



**OS CARREADORES ESPECTROQUÍMICOS E O EFEITO MATRIZ:
CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS
GERAIS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM COMPOSTOS DE
TÓRIO NUCLEARMENTE PUROS**

Antonio Roberto Lordello

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 143
IEA - DT - 143**

MARÇO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**OS CARREADORES ESPECTROQUÍMICOS E O EFEITO MATRIZ:
CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS
GERAIS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM COMPOSTOS DE
TÓRIO NUCLEARMENTE PUROS**

Antonio Roberto Lordello

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em Química
Analítica" - Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e defendida em 15 de dezembro de 1978,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B11

Thorium compounds
Emission spectroscopy
Carriers
Trace amounts

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
1.1 – Generalidades	1
1.2 – Objetivo	2
1.3 – Revisão Bibliográfica Métodos e Técnicas Espectrográficas; os Carreadores e os Tampões Espectroquímicos	3
CAPÍTULO II	
ASPECTOS TEÓRICOS	7
II.1 – O Método da Destilação Fracionada	7
II.2 – O Método da Destilação Fracionada com Carreador	9
II.3 – O Papel do Carreador no Método da Destilação Fracionada	9
II.4 – O Efeito Matrix X Intensidade das Linhas Espectrais	13
II.5 – Causas do Efeito Matrix	14
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	16
III.1 – Plano de Trabalho	16
III.2 – Estudo de Carreadores Espectroquímicos	17
III.3 – Estudo sobre “Efeito Matrix”	50
III.3.1 – Natureza Química X Tratamento Térmico de Alguns Compostos de Tório	52
III.3.2 – Calcinação de Oxalato de Tório Após Alcalinizar o Sobrenadante	64
III.3.3 – Áreas Específicas, Densidades e Tamanhos de Partículas dos ThO ₂ A, B e C	65
III.3.4 – Efeito da Presença de Ácido Nítrico em Amostras de Nitrato de Tório	65
III.3.5 – Reprodutibilidade Comparativa entre os ThO ₂ A, B e C	67
III.4 – O Método Espectroquímico	67
III.4.1 – Preparação dos Padrões Espectrográficos	67
III.4.1.1 – Padrões Espectrográficos Obtidos por Calcinação de Nitrato de Tório (ThO ₂ A)	68

	Página
III.4.1.2 – Padrões Espectrográficos Obtidos por Calcinação de Oxaletto de Tório (ThO ₂ C)	69
III.4.1.3 – Padrões Espectrográficos Obtidos pela Técnica de Homogeneização Sólido-Sólido	69
III.4.2 – Ensaio Preliminares com Alguns Carreadores e com os Diversos Tipos de Padrões Sintetizados	69
III.4.3 – Preparação de Amostras para Análise Espectrográfica em Compostos de Tório	72
III.4.4 – Técnica de Excitação	72
III.4.5 – Equipamentos e Outros Materiais	72
III.4.6 – Condições Experimentais	73
III.4.7 – Linhas Analíticas Utilizadas e Intervalos de Concentrações Correspondentes	76
III.4.8 – Precisão do Método Espectroquímico Proposto	76

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	76
IV.1 – Curvas de Volatilização e Carreadores Espectroquímicos	79
IV.2 – Natureza Química X Tratamento Térmico de Alguns Compostos de Tório	80
IV.3 – Nitrato de Tório-Ácido Nítrico Efeito Matriz	83
IV.4 – Reprodutibilidade Comparativa entre os ThO ₂ A, B e C	84
IV.5 – Preparação dos Padrões	85
IV.6 – Ensaio com Carreadores	85
IV.7 – Preparação de Amostras para o Método Espectrográfico Proposto	86
IV.8 – Técnica de Excitação e Preparação dos Eletrodos	87
IV.9 – Intervalo de Concentrações	87
IV.10 – Efeito Matriz entre os Padrões Sintetizados pela Técnica de Homogeneização Sólido-Sólido e o ThO ₂ A	88
IV.11 – Considerações Finais	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DAS TABELAS

ÁREAS RELATIVAS DAS CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO, LINHAS ESPECTRAIS, CARREADORES E INTERVALOS DE TEMPO CORRESPONDENTES AOS PERÍODOS DE VOLATILIZAÇÃO, PARA:

		Página
Tabela I	– Bário	20
Tabela II	– Boro	21
Tabela III	– Silício	22
Tabela IV	– Fósforo	23
Tabela V	– Alumínio	24
Tabela VI	– Antimônio	25
Tabela VII	– Ferro	26
Tabela VIII	– Magnésio	27
Tabela IX	– Arsênio	28
Tabela X	– Manganês	29
Tabela XI	– Chumbo	30
Tabela XII	– Estanho	31
Tabela XIII	– Crômio	32
Tabela XIV	– Bismuto	33
Tabela XV	– Níquel	34
Tabela XVI	– Berílio	35
Tabela XVII	– Molibdênio	36
Tabela XVIII	– Cálcio	37
Tabela XIX	– Vanádio	38
Tabela XX	– Cobre	39
Tabela XXI	– Sódio	40
Tabela XXII	– Titânio	41
Tabela XXIII	– Prata	42
Tabela XXIV	– Cobalto	43
Tabela XXV	– Estrôncio	44
Tabela XXVI	– Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do Elemento Zinco em ThO_2	45
Tabela XXVII	– Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do Elemento Cádmiio em ThO_2	47
Tabela XXVIII	– Principais Carreadores X Elementos Impurezas/ ThO_2 Distribuídos em Ordem Decrescente (de 1 a 8) das Áreas das Curvas de Volatilização	51

**TEMPERATURA/TEMPO DE CALCINAÇÃO DOS ThO₂ A, B e C E A
VARIAÇÃO NA INTENSIDADE DO ESPECTRO DAS IMPUREZAS. ELEMENTOS:**

		Página
XXIX	– Boro	54
XXX	– Silício	55
XXXI	– Fósforo	56
XXXII	– Antimônio	57
XXXIII	– Ferro	58
XXXIV	– Magnésio	59
XXXV	– Manganês	60
XXXVI	– Chumbo	61
XXXVII	– Cobre	62
XXXVIII	– Sódio	63
XXXIX	– Áreas Específicas, Densidades e Tamanhos Médios das Partículas para os ThO ₂ A, B e C, Preparados a Partir de uma Mesma Amostra de Nitrato de Tório	65
XL	– Nitrato de Tório Calcinado a ThO ₂ (800°C, 2h) na Presença de Diferentes Concentrações de Ácido Nítrico. Valores Indicados em Intensidades Relativas das Linhas Espectrais dos Elementos Estudados	66
XLI	– Coeficientes de Variação, Calculados sobre a Intensidade Relativa de uma Linha Espectral para Cada Elemento Impureza, em Relação aos ThO ₂ A, B e C	67
XLII	– Preparação de 3 g do Padrão Concentrado, Contendo 1% de Cada Impureza na Forma Elementar. Técnica de Preparação: Homogeneização Sólido-Sólido	70
XLIII	– Precisão do Método Espectroquímico Proposto. Resultados de Vinte Determinações para Cada Elemento	77
XLIV	– Linhas Analíticas Utilizadas e Intervalos de Concentrações Correspondentes. Valores Indicados em µg Impurezas/g ThO ₂	78
XLV	– Valores de Concentrações dos Padrões de Tório Tipo A (de Valor Nominal Idêntico aos Padrões Sólido-Sólido, para Cada Elemento) Obtidos por Interpolação nas Curvas Construídas a Partir dos Padrões Sólido-Sólido	89

LISTA DAS FIGURAS

	Página
Figura 1 – Geometria do Anodo de Grafita Utilizado na Técnica da Destilação com Carreador .	10
Figura 2 – Variação na Intensidade do Sn 2840 Å de Acordo com a Composição da Matriz . .	15
Figura 3 – Algumas Curvas de Volatilização do Elemento Sódio em ThO ₂ Linha Espectral 3302,32 Å	49

OS CARREADORES ESPECTROQUÍMICOS E O EFEITO MATRIZ: CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS GERAIS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM COMPOSTOS DE TÓRIO NUCLEARMENTE PUROS

Antonio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um estudo da eficiência relativa de vinte carreadores espectroquímicos na volatilização de vinte e sete impurezas de uma matriz de óxido de tório, segundo a técnica da placa móvel. Utilizou-se cada carreador nas concentrações 2, 4 e 6%. Interpretaram-se os resultados com base nas áreas relativas das curvas de volatilização correspondentes.

