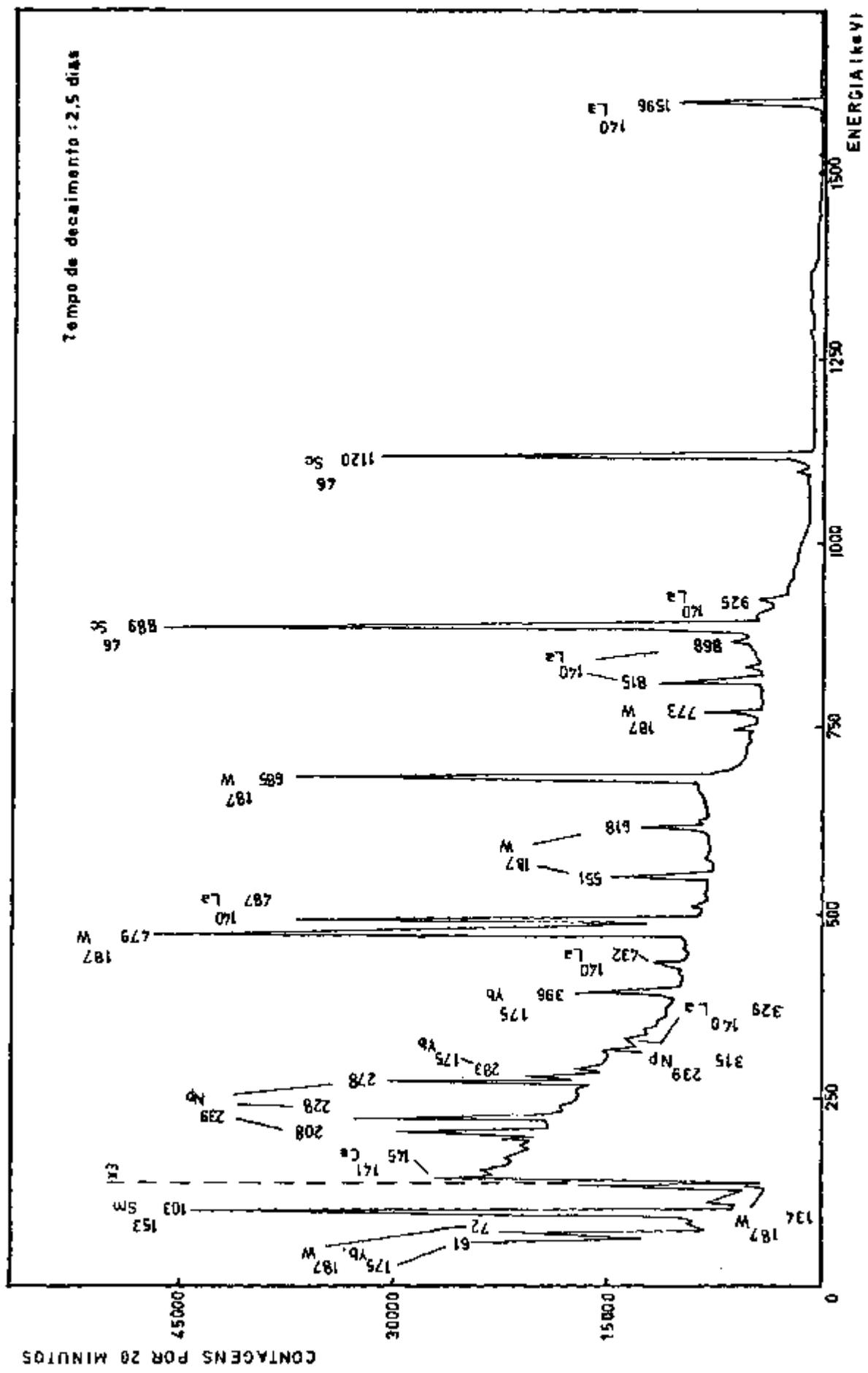


Figura III.6 - Análise com separação química - Espectro de raios gama obtido do precipitado dos fluorretos dos lantanídeos, da Amostra II.

vez que já se havia conseguido bons resultados para esses elementos com a análise não destrutiva. Entretanto, foram feitos vários experimentos, usando traçadores, para verificar o rendimento e a reprodutibilidade da separação do  $^{233}\text{Pa}$  no filtrado. Como os resultados não foram satisfatórios, o tório não foi determinado no presente trabalho.

## C A P Í T U L O   I V

### R E S U L T A D O S

#### IV.1 - ANÁLISE DO ESQUEMA ANALÍTICO POR MEIO DE TRAÇADORES

Conforme mencionado no Capítulo anterior, o esquema adotado nas análises de cassiterita com separação química foi testado com traçadores radioativos dos elementos que se pretendia analisar. A finalidade desses testes era verificar a reprodutibilidade do rendimento da separação de cada elemento, examinar cada etapa do processo de separação e otimizar as condições, quando se observavam perdas não reprodutíveis. Foram úteis, por exemplo, para resolver o problema das perdas de antimônio conforme foi visto no item III.5.1, e para reduzir o volume do destilado a ser usado na determinação do arsênio e antimônio, quando se verificou que a atividade se concentrava praticamente só no primeiro frasco.

A técnica operacional usada com os traçadores era a mesma descrita no Capítulo III, partindo-se, porém, de amostra de cassiterita não irradiada e adição dos traçadores à mistura de cassiterita e peróxido de sódio antes da fusão.

A Tabela IV.1 apresenta os resultados obtidos para o rendimento da recuperação de cada elemento ou grupo de elementos testados. Cada conjunto de resultados pode ser considerado homogêneo dentro de um nível de significância de 0,05 quando se aplica o critério de  $r_{\text{máx}}$  e  $r_{\text{mín}}$  <sup>(28)</sup>. Os valores

médios das porcentagens de recuperação foram usados posteriormente para a correção dos resultados das análises de cassiteritas.

TABELA IV.1

*Rendimento da separação do arsênio, antimônio, lantanídeos e urânio, no método de separação química adotado*

Prova nº	Arsênio (traçd. $^{76}\text{As}$ ) %	Antimônio (traçd. $^{122}\text{Sb}$ ) %	Lantanídeos (traçd. $^{152}\text{Eu}$ ) %	Urânio (traçd. $^{239}\text{Np}$ ) %
1	98,7	87,5	98,1	89,7
2	94,7	86,5	95,4	91,5
3	91,7	91,3	94,1	91,5
4	96,7	85,3	95,6	91,4
5	94,6	84,6	95,0	94,2
6	96,7	88,4	97,8	-
7	93,3	81,3	96,3	-
8	94,1	82,6	96,8	-
Média	95,1	86,0	96,4	91,7
D.P.	2,2	3,2	1,7	1,6

Para testar a exatidão do método de separação química, quando se usam os valores médios de recuperação apresentados na Tabela IV.1, foi realizado um experimento com uma "amostra artificial", preparada conforme descrição do

## Item III.1.2.

Padrões dos elementos que constituem a amostra artificial foram irradiados junto com esta. Para a fusão, antes de colocar a amostra artificial, forrou-se o cadinho com cerca de um grama de carbonato de sódio. Depois colocou-se a amostra, adicionando em seguida algumas gotas de NaOH (50% em peso) e submeteu-se o cadinho ao aquecimento até a queima do papel. A seguir adicionaram-se 100 miligramas de cassiterita não ativa e peróxido de sódio e prosseguiu-se o experimento, adotando a mesma técnica operacional descrita no Capítulo III.

Os resultados obtidos para esse experimento encontram-se na Tabela IV.2.

TABELA IV.2

*Resultados relativos ao experimento com a amostra artificial*

Elemento	Massa colocada ( $\mu\text{g}$ )	Massa encontrada ( $\mu\text{g}$ )	Erro relativo (%)
arsênio	0,160	0,169	5,33
antimônio	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	1,96
urânio	0,040	0,039	2,56
lantânio	8,60	8,43	2,02
cério	45,2	47,3	4,64
itêrbio	2,1	2,1	0
samário	1,80	1,76	2,27

Os valores do erro relativo, neste caso podem dar uma idéia da exatidão do método.

## IV.2 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CASSITERITA

Os resultados, sem considerar o rendimento da separação química, foram obtidos por comparação da atividade do elemento na amostra com a atividade do padrão irradiado nas mesmas condições. Essa comparação entre as atividades foi feita com os valores das contagens calculados para o mesmo tempo de decaimento da amostra e padrão, usando a fórmula clássica da análise por ativação:

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{C_a}{C_p}$$

na qual  $m_a$  e  $m_p$  são as massas do elemento na amostra e no padrão, respectivamente, e  $C_a$  e  $C_p$  são as contagens do elemento na amostra e no padrão, calculadas pelo método proposto por Covell<sup>(29)</sup>.

No caso das análises destrutivas, deve ser levado em conta o rendimento da separação química. Considerando como  $P$  este rendimento, a massa real  $m'_a$  do elemento na amostra, será:

$$m'_a = \frac{m_a \times 100}{P}$$

Conhecendo-se a massa da amostra, determinou-se então a concentração do elemento.

Depois de obtido um número razoável de resultados para cada elemento, determinou-se a média e o desvio padrão.

As Tabelas IV.3, IV.4, IV.5 e IV.6 apresentam os

resultados obtidos para todos os elementos analisados, respectivamente, nas Amostras I, II, III e IV. Como o lantânio pode ser analisado também pelo método sem separação química, nas Amostras I e II, no caso dessas amostras são apresentados os resultados obtidos para o lantânio pelos dois métodos.

Cada conjunto de resultados foi submetido ao "Teste R"<sup>(28)</sup>, e todos mostraram ser homogêneos dentro do nível de significância 0,05.

TABELA IV.3

Resultados nas análises na Amostra I

Nº da Análise	Manganês %	Tântalo %	Tungstênio %	Escândio ppm	Arsênio ppb	Antimônio ppb(*)	Samário ppm	Cério ppm	Itérbio ppm	Lantânio, s/ sep. química ppm	Lantânio ppm	Urânio ppm
1	0,017	0,27	0,057	125	2,2	7,1	34	203	10	77	88	0,19
2	0,017	0,27	0,065	136	2,8	5,9	35	225	10	91	88	0,25
3	0,017	0,28	0,060	123	3,2	3,3	41	221	-	88	109	0,26
4	0,017	0,28	0,060	128	2,7	2,7	41	231	-	103	99	0,32
5	0,018	0,28	0,055	125	3,9	5,0	37	206	11	97	77	0,20
6	0,019	0,29	0,058	134	2,1	4,0	36	223	10	97	86	0,20
7	0,018	0,28	0,054	126	2,2	4,0	35	241	12	92	83	0,15
8	0,018	0,27	0,055	128	2,5	4,1	-	234	10	81	-	0,19
Média	0,018	0,28	0,058	128	2,7	4,5	37	223	11	91	90	0,22
D.P.	0,001	0,01	0,003	5	0,6	1,4	3	13	1	9	11	0,05
D.P.rel.%	5,5	3,6	5,2	3,9	22,2	31,1	8,1	5,8	9,1	9,9	12,2	22,7

\* teor de antimônio já descontada a contribuição da reação de segunda ordem do estanho.

TABELA IV.4

*Resultados das análises na Amostra II*

Nº da Análise	Manganês %	Tântalo %	Tungstênio %	Escândio ppm	Arsênio ppb	Antimônio ppb(*)	Samário ppm	Cério ppm	Itérbio ppm	Lantânio s/ sep. química ppm	Lantânio ppm	Urânio ppm
1	0,101	0,18	0,35	220	145	13,7	9,0	63	21	35	33	0,65
2	0,112	0,15	0,35	221	161	12,9	8,1	76	20	37	28	0,62
3	0,098	0,16	0,34	216	151	16,8	9,3	80	29	37	31	0,59
4	0,096	0,17	0,34	209	226	13,8	9,1	96	29	35	32	0,59
5	0,102	0,14	0,35	219	205	12,9	9,6	74	26	34	32	0,55
6	0,105	0,17	0,33	218	220	13,7	8,8	94	27	31	32	0,58
7	0,111	0,15	0,34	216	179	11,8	-	86	27	33	-	0,51
8	0,115	0,15	0,34	216	-	-	-	93	29	40	-	0,53
Média	0,105	0,16	0,34	217	184	13,7	9,0	83	26	35	31	0,58
.P.	0,007	0,01	0,01	4	33	0,8	0,5	12	3	3	2	0,05
.P.rel. %	10,3	6,2	3,0	1,8	17,9	5,8	5,5	14,4	11,5	8,6	6,4	8,6

(\*) teor de antimônio já descontada a contribuição da reação de segunda ordem do estanho.

TABELA IV.5

Resultados das análises na amostra III

Nº da Análise	Manganês %	Tântalo %	Tungstênio ppm	Escândio ppm	Arsênio ppb	Antimônio ppb(*)	Samário ppm	Cério ppm	Ítrio ppm	Lanânio ppm	Urânio ppm
1	0,080	0,70	65	96	2,4	2,6	1,04	18	2,0	4,1	0,21
2	0,080	0,71	57	75	2,3	2,7	0,93	22	2,1	4,5	0,23
3	0,085	0,68	59	76	2,4	3,3	0,93	19	1,7	4,3	0,19
4	0,081	0,69	61	79	3,4	2,2(**)	0,81	14	2,0	4,7	0,17
5	0,084	0,69	56	70	2,6	4,1	0,93	15	1,9	4,6	0,15
6	0,083	0,70	68	75	2,9	3,0	0,85	17	2,1	4,6	0,17
7	0,082	0,72	68	73	-	3,2	-	19	2,2	4,6	0,24
8	0,084	0,72	64	74	-	2,8	-	16	2,3	3,9	0,21
Média	0,082	0,70	62	77	2,7	3,0	0,92	18	2,0	4,4	0,20
D.P.	0,002	0,01	5	8	0,4	0,6	0,08	3	0,2	0,3	0,03
D.P.rel.%	2,6	1,4	8,0	10,4	14,8	20,0	8,7	16,6	10,0	6,8	15,0

(\*) teor de antimônio já descontada a contribuição da reação de segunda ordem do estanho.