Realizaram-se, também, diversos experimentos a fim de comprovar o "efeito matriz" em amostras que apresentam a mesma composição química. Investigou-se a importância da história físico-química do óxido de tório submetido a uma análise espectrográfica: realizaram-se tratamentos térmicos, programados a diversas temperaturas, do nitrato de tório, do oxalato de tório e de um oxalato de tório cuja solução sobrenadante foi alcalinizada até pH 10; estudou-se, ainda, o efeito da presença de ácido nítrico em amostras de nitrato de tório e as possibilidades de ocorrência do efeito matriz.

Propõe-se, também, um método espectrográfico para a determinação de vinte e cinco microconstituintes em compostos de tório, por meio de aplicação da técnica na destilação com carreadores. Discute-se o uso de diversos tipos de padrões mas propõe-se os obtidos por calcinação do nitrato de tório e, para alguns elementos, os padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido. Os carreadores sugeridos são: 2% NaF (para os elementos Be, Cr, Mg, Sn, V, Cu, Ti, Sr, Mn, Al, Pb, Bi, Ca, Ag, Be, Sb, As, Si e B), 4% NaCl (para os elementos Cd, Co, Fe, Zn e Ni) e 4% KCl (para o Na). O método preenche os requisitos de sensibilidade para a análise de elementos traços em compostos de tório de pureza nuclear.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

Após a descoberta do princípio da fissão e ao desenvolvimento da bomba atômica seguiu-se a descoberta, em 1946, de que o ^{232}Th poderia ser transmutado para ^{233}U , um isótopo físsil. O ^{232}Th não é um material físsil mas é fértil, isto é, quando bombardeado por nêutrons, transforma-se em ^{233}Th , elemento altamente radioativo, com meia vida de apenas 23 minutos, que se transforma em

protactínio ^{233}Pa , com meia vida de 27 dias, e que por seu turno, transforma-se em ^{233}U . O urânio 233 é ele mesmo um material físsil, passível de utilização como combustível nos reatores nucleares.

A transformação de material fértil em físsil é chamada regeneração ("breeding") e o reator nuclear que produz mais material físsil do que consome é chamado regenerador ("breeder").

O potencial de utilização do tório em reatores nucleares foi desde logo reconhecido e vários programas de pesquisa e desenvolvimento vêm sendo conduzidos em todo o mundo.

Reatores regeneradores a tório devem competir da mesma maneira com os reatores regeneradores que utilizam plutônio pela queima do urânio.

Mesmo que os obstáculos técnicos ao uso de tório na energia nuclear sejam superados, este uso será sempre influenciado pela disponibilidade e preço do urânio.

O tório para ser utilizado em reatores nucleares sob forma de óxido ou metal deve ser aproximadamente 99,9% puro e com elementos, principalmente os de alta absorção neutrônica, em quantidades muito pequenas. Portanto, a purificação dos combustíveis nucleares exige um controle muito rigoroso no que diz respeito às impurezas.

As informações expostas nos parágrafos anteriores, embora de caráter muito generalizado, foram mencionadas com o intuito de enfatizar o emprego do tório na tecnologia nuclear e destacar o papel do controle analítico, principalmente na fase de purificação daquele material, anterior à preparação do elemento combustível propriamente dito.

A química analítica do tório tem sido bastante estudada, sendo que as técnicas espectroquímicas ocupam, entre as demais, um lugar privilegiado por sua grande versatilidade. Existe um grande número de elementos que podem ser determinados espectrograficamente diretamente em uma matriz de óxido de tório (ThO_2), eliminando a necessidade de separações químicas e enriquecimentos prévios. Apenas as terras raras e alguns elementos mais refratários são submetidos normalmente a métodos de separação, mas não constituirão assunto do presente trabalho. Os elementos que são determinados diretamente, sem passarem por um tratamento de pré-concentração, são tratados correntemente, em linguagem de laboratório, de "impurezas gerais".