(\*\*) valor abaixo do limite de determinação.

TABELA IV.6

Resultados das análises na Amostra IV

Nº da Análise	Mangarés %	Tântalo %	Tungstênio ppm	Escândio ppm	Arsênio ppb	Antimônio ppb(*)	Samário ppm	Cério ppm	Itérbio ppm	Lantânio ppm	Urânio ppm
1	0,019	0,51	18	57	0,5	2,1(**)	0,30	5	1,0(**)	1,6	0,03
2	0,020	0,50	18	61	0,8	2,9	0,19	4(**)	1,1	1,0	0,03
3	0,018	0,47	19	59	0,9	2,8	0,16	3(**)	1,6	1,2	0,03
4	0,020	0,44	18	61	1,1	3,6	0,16	2(**)	1,1	1,6	0,04
5	0,019	0,48	16	58	1,1	2,9	0,11	3(**)	1,0(**)	1,6	0,05
6	0,019	0,48	17	61	0,4	3,9	0,14	2(**)	1,1	1,2	0,04
7	0,020	0,47	17	59	0,5	2,8	-	-	1,2	1,0	0,04
8	0,019	0,50	17	55	0,5	2,2(**)	-	-	-	1,0	0,03
Média	0,019	0,48	18	59	0,7	2,9	0,18	3	1,2	1,3	0,04
D.P.	0,001	0,02	1	2	0,3	0,6	0,06	1	0,2	0,3	0,01
D.P.rel.%	5,3	4,2	5,5	3,4	42,8	20,7	33,3	33,3	16,6	23,0	25,0

(\*) teor de antimônio já descontada a contribuição da reação de segunda ordem do estanho.

(\*\*) valor abaixo do limite de determinação.

IV.3 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES DE LANTÂNIO NAS AMOSTRAS I E II, PELOS MÉTODOS SEM E COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Uma vez que foi possível determinar o lantânio pelo método sem separação química, nas Amostras I e II, fez-se uma comparação dos resultados obtidos para o lantânio pelos dois métodos, nessas amostras. A comparação dos resultados foi feita aplicando-se o Test-t de Student<sup>(28)</sup>. O valor de t foi calculado pela relação:

$$t = \frac{\bar{x}_s - \bar{x}_c}{\bar{s}^2} \cdot \frac{n_s \cdot n_c}{n_s + n_c}$$

onde  $\bar{x}_s$  e  $\bar{x}_c$  são as médias aritméticas dos resultados obtidos, respectivamente, pelos métodos sem e com separação química.

$\bar{s}^2$  é a média ponderada das variâncias

$n_s$  e  $n_c$  são os números de determinações paralelas efetuadas pelos métodos sem separação química e com separação química.

Os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação do teste, nas Amostras I e II, estão reunidos na Tabela IV.7.

Como os valores de t calculado, em ambos os casos, são menores que os valores de t tabelado, conclui-se, num nível de significância de 0,05 que a média dos resultados das análises sem separação química e a média dos resultados das análises feitas com separação química são iguais.

A igualdade dos resultados obtidos pelos dois métodos é uma confirmação de que o rendimento calculado para a separação do grupo dos lantanídeos está correto.

TABELA IV.7

*Parâmetros usados na comparação de dois métodos*

Parâmetros	Amostra I	Amostra II
médias aritméticas	$\bar{x}_s = 91$ $\bar{x}_c = 90$	$\bar{x}_s = 35$ $\bar{x}_c = 31$
variâncias	$s_s^2 = 81$ $s_c^2 = 121$	$s_s^2 = 9$ $s_c^2 = 4$
F calculado ( $s_s^2 / s_c^2$ )	$F_{cal.} = 1,494$	$F_{cal.} = 0,44$
F tabelado	$F_{0,05(6,7)} = 3,87$	$F_{0,05(5,7)} = 3,97$
média pond. variâncias	$\bar{s}^2 = 91,5$	$\bar{s}^2 = 48,9$
nº de determinações	$n_s = 8$ $n_c = 7$	$n_s = 8$ $n_c = 6$
t calculado	$t_{calc.} = 0,021$	$t_{calc.} = 1,058$
t tabelado	$t_{(0.05,13)} = 2,160$	$t_{(0.05,12)} = 2,179$

IV.4 - RESULTADOS PARA OS LIMITES DE DETERMINAÇÃO DE CADA  
ELEMENTO ANALISADO

O resultado para o limite de determinação de cada elemento analisado foi obtido pelo critério de Currie<sup>(30)</sup>. Este critério admite um coeficiente de variação máximo de 10%, devido às contagens, para o cálculo da atividade mínima, por meio da seguinte expressão:

$$L_Q = 50 \left[ 1 + 2f + \left( (1 + 2f)^2 + \frac{\mu_B}{12.5} \right)^{1/2} \right]$$

onde:

$f$  corresponde à relação entre a área do pico e a área do trapézio sob o fotopico. É uma constante para cada fotopico, se forem mantidas as condições de contagem e a geometria.

$\mu_B$  é a contagem da radiação de fundo, no fotopico.

A comparação de  $L_Q$  com a atividade do padrão de um elemento permite avaliar o limite de determinação desse elemento. O valor do limite de determinação para cada elemento analisado em cada amostra encontra-se na Tabela IV.8.

TABELA IV.8

Límite de determinação de cada elemento analisado, para 100 miligramas de amostra

Amostras A	Limite de determinação										
	Manganês ppm	Tântalo ppm	Tungstênio ppm	Escândio ppm	Arsênio ppb	Antimônio ppb	Samário ppm	Cério ppm	Itérbio ppm	Lantânio ppm	Urânio ppm
Amostra I	6,0	18	0,69	0,68	0,8	0,92	0,29	2,46	4,0	2,03	0,07
Amostra II	4,9	16	1,40	0,63	1,6	1,46	0,29	0,57	5,2	1,83	0,05
Amostra III	0,1	27	0,29	0,67	0,9	2,34	0,10	9,95	1,2	0,25	0,02
Amostra IV	1,1	18	0,16	0,42	0,9	2,54	0,03	4,60	1,1	0,10	0,01

Tempo de irradiação: 1 minuto (Mn); 30 minutos (Ta, W e Sc); 8 horas (As, Sb, Sm, Ce, Yb, La, U).

Fluxo de nêutrons :  $4,4 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (Mn, Ta, W e Sc);

$2,9 \times 10^{12}$  nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (As, Sb, Sm, Ce, Yb, La e U).

Tempo de resfriamento: 5 horas (Mn); 20 horas (Ta, W e Sc); 48 horas (As e Sb); 70 horas (Sm, Ce, Yb, La e U).

Tempo de contagem: 4 minutos (Mn); 50 minutos (Ta, W, Sc, Sm, Ce, Yb, La e U); 100 minutos (As e Sb).

## C A P Í T U L O V

### *DISCUSSÃO E CONCLUSÕES*

Entre os minerais, a cassiterita é um dos que oferece uma certa dificuldade quanto ao problema da dissolução da amostra. A necessidade de fundir o material, o que exige um tempo relativamente longo, não permite a determinação de alguns elementos que, por irradiação, só dão origem a radioisótopos de meia vida da ordem de minutos. Neste particular, esta pode ser apontada como uma desvantagem do método proposto para análises de cassiterita, porque os radioisótopos de meia vida curta são mascarados pelo  $^{125}\text{Sn}$  de 9,7 minutos de meia vida cuja atividade se sobrepõe a todas as demais, se estiverem em baixa concentração e se o estanho não for separado.

Imaginou-se, ao iniciar este trabalho, que a análise por ativação seria uma técnica que poderia permitir a análise de vários elementos, depois da separação do estanho por destilação, conforme havia sido feito por Maenhaut et al.<sup>(15)</sup> que só se preocupou em separar o  $^{198}\text{Au}$ , em análises de estanho. Entretanto, a maior dificuldade encontrada nas análises foi provocada pela presença do tântalo, porque o  $^{182}\text{Ta}$  de 115 dias de meia vida, formado na irradiação, apresenta um espectro de raios gama muito complexo, tanto para energias baixas como para energias altas. Assim, mesmo depois da separação do estanho, não foi possível uma análise das amostras pelo exame do espectro de raios gama do resíduo

da destilação.

Alguns elementos, tais como tântalo, manganês, tungstênio, escândio e algumas vezes lantânio, foram determinados diretamente nas amostras irradiadas e que constitui uma grande vantagem da análise por ativação em relação a métodos analíticos que exigem a dissolução da amostra.

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos neste trabalho, separaram-se os elementos em dois grupos: elementos analisados sem separação química e elementos analisados com separação química.

#### V.1 - ELEMENTOS ANALISADOS SEM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Manganês - O manganês foi o elemento mais favorável à aplicação da técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos na cassiterita. A possibilidade de sua determinação, usando como instrumento de contagem o detector de NaI(Tl), fez com que fosse mais rápida a obtenção dos resultados. Nas Tabelas IV.3, IV.4, IV.5 e IV.6, verifica-se, por meio dos valores do desvio padrão relativo que as análises do manganês apresentaram uma boa precisão.

Pode-se admitir que a exatidão das análises é boa, uma vez que se verificou a ausência de interferências no foto pico de 846 keV, como pode ser visto na Figura III.2, e que houve concordância entre o valor da meia vida experimental e o valor teórico. Quanto à possibilidade de produção de  $^{56}\text{Mn}$  a partir de outros elementos por outras reações nucleares que

não a (n, gama) no próprio manganês (Apêndice II), pode-se afirmar, sem correr o risco de errar, que é desprezível. No caso de produção de  $^{56}\text{Mn}$ , a partir do  $^{59}\text{Co}$ , esta afirmativa se justifica, levando-se em conta o tempo de irradiação (um minuto), o fluxo de nêutrons usado nas irradiações, a baixa concentração de cobalto e a concentração do próprio manganês. As mesmas considerações são válidas para a produção de  $^{56}\text{Mn}$  a partir do  $^{56}\text{Fe}$  pois, embora este elemento não apresente condições favoráveis para a ativação com nêutrons térmicos, os fotopicos do  $^{56}\text{Fe}$  deveriam aparecer no espectro de raios gama do resíduo da destilação, se sua concentração nas amostras fosse apreciável. Acredita-se que haja ferro nas amostras, porque é um elemento comum em cassiterita, mas a sua concentração deve ser baixa, para não ter sido possível a sua detecção.

Quanto ao limite de determinação do manganês (Tabela IV.8), pode-se dizer que a análise por ativação é um método analítico de grande eficiência para esse elemento. Mesmo com irradiações de um minuto, é possível determinar quantitativamente o manganês em concentração da ordem de ppm em cassiterita.

Tântalo - O tântalo foi, entre os elementos analisados, aquele que apresentou maior concentração, em quase todas as amostras. Por esta razão, pelas suas características nucleares favoráveis à ativação por nêutrons ( $\sigma = 19$  barns), porcentagem isotópica do alvo: 99,98 e pela complexidade do espectro de raios gama do  $^{182}\text{Ta}$  formado, este elemento foi o que mais prejudicou a detecção de outras impurezas na

cassiterita. Na Figura III.3, pode-se ver a predominância dos fotopicos do  $^{182}\text{Ta}$ , tanto em número como em intensidade.

Os resultados das análises para o tântalo, foram bastante precisos e as condições analíticas adotadas permitiriam determiná-lo, nestas amostras, mesmo que sua concentração fosse da ordem de 30ppm (Tabela IV.8).

Não há motivos para supor que os resultados obtidos sejam pobres quanto à exatidão. Segundo os dados do Apêndice II, existe possibilidade de produção de  $^{182}\text{Ta}$  a partir de  $^{182}\text{W}$  e  $^{185}\text{Re}$ . A produção de  $^{182}\text{Ta}$  a partir do  $^{182}\text{W}$  deve ser desprezível diante da concentração de tântalo nas amostras, e uma vez que a maior concentração de tungstênio encontrada foi da ordem de 0,4% e apenas 26,21% desta concentração corresponde ao  $^{182}\text{W}$ . O rênio, cuja presença deveria ser acusada pela atividade do  $^{186}\text{Re}$ , junto com o  $^{76}\text{As}^{(14)}$ , deve estar em concentração muito baixa, por que não foi detectado apesar de suas características nucleares serem favoráveis à ativação ( $\sigma = 120$  barns e 37,1% de isótopo alvo).

Tungstênio - O tungstênio, entre os elementos analisados, foi o que apresentou maior variação de concentração nas amostras de cassiterita. Os valores obtidos para o limite de determinação deste elemento (Tabela IV.8) mostram que, nas mesmas condições da análise seria possível determinar 1,4 ppm de tungstênio admitindo-se um erro máximo nas contagens de 10%.

A análise do tungstênio da Amostra III, embora apresente boa precisão foi menos precisa que as outras, talvez motivada pela predominância dos fotopicos do  $^{182}\text{Ta}$ , porque esta é a amostra que contém mais tântalo.