1.2 – Objetivo

- a) Em uma primeira etapa, planejou-se um estudo sistemático para medir a eficiência relativa de 20 carreadores espectroquímicos no processo de volatilização de 27 elementos traços de uma matriz de óxido de tório. A eficiência relativa do carreador foi medida em termos da área da curva de volatilização de cada elemento traço; além de possibilitar a interpretação e escolha mais concreta de determinados carreadores para a determinação de grupos gerais de impurezas, o estudo proposto tem, também, a finalidade de facilitar a localização de carreadores para a determinação específica de um único elemento ou de um pequeno grupo de impurezas.
- b) Os estudos de efeito matriz tiveram por finalidade, neste trabalho, demonstrar não apenas o aspecto negativo dos erros que podem advir, em uma análise espectrográfica, quando ocorrem variações nas propriedades físicas do óxido de tório; procurou-se, contudo, explorar o fenômeno no sentido de criar condições para o aperfeiçoamento do método espectroquímico na sua sensibilidade, precisão e exatidão.
- c) Como aplicação, propôs-se um método para a determinação espectrográfica de vinte e cinco microconstituintes em matriz de óxido de tório.

A maior parte dos trabalhos publicados na literatura, referentes à determinação espectrográfica de impurezas gerais em compostos de tório, por meio da técnica da destilação fracionada, descreve apenas os resultados da aplicação de um ou dois entre o reduzido número de carreadores mencionados (cloreto de prata, óxido de gálio, fluoreto de lítio, óxido de índio e fluoreto de bário). Embora os resultados apresentados em alguns destes trabalhos sejam bastante satisfatórios, há uma carência de informações sobre a eficiência daqueles poucos carreadores espectroquímicos utilizados. Baseado neste fato, deduz-se que: 1) a escolha de um ou outro carreador tem sido feita de maneira mais ou menos arbitrária, baseada principalmente em resultados obtidos com matrizes refratárias semelhantes ao ThO_2 , como o U_3O_8 e o ZrO_2 ; 2) a comparação da eficiência, entre os poucos carreadores estudados, tem sido deduzida por comparações visuais das curvas de volatilização ou, simplesmente, dos espectros obtidos em uma placa móvel (hipótese que poderia ser considerada como otimista, uma vez que a literatura não faz qualquer tipo de esclarecimentos dessa natureza).

O efeito matriz, desde há muito conhecido, é considerado rotineiramente, em análise espectroquímica, sob o ponto de vista da variação na composição química de uma amostra. O efeito matriz oriundo de variações nas propriedades físicas, aparentemente por introduzir efeitos menos drásticos, tem sido relegado a um plano secundário; em análise espectroquímica, de uma maneira geral, muito pouco tem sido estudado a esse respeito e, em relação aos compostos de tório, nada é conhecido.

Como um todo, desenvolveu-se o presente trabalho no sentido de contribuir para o aprimoramento da técnica da destilação com carreadores aplicada à determinação de elementos traços em compostos de tório nuclearmente puros.

1.3 – Revisão Bibliográfica: Métodos e Técnicas Espectrográficas; os Carreadores e os Tampões Espectroquímicos

Os trabalhos apresentados na literatura, referentes à determinação de impurezas gerais em compostos de tório, não descrevem estudos sobre os carreadores espectroquímicos e tampouco a respeito do efeito matriz ligado à história físico-química da amostra.

Embora a técnica da destilação com carreadores esteja diretamente ligada à maior parte dos trabalhos encontrados, cada autor apresenta, normalmente, o carreador utilizado e os resultados obtidos em função do mesmo. Este fato se deve, em parte, à semelhança de comportamento, sob o ponto de vista espectrográfico, que existe entre o ThO_2 e o U_3O_8 .

A introdução da técnica da destilação com carreadores se deve a Scribner e Mullin⁽²⁴⁾, tendo sido, então, aplicada na determinação de impurezas em matriz de U_3O_8 . Centenas de trabalhos tem sido publicados, desde então, com referência ao emprego de tal técnica na determinação de microconstituintes em compostos de urânio; a maior parte destes trabalhos descreve, todavia, apenas a introdução racional de um ou outro carreador e os resultados obtidos.