Não existiu nenhum fator que pudesse interferir na exatidão das análises do tungstênio. A produção de  $^{187}\text{W}$  a partir do  $^{187}\text{Re}$  e  $^{190}\text{Os}$  (Apêndice II) é totalmente desprezível, uma vez que não se constatou a presença desses elementos nas amostras.

Escândio - A concentração de escândio é da mesma ordem de grandeza em todas as amostras. A precisão das análises foi boa, com exceção da Amostra III, onde a precisão ficou um pouco prejudicada pela atividade do  $^{182}\text{Ta}$ , como no caso do tungstênio. Como pode-se ver no Apêndice II, há formação de  $^{46}\text{Sc}$  a partir do  $^{46}\text{Ti}$ , de modo que, sem conhecer a concentração de titânio na amostra, não se pode desprezar essa interferência. Verifica-se, porém, que a abundância isotópica do  $^{46}\text{Ti}$  é de 8% e a sua seção de choque para a formação de  $^{46}\text{Sc}$  é de 4,1 milibarns. Sendo assim, em vista das características nucleares do titânio é provável que praticamente toda a atividade do  $^{46}\text{Sc}$  medida seja proveniente da reação (n,gama) no próprio escândio.

## V.2 - ELEMENTOS ANALISADOS COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Inicialmente, é bom ressaltar a importância que tiveram os traçadores radioativos no desenvolvimento do método

analítico proposto para a separação dos elementos analisados. Eles permitiram de maneira prática verificar o andamento de cada passo do processo e avaliar a recuperação de cada elemento ou grupo de elementos no final do processo, em condições idênticas àsquelas usadas nas análises da cassiterita. Desta forma, como os valores médios de recuperação obtidos (Tabela IV.1) apresentaram uma boa precisão, a utilização desses valores para corrigir o resultado das análises de cassiterita não irá afetar, de maneira sensível, a precisão das análises. E ainda, embora pouco representativo por se tratar apenas de um experimento, verificou-se ao se usar uma amostra artificial (Tabela IV.2) que a correção pelos valores dos rendimentos da Tabela IV.1 levou aos resultados esperados, com pouco erro.

Arsênio - O rendimento médio da separação do arsênio e a precisão desse rendimento (Tabela IV.1) podem ser considerados bons, visto que vão ser aplicados na correção de resultados de análises de traços de arsênio.

As análises do arsênio mostraram-se pobres quanto à precisão, o que pode ser justificado pela baixa concentração de arsênio nas amostras. Do ponto de vista geoquímico, pode-se observar uma diferença razoável na concentração de arsênio na Amostra II, em relação às outras. Por outro lado, o valor obtido para a concentração de arsênio na Amostra IV, está abaixo do limite de determinação, mas mesmo assim, pode dar uma idéia da concentração deste elemento na amostra considerada.

Antimônio - O rendimento da separação do antimônio, conforme se pode ver na Tabela IV.1, foi menor que para os outros elementos testados, provavelmente devido a um maior número de etapas no processamento usado. Entretanto, o desvio padrão relativo do rendimento, indicou uma boa reprodutibilidade do processo.

No caso das análises de antimônio, a precisão foi pouco satisfatória. Isto se justifica, como no caso do arsênio, pela baixa concentração do antimônio, que algumas vezes foi muito próxima ou até abaixo do limite de determinação. Além disso, a baixa concentração do antimônio, fez com que o fotopico em 564 keV, do  $^{122}\text{Sb}$ , fosse mais ou menos influenciado por efeitos dos fotopicos de energia mais alta do  $^{125}\text{Sb}$  provindo do estanho.

Resta lembrar que, embora haja produção de  $^{122}\text{Sb}$  a partir do estanho pela reação (1) (Item II.2.2), a concentração de antimônio foi corrigida, conforme mencionado no Item II.2.2. É possível que as condições de irradiação não tenham sido exatamente iguais de uma amostra para a outra o que pode ter contribuído também para a falta de precisão nos resultados. Uma variação na relação entre fluxo de nêutrons térmicos e fluxo de nêutrons com energia maior pode alterar a produção de  $^{122}\text{Sb}$  a partir do estanho e, como consequência, a correção dos resultados deveria ser diferente de uma amostra para a outra. Entretanto, a flutuação do valor de correção não deve ter sido grande, porque procurou-se manter constante a posição de irradiação das amostras. No nível dos resultados obtidos, é válido aceitá-los como representativos da ordem de grandeza da concentração real de

antimônio nas amostras. Para concentrações menores do que as encontradas, mesmo que se dispusesse de contadores mais eficientes, os resultados seriam duvidosos, porque a variação da produção do  $^{122}\text{Sb}$  a partir do estanho poderia causar erros muito grandes no resultado da subtração.

Lantanídeos - O rendimento da separação dos lantanídeos foi estudado usando o  $^{152-154}\text{Eu}$  como radioisótopo traçador, representante deste grupo de elementos. Isto é razoável, uma vez que todos os elementos lantanídeos têm o mesmo comportamento em meio fluorídrico. Os resultados obtidos e a sua reprodutibilidade foram muito bons conforme pode ser visto na Tabela IV.1. Assim, a utilização do valor do rendimento médio na correção dos resultados não deve alterar de forma sensível, a precisão das análises.

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos para os elementos lantanídeos analisados, a discussão desses resultados será feita para cada elemento separadamente.

Samário - Notou-se uma variação apreciável na concentração de samário entre as amostras analisadas e verificou-se, com base no valor do desvio padrão relativo, que as análises de samário nas amostras foram bastante precisas, com exceção dos resultados da Amostra IV. A menor precisão nos resultados desta amostra deve ter ocorrido por causa da baixa concentração deste elemento e, conseqüentemente, o fotopico do  $^{153}\text{Sm}$  em 103 keV ficou mais sujeito a desvios de contagem, decorrentes da influência do efeito Compton

provocado por outros radioisótopos de energias mais altas presentes no grupo dos lantanídeos.

Pode-se dizer também que a exatidão das análises não foi prejudicada pela possível produção de  $^{153}\text{Sm}$ , a partir de outros elementos por reações nucleares diferentes da (n, gama) (Apêndice II).

Cério - O cério foi, entre os lantanídeos, o elemento que apresentou maior concentração nas amostras, o que é razoável por ser o cério o elemento mais abundante desse grupo, na crosta terrestre.

A precisão das análises do cério nas amostras foi satisfatória. Como no caso do samário, notou-se uma menor precisão na análise de cério da Amostra IV. No caso dessa amostra, além da observação feita para o samário quanto à influência do efeito dos fotopicos de maior energia, deve-se observar que o resultado obtido está abaixo do limite de determinação do cério.

Itérbio - A reprodutibilidade dos resultados obtidos para a concentração do itérbio é razoavelmente boa, em vista da baixa concentração desse elemento nas amostras.

É interessante observar uma certa anomalia, no caso do itérbio, porque as concentrações dos lantanídeos analisados decrescem da Amostra I para a Amostra IV, com exceção do itérbio cuja concentração máxima está na Amostra II.