Alguns autores, contudo, têm se dedicado mais profundamente ao problema do mecanismo de ação dos chamados carreadores espectroquímicos. Um trabalho de destaque se deve a Daniel⁽⁸⁾. Este autor, embora trabalhando apenas com urânio, desenvolveu estudos sobre a influência da calcinação, tamanho de partículas, concentração do carreador, ocorrências em altas temperaturas e análise dos produtos, formação de compostos durante a análise por destilação com carreador e relações entre impurezas, carreador e concentração. Strzyzewska^(25,26,27), trabalhando com a matriz Al_2O_3 , apresenta três trabalhos onde está descrita a ação dos carreadores espectroquímicos no método de Scribner e Mullin; segundo o autor, os carreadores possuem duas funções distintas, isto é, podem influenciar as condições de excitação no plasma de um arco ou podem atuar como um reagente termoquímico no eletrodo; introduz um chamado "indicador de excitação" ($I_{\text{Mg II}}/I_{\text{Mg I}}$) como uma técnica de caracterizar as condições de excitação, e estuda a influência de carreadores, na forma de óxidos e haletos, sobre a excitação de impurezas traços em Al_2O_3 .

Com o advento da tecnologia do tório e seus compostos na indústria nuclear, começaram a surgir os métodos para o controle analítico de tais materiais. Em termos de espectrografia de emissão, houve quase que apenas uma transcrição dos métodos empregados para o urânio; pouca coisa tem sido estudada com maior riqueza de detalhes, a não ser algumas variações nas técnicas de preparação de amostras e de excitação. Não se constatou trabalho algum referente à determinação espectrográfica de impurezas gerais em compostos de tório, em que houvesse existido a preocupação de se medir a eficiência relativa dos carreadores espectroquímicos; tampouco se tem estudado a influência da estória físico-química da amostra e sua importância sobre a sensibilidade do método, precisão e exatidão dos resultados.

Goleb⁽¹²⁾ foi o primeiro autor a publicar um trabalho sobre a determinação espectrográfica (semiquantitativa) de impurezas em tório, segundo a técnica da destilação com carreadores. De maneira idêntica a Scribner e Mullin, utiliza o óxido de gálio em mistura com a matriz (ThO_2). A proporção empregada, todavia, é de 1 parte Ga_2O_3 : 10 partes ThO_2 .

Burelbach e March⁽⁷⁾ descrevem uma revisão de métodos espectrográficos para a determinação de impurezas em tório, utilizados por vários laboratórios.

No Laboratório de "Ames"⁽⁷⁾ as determinações de B, Cd e Zn são feitas por meio da técnica da destilação com carreadores (6% AgCl); os elementos Al, Be, Ca, Fe, Mg, Mn e Zr são analisados por meio de uma centelha em pastilhas condutoras, preparadas pela mistura de ThO_2 e grafita na proporção de 1:1. Os padrões são preparados a partir da precipitação de hidróxido de tório pelo tratamento de soluções de nitrato de tório com excesso de hidróxido de amônio.

O Laboratório Nacional de "Argonne"⁽⁷⁾ apresenta um método para a determinação semiquantitativa de 28 impurezas, utilizando 10% de Ga_2O_3 como carreador e u'a massa de apenas 30 mg no eletrodo. Um detalhe técnico interessante é que os eletrodos preparados para a queima são previamente colocados em uma estufa a 100°C , por um período mínimo de 15 minutos; este tratamento contribui para uma queima mais uniforme das amostras, pois elimina-se qualquer umidade acumulada durante todo o processo de preparação.

O "Batelle Memorial Institute"⁽⁷⁾ emprega 6% AgCl como carreador e Bi como padrão interno. Os padrões são sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido. As amostras são simplesmente calcinadas tório metálico de 850 a 1000°C , durante algumas horas; hidróxido, peróxido, oxalato, iodato, cloreto, perclorato ou nitrato de tório são facilmente convertidos a óxido de 900° a 1000°C ; o sulfato ou peróxido de tório, precipitados a partir de soluções sulfúricas ácidas, devem ser calcinados de 1200 a 1300°C . Para a determinação de molibdênio, utiliza-se um método de pré-concentração, baseado na coprecipitação de sulfeto de molibdênio, usando-se sulfeto de cobre como arrastador.

Alguns dos mencionados laboratórios, principalmente o de Ames, realizaram alguns estudos sobre a análise espectrográfica de boro e de cádmio e os problemas envolvidos. Quanto ao boro, as maiores dificuldades se relacionam à facilidade de contaminação e ao caráter volátil de seu óxido. A maioria daqueles laboratórios verificou que existe uma grande probabilidade de contaminação com boro durante a calcinação das amostras a não ser que se utilize uma mufla revestida com quartzo.