A exatidão dos resultados não é afetada por outras reações nucleares, portanto o erro total que afeta os

resultados deve ser devido mais à precisão. O fotopico usado para o cálculo (396 keV) não é muito intenso e sofre a interferência de fotopicos de maior energia que aumentam a radiação de fundo.

Lantânio - A determinação do lantânio, em relação aos outros lantanídeos, é favorecida por apresentar um fotopico em 1596 keV, região do espectro onde a radiação de fundo é baixa. Esta característica e uma concentração relativamente alta de lantânio nas Amostras I e II permitiram a determinação deste elemento sem separação química nestas duas amostras. Pode-se dizer também, que o fato de se poder determinar o lantânio por meio de um fotopico de energia alta seja uma das razões das análises terem apresentado boa precisão. Como já foi observado para outros elementos do grupo, os resultados analíticos da Amostra IV para o lantânio são menos precisos, porque esta amostra apresenta uma concentração de lantânio muito baixa.

Resta lembrar que a igualdade verificada nos resultados obtidos para o lantânio nas Amostras I e II (Item IV.3) pelo método puramente instrumental e pelo método com separação química, demonstrou, mais uma vez, a exatidão do valor do rendimento obtido com traçadores e utilizado posteriormente na correção das análises dos lantanídeos na cassiterita.

Urânio - O urânio foi determinado nas amostras por meio da atividade do  $^{239}\text{Np}$ . O rendimento da separação do neptúnio, pode ser considerado bom tanto em relação ao

valor médio como à reprodutibilidade dos resultados. Observou-se uma coprecipitação quantitativa deste elemento no fluoreto dos lantanídeos, quando a precipitação se processava na presença de cloridrato de hidroxilamina, como agente redutor.

A concentração de urânio nas amostras de cassiterita é bastante baixa. Por esse motivo, a precisão das análises ficou um pouco prejudicada, com excessão da Amostra II, cuja concentração em urânio, apesar de baixa, é maior que nas outras amostras.

### V.3 - CONCLUSÕES GERAIS

Pelo que foi exposto, pode-se concluir que o método analítico apresentado neste trabalho é eficiente para a determinação de vários elementos, em amostras de cassiterita. Entretanto, deve-se observar que alguns elementos que podem ocorrer nesse minério não foram analisados: uns, porque o próprio esquema apresentado dificulta a sua determinação e outros, por possuírem características nucleares incompatíveis com as características nucleares do próprio estanho.

Entre os primeiros, estão o ferro e o tório. O ferro é um elemento sempre presente neste minério, em baixa ou alta concentração. No esquema de separação química apresentado, o ferro deve-se encontrar no filtrado dos fluoretos dos lantanídeos. No entanto, o espectro de raios gama desse filtrado não acusou a presença de ferro, mas como os

fotopicos do  $^{182}\text{Ta}$  são muito intensos e numerosos, é possível que os fotopicos do  $^{59}\text{Fe}$  tenham sido mascarados. Além disso, o ferro é um elemento que se ativa pouco por irradiação com nêutrons, porque tanto a porcentagem isotópica do  $^{58}\text{Fe}$ , como sua secção de choque são baixos ( $\%^{58}\text{Fe} = 0,33$  e  $\sigma = 1,01$  barns). Sendo assim, para analisar o ferro seria necessário separá-lo dos demais elementos existentes no filtrado o que exigiria uma série de operações, devido ao meio, que só se justificaria se houvesse um interesse especial nesse elemento.

A presença de tório foi detectada em todas as amostras, pelos fotopicos do  $^{233}\text{Pa}$ . O comportamento do protoactínio em meio fluorídrico depende de seu estado de oxidação. O protoactínio tetravalente precipita em meio fluorídrico<sup>(31)</sup>, e o fluoreto é insolúvel em água e na maioria dos ácidos. Por outro lado, o protoactínio tetravalente é lentamente oxidado pelo ar a protoactínio pentavalente, e o fluoreto redissolve. Como não foram encontradas condições favoráveis que mantivessem todo o protoactínio numa só fase: precipitado ou filtrado, preferiu-se não determinar o tório neste trabalho e estudar antes uma separação adequada para o protoactínio. Contudo, tomando-se como base a atividade do padrão de tório irradiado com as amostras, pode-se presumir que a concentração de tório é menor que 16 ppm.

Os outros elementos que não puderam ser analisados são: nióbio, vanádio e titânio. Muito provavelmente as amostras contêm nióbio, porque este elemento acompanha sempre o tântalo. O único radioisótopo do nióbio que poderia

ser usado na análise é o  $^{94m}\text{Nb}$  de 6.29 minutos de meia vida (fotopicos em 703 e 871 keV). Fizeram-se irradiações curtas e contagens imediatamente depois da irradiação, mas não se observaram os fotopicos do  $^{94m}\text{Nb}$  no espectro de raios gama, onde só eram visíveis os fotopicos do  $^{125}\text{Sn}$  (meia vida de 9,7 minutos),  $^{123}\text{Sn}$  (meia vida de 40 minutos) e do  $^{56}\text{Mn}$  (meia vida de 2,58 horas).

Casos semelhantes ao nióbio são o vanádio e o titânio, porque os únicos radioisótopos formados por reação (n, gama) são o  $^{52}\text{V}$  de 3,77 minutos de meia vida e o  $^{51}\text{Ti}$  com 5,8 minutos de meia vida. Para a determinação desses elementos seriam necessárias separações químicas muito rápidas, impraticáveis no caso da cassiterita, porque exige uma fusão demorada para sua dissolução.

Embora a finalidade deste trabalho seja de cunho puramente analítico, pode-se fazer uma rápida apreciação quanto à sua aplicação no aproveitamento de jazidas, como também à geoquímica.

Para um bom aproveitamento de uma jazida, é indispensável conhecer a concentração de alguns elementos que podem ter valor econômico. O tântalo, por exemplo, está presente nas quatro amostras analisadas, em concentração razoavelmente alta (0,16% a 0,70%) e poderia se pensar no seu aproveitamento como subproduto da extração do estanho. Outro elemento que se presta a uma investigação desse tipo é o tungstênio presente em concentração razoável (0,34%) na Amostra II. Quanto ao urânio, a sua concentração foi bastante baixa (0,04 ppm a 0,58 ppm) mas mesmo assim, pode-se

pensar em extraí-lo desse minério, uma vez que atualmente o urânio é um dos elementos de grande importância econômica. Naturalmente, qualquer iniciativa nesse sentido exigiria uma investigação sobre a produção e a demanda dos elementos em questão e também sobre o custo do seu aproveitamento.

Do ponto de vista geoquímico, o que chama mais a atenção, é a variação da concentração de tungstênio nas quatro amostras (18 ppm a 0,34%). É possível que a variação da concentração dos lantanídeos e a do próprio manganês sejam indicadores geoquímicos importantes.

APÊNDICE I

Características nucleares dos radioisótopos formados durante a irradiação do estanho, por reação  
(n, gama) <sup>(19, 27, 33)</sup>.

Reação	$\sigma^*$ (Barns)	Meia vida	Energia do raios (keV)	Elemento radioativo filho	Meia vida	Energia dos raios (keV)
$^{112}\text{Sn} (n, \gamma) ^{113m}\text{Sn}$	0,3	20m	79,0	$^{113}\text{Sn}$	115d	255,2-391,7
$^{112}\text{Sn} (n, \gamma) ^{113}\text{Sn}$	0,8	115d	255,2-391,7	$^{113m}\text{In}$	1,66h	391,7
$^{116}\text{Sn} (n, \gamma) ^{117m}\text{Sn}$	0,006	14d	158,4			
$^{118}\text{Sn} (n, \gamma) ^{119m}\text{Sn}$	0,05	245d	24,0-65,0			
$^{120}\text{Sn} (n, \gamma) ^{121m}\text{Sn}$	0,001	76a	37,0			
$^{120}\text{Sn} (n, \gamma) ^{121}\text{Sn}$	0,16	26,2h				
$^{122}\text{Sn} (n, \gamma) ^{123m}\text{Sn}$	0,15	40,3m	160,2-381,0 542,0			
$^{122}\text{Sn} (n, \gamma) ^{123}\text{Sn}$	0,001	129d	1080-1032			
$^{124}\text{Sn} (n, \gamma) ^{125m}\text{Sn}$	0,14	9,6m	332,0-1404,0 1483,8-1368,8	$^{125}\text{Sb}$	2,73a	176,4-427,8 463,1-600,4
$^{124}\text{Sn} (n, \gamma) ^{125}\text{Sn}$	0,004	9,65d	1066,6-822,6 915,5-1088,9 332,0-469,7	$^{125}\text{Sb}$	2,73a	635,8-671,0

\* Seção de choque para captura de neutrons térmicos.

ANEXO 11

Informações de produção de produtos de fissão de urânio nos elementos listados

ELEMENTO	Reação principal	Reações Intercorrentes (17)	$\lambda$ (17)	Y (17)	Aivo	$\sigma$ (20, 21, 22-27) (barn)
Escândio	$^{85}_{Sc}(n,\gamma)^{86}_{Sc}$			84,0 d	100	23
		$^{86}_{Ti}(n,p)^{86}_{Sc}$		84,0 d	4	0,0011
		$^{87}_{Zr}(n,p)^{87}_{Sc}$		3,4 d	7,4	0,0002
		$^{86}_{Y}(n,\alpha)^{87}_{Sc}$		3,0 d	0,25	
		$^{86}_{Ca}(n,\gamma)^{87}_{Ca} \xrightarrow[4,54 d]{\beta^-} ^{87}_{Sc}$		3,4 d	0,0012	0,1
		$^{86}_{Zr}(n,\beta)^{86}_{Sc}$		43,0 h	71,0	0,0007
		$^{86}_{Y}(n,\alpha)^{86}_{Sc}$		43,0 h	98,35	
Manganês	$^{55}_{Mn}(n,\gamma)^{56}_{Mn}$			2,58 h	100	13,3
		$^{56}_{Fe}(n,p)^{56}_{Mn}$		2,58 h	91,7	0,1012*
		$^{55}_{Co}(n,\alpha)^{56}_{Mn}$		2,58 h	100	
Arsênio	$^{75}_{As}(n,\gamma)^{76}_{As}$			26,4 h	100	3,4
		$^{76}_{Se}(n,p)^{76}_{As}$		26,4 h	1,02	0,0165
		$^{75}_{Ge}(n,\alpha)^{76}_{As}$		26,4 h	50,54	
		$^{76}_{Ge}(n,\gamma)^{77}_{Ge} \xrightarrow[59-9]{\beta^-} ^{76}_{As}$		30,4 h	7,7	0,08
Antimônio	$^{121}_{Sb}(n,\gamma)^{122}_{Sb}$			3,7 d	57,25	4,8
		$^{122}_{Te}(n,p)^{122}_{Sb}$		3,7 d	3,46	0,0106*
		$^{122}_{Sb}(n,\beta)^{122}_{Sb}$		3,7 d	42,75	
Lantânio	$^{139}_{La}(n,\gamma)^{140}_{La}$			40,2 h	99,91	8,7
		$^{140}_{Ce}(n,p)^{140}_{La}$		40,2 h	85,5	0,0005*
		$^{235}_{U}(n,\alpha)^{140}_{La}$		40,2 h	0,714	WR = 4,25
Césio	$^{140}_{Ce}(n,\gamma)^{141}_{Ce}$			32,5 d	88,5	0,31
		$^{141}_{Pr}(n,p)^{141}_{Ce}$		32,5 d	100	0,000*
		$^{235}_{U}(n,\alpha)^{141}_{Ce}$		32,5 d	0,714	WR = 5,73
Sândalo	$^{152}_{Sm}(n,\gamma)^{153}_{Sm}$			46,8 h	26,23	100
		$^{152}_{Eu}(n,p)^{153}_{Sm}$		46,8 h	52,2	0,0051*
		$^{235}_{U}(n,\alpha)^{153}_{Sm}$		46,8 h	0,714	WR = 0,148
Itróbio	$^{174}_{Lu}(n,\gamma)^{175}_{Lu}$			4,31 d	31,84	60
		$^{175}_{Yb}(n,p)^{175}_{Lu}$		4,31 d	92,4	0,004*
		$^{176}_{Yb}(n,\alpha)^{175}_{Lu}$		4,31 d	27,14	
Tântalo	$^{181}_{Ta}(n,\gamma)^{182}_{Ta}$			115 d	99,98	19
		$^{182}_{W}(n,p)^{182}_{Ta}$		115 d	26,21	0,0059*
		$^{183}_{W}(n,\alpha)^{182}_{Ta}$		115 d	17,07	
Tungstênio	$^{186}_{W}(n,\gamma)^{187}_{W}$			23,0 h	28,41	34
		$^{187}_{Re}(n,p)^{187}_{W}$		23,0 h	42,9	
		$^{190}_{Os}(n,\alpha)^{187}_{W}$		23,0 h	24,0	