O problema da perda de boro durante a calcinação foi estudado em detalhes pelo Laboratório de Ames. Verificou-se que a fração de boro que não se funde é, em grande parte, influenciada pela constituição química, física e cristalina da matriz e pelas impurezas associadas. Verificou-se também que existe uma perda de boro em torno de 56% quando se calcina tório metálico em presença de ar, ao passo que quando se trabalha com soluções, as perdas podem chegar a 78%.

Além dos efeitos da preparação da amostra sobre o problema das perdas de boro, deve-se também considerar a temperatura da mufla e o tempo de calcinação. Verificou-se que ocorre um aumento na perda quando se empregam temperaturas mais elevadas ou longos períodos de calcinação.

A análise espectrográfica de cádmio também apresenta problemas de perdas devido à facilidade com que ele se volatiliza. O Laboratório de Ames verificou perdas superiores a 95%, tanto pelo método direto de calcinação de tório metálico como por meio de soluções.

Nakazima e Fukushima⁽¹⁸⁾ determinam 17 impurezas em tório, empregando 4% AgCl como carreador.

A National Lead Company of Ohio⁽¹⁹⁾, em seu manual de laboratório, descreve uma coletânea de métodos espectrográficos para determinação de impurezas em compostos de tório. Para determinação semiquantitativa de impurezas gerais utiliza-se 5% de uma mistura carreadora constituída de Ga_2O_3 e AgCl na proporção de 2:3, respectivamente. Apresentam-se três outros métodos semiquantitativos, sendo que um é para Ca, Li, Na e Ba, outro para K e um terceiro para Ti, empregando-se 100 mg de uma mistura constituída de 400 partes ThO_2 :25,5 partes AgCl. Apresenta-se também outro método específico para determinação de Zr, empregando-se 10% AgCl como carreador.

Nelms e Vogel⁽²⁰⁾ apresentam um método para a determinação simultânea de Ca, Li e K em óxidos de tório de elevada pureza, usando a técnica da destilação fracionada e Ga_2O_3 ou AgCl como carreadores. Estes autores utilizaram um recurso extremamente interessante, a fim de registrar, em uma mesma placa fotográfica (1-N, Kodak), as linhas espectrais mais sensíveis para aqueles três elementos: Ca 3933,67 Å, Li 6707,84 Å e K 7664,91 Å. Montou-se um pequeno filtro Corning 3484 no plano focal do espectrógrafo justamente na posição do K 7664,91 Å, a fim de remover em 2ª ordem as bandas de cianogênio. Os comprimentos de onda das linhas analíticas utilizadas são suficientemente separadas para permitir a colocação de tal filtro. Desta maneira registraram-se as linhas do Li e do K na primeira ordem do espectro e a linha do Ca na segunda ordem, sem interferências das bandas de cianogênio.

Existe um trabalho publicado por Graff⁽¹⁴⁾ no qual o autor apresenta estudos sobre a variação das dimensões do eletrodo na técnica da destilação com carreador (2% Ga_2O_3/ThO_2).

Roca⁽²³⁾ apresenta um método para a determinação de 14 impurezas gerais em compostos de tório. Utiliza também a técnica da destilação fracionada, empregando-se Ga_2O_3 como carreador. Para a determinação de Ti e Ca, ThO_2 e Ga_2O_3 são misturados na proporção 10:1, respectivamente. Os elementos restantes são determinados com 3% Ga_2O_3 .

Blank e Reusch⁽⁶⁾ realizaram estudos com algumas misturas de carreadores. Os primeiros ensaios foram feitos com 6% de uma mistura preparada com AgCl e LiF na proporção de 11:1, respectivamente. Estudou-se também uma mistura constituída de Ga_2O_3 -AgCl-LiF, na proporção de 6% em relação a uma matriz de ThO_2 , a fim de se obter melhor sensibilidade para o Al e o Zr. Estabeleceu-se também um programa analítico empregando-se 3% da mistura 11 AgCl: 1 LiF; embora tenha ocorrido um aumento de precisão nas medidas do Mg, Mn e Mo, houve, ao mesmo tempo, uma diminuição em relação ao Zr. Escolheu-se a mistura carreadora 6% AgCl-LiF para a análise rotineira pois apresentou uma melhor combinação entre reprodutibilidade e resposta espectral para a maior parte das impurezas consideradas.