R.F. Rendimento de fissão

(\*) Valores de secção de choque correspondentes a reação com neutrons de 14-15 MeV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GOLDSCHMIDT, V.M. *Geochemistry*. Oxford, Alex Muir, 1954.
- (2) COBB, J.C. Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting. *Analyt. Chem.*, 39: 127-31, 1967.
- (3) BRASIL. Ministério das Minas e Energia. *Encontro nacional sobre o estanho*. Porto Velho, DNPM, nov. 1976.
- (4) MEDEIROS, N. *Perfil analítico do estanho*. Boletim DNPM. Rio de Janeiro, 13, 1973.
- (5) DE SOETE, O.; GIJBELS, R. & HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. New York, Wiley Interscience, 1972. (Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications, v.34).
- (6) KEAYS, R.R.; GANAPATHY, R.; LAUL, J.C.; KRAHENBUHL, U.; & MORGAN, J.W. The simultaneous determination of twenty-trace elements in terrestrial, lunar and meteoritic of material by radiochemical neutrons activation analysis. *Analytica Chem. Acta.*, 72: 1-29, 1974.
- (7) KARYAKIN, I.A. Typomorphic and typochemical features of Deputatskoe deposit cassiterite. *Kristallogr. Mineral., Tr. Fedorovskoi Yubileinoi Sess*: 200-5, 1969 (Pub. 1972) apud *Chem. Abstr.*, 80: 110 731y, 1974.
- (8) SVADKOVSKAYA, L.N.; KOZLOV, V.D.; TROSHIN, Yu. P.; KOSTYUKOVA, E.S.; & BOIKO, S.M. Impurity elements in cassiterites of tin ore deposits as an indicator of the genetic type of mineralization and temperature conditions. *Vopr. Mineral. Journ. Period. Rud.*

- Vost. Sib.*, 78-89, 1972 (Russ) apud *Chem. Abstr.*, 82: 88.528 e, 1975.
- (8) BEL'CHANSKAYA, L.N.; GETMANSKU, I.I.; GRIGORYAN, S.V. & MOROZOYA, T.A. Characteristics of primary geochemical halos of endogeneous tin deposits. *Geokhim. Metody Poiskakh Olovorudn Mestorozhd.*; 12-34, 1973 (Russ) apud *Chem. Abstr.*, 85: 8307f, 1976.
- (10) GONCHAROV, V.I.; VORONTSSOVA, L.A. Temperature conditions of the formation some tin ore deposits in Yakutia. *Geokhimiya* 5: 728-35, 1976 (Russ) apud *Chem. Abstr.*, 86: 93.230p, 1977.
- (11) GAVULOV, T.A. Formation conditions and evaluation of the dispersion patterns in the Upper Ussuri tin on region. *Geokhim. Metody Poiskakh. Mestorozhd.*, 185-6, 1975 (Russ) apud *Chem. Abstr.*, 87: 104.595k, 1977.
- (12) BOWEN, H.J.M. Radioactivation analysis of tin ore. *Radiochem. radioanalytic. Lett.*, 7 (2): 75-77, 1971.
- (13) DJOJOSUBROTO, H. & USMAN, J.E. Determination of vanadium, zirconium, hafnium and tantalum in tin ores by neutron activation analysis. *Radiochem. radioanalyt. Lett.*, 14 (4): 257-263, 1973.
- (14) MAENHAUT, W.; ADAMS, F. & HOSTE, J. Determination of trace impurities in tin by neutron activation analysis. *J. radioanalyt. Chem.*, 6: 83-95, 1970.
- (15) MAENHAUT, W.; ADAMS, F. & HOSTE, J. Determination of trace impurities in tin by neutron activation analysis. *J. radioanalyt. Chem.*, 14: 295-316, 1973.
- (16) NERVIK, W.E. & STEVENSON, P.C. *The radiochemistry of the rare earths, scandium, yttrium, and actinium.*

Oak Ridge, Tenn., USAEC , Apr. 1961 (NAS-NS-3020).

- (17) BURNEY, G.A. & HARBOUR, R.M. *Radiochemistry of Neptunium*. Oak Ridge, Tenn., USAEC, Dec. 1974 (NAS-NS-3020).
- (18) DANA, J.D. *Manual de Mineralogia*, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969.
- (19) LARSEN, E.M. *Transitional Elements*. New York, W.A. Benjamin, 1965.
- (20) KEMP, D.M. & SMALES, A.A. The determination of scandium in rocks and meteorites by neutron activation analysis. *Analytica Chim. Acta.*, 23: 410-418, 1960.
- (21) SMALES, A.A. & PATE, B.D. Determination of Submicrogram Quantities of Americium by Radioactivation. *Analyt. Chem.*, 24: 717-721, 1952.
- (22) SEYFANG, A.P. & SMALES, A.A. The determination of Uranium-235 in mixtures of naturally occurring uranium isotopes by radioactivation. *Analyst.*, 78: 394-405, 1953.
- (23) Op DE BEECK, J.P. A complication of second order reaction interferences (Part II). *J. Radioanalyt. Chem.*, 4: 137-155, 1970.
- (24) POLITO, W.L. *Determinação dos constituintes da liga de estanho-chumbo por análise por ativação*. São Paulo, 1975. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, da USP).
- (25) FIGUEIREDO, A.M.G. *Estudo da separação dos grupos As-Sb-Br, Se-Hg e Se-Zn por meio de traçadores*. (Dissertação de mestrado a ser apresentada no Instituto de Energia Atômica, em fase de redação).
- (26) LIMA, F.W. & ATALLA, L.T. A program in BASIC language for analysis of gamma spectra using on-line minicomputers.

- J. radioanalyt. Chem.*, Budapest, 20: 769-77, 1974.
- (27) ZADDACH, G. *Katalog von Ge(Li)-Gamma-Spektren*. Julich, Kernforschungsanlage, 1973 (Jul-914-DE).
- (28) NALIMOV, V.V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
- (29) COVELL, D.F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. *Analyt. Chem.*, 31: 1785-90, 1959.
- (30) CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Analyt. Chem.*, 40: 586-593, 1968.
- (31) KIRBY, H.W. *The radiochemistry of protoactinium*. Oak Ridge, Tenn., USAEC, 1961 (NAS-NS-3016).
- (32) ERDTMANN, G. & SOYKA, W. *Die Gamma-Linien der Radionuklide*. Julich, Kernforschungsanlage, 1973 (Jul-1003-AC).
- (33) MAENHAUT, W.; ADAMS, F. & HOSTE, J. Interferences in the determination of trace elements in high-purity tin. *J. radioanalyt. Chem.*, 16: 39-55, 1973.
- (34) KATSUHISA, K. Absolute measurement of the  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  cross section at 14.8 MeV using an on-line monitoring system for the time variation of neutron flux. *Nucl. Instrum. Methods*, 141: 325-328, 1977.
- (35) STRUWE, W. & WINKLER, G. Measurement of (n,p) cross sections on isotopes of Cd, Sn and Te for 14 MeV neutrons. *Nucl. Phys.*, A 222: 605-613, 1974.
- (36) QUAIM, S.M. Measurement of (n,p) reaction cross sections at 14.7 MeV using high-pressure liquid chromatography in the region of rare earths. *Radiochem. radioanalyt. Lett.*, 25: 335-344, 1976.

- (37) QUAIM, S.M. & GRAÇA, C. Neutron activation cross section at 14.7 MeV for isotopes of tungsten. *Nucl. Phys.*, A 242: 317-322, 1975.