Del Grosso⁽¹⁰⁾ descreve vários métodos para a análise espectrográfica de impurezas em tório. Em relação à técnica da destilação com carreadores, apresentam-se três métodos, todos eles empregando 2% AgCl em relação à matriz de tório (ThO_2). O primeiro método foi desenvolvido para a determinação de 22 impurezas gerais; para o boro e o cádmio empregam-se outras condições experimentais, em especial o uso da 2ª ordem do espectro (boro), com uma rede de difração de 30000 linhas/polegada, a fim de evitar a interferência de algumas linhas fracas de tório; para o lítio e o sódio, os parâmetros são mais ou menos semelhantes, incluindo-se o uso de alguns filtros ópticos e placas Kodak IV-F.

Embora a técnica da destilação com carreadores possa ser empregada com sucesso na determinação de muitas impurezas, existem certos elementos que não são detectados com sensibilidade suficiente. Em particular, para aqueles elementos que formam óxidos com ponto de ebulição elevado ou que se convertem, durante a aplicação de um arco de corrente contínua, em carbetos ou nitretos

refratários, a aplicação da técnica da destilação com carreador passa a ser ineficiente e a sensibilidade espectral conseguida é muito pequena. Para tais elementos pode-se conseguir melhores resultados, em termos de volatilização, misturando-se a amostra com maior quantidade de um determinado sal, ou mesmo grafita. Em geral, este procedimento é acompanhado do uso de correntes mais altas e, conseqüentemente, causa uma volatilização parcial ou completa da matriz, assim como das impurezas presentes.

Um composto que pode agir como tampão é o óxido de índio, tendo já sido usado para a determinação de impurezas traços em resíduos, cinzas e, inclusive, combustíveis nucleares. Quando empregado em pequena quantidade, o In_2O_3 atua como um carreador. Todavia, em uma quantidade de 10% em relação à matriz, o óxido de tório também é carregado para a zona do arco e, nesse caso, o In_2O_3 age mais como um tampão do que como um carreador seletivo.

Um outro tampão que tem sido utilizado consta de uma mistura de BaF_2 e grafita na proporção 1:1. Nesse caso, a grafita favorece as características da queima enquanto que o fluoreto de bário aumenta a volatilidade de certos elementos. Sabe-se que as reações que ocorrem em altas temperaturas na cratera de um eletrodo levam à formação de fluoretos voláteis.

Del Grosso⁽¹⁰⁾ emprega a técnica de queima com tampão para determinar Ca, Mo, Ti, W, Al e Si em óxido de tório. Para os elementos Ca, Mo, Ti e W emprega-se uma mistura de In_2O_3 e ThO_2 na proporção 1:9, respectivamente. Para os elementos Al e Si utilizam-se 3 partes ThO_2 : 2 partes de uma mistura tampão constituída de BaF_2 e grafita (1:1).

Avni⁽⁴⁾ desenvolveu a chamada "técnica da região catódica", em um arco de corrente contínua, para determinação de 35 impurezas em matriz de óxido de tório ou de zircônio. As linhas espectrais dos elementos são medidas usando-se apenas a "região catódica" (0,1 mm abaixo do eletrodo superior) ao invés de todo o arco. Demonstrou-se que para o urânio⁽³⁾ aquela região é extremamente conveniente pela presença de pequena quantidade de átomos da matriz, na forma atômica ou iônica, e pela grande quantidade de linhas atômicas e iônicas devidas aos espectros das impurezas. O método é direto, sem utilização de carreadores, não se fazendo necessária qualquer separação física ou química prévia das impurezas.

Uma outra técnica, pouco difundida, é a da "separação térmica". Trata-se de uma pré-concentração por evaporação térmica, realizada inicialmente por pesquisadores russos. Segundo Zaidel et alii⁽²⁹⁾, muitas impurezas destilam de matrizes refratárias, como U_3O_8 , ThO_2 e ZrO_2 , a uma temperatura abaixo da temperatura de evaporação da matriz e se condensam em um eletrodo receptor resfriado. As impurezas depositadas sobre este eletrodo são, então, excitadas convencionalmente por um arco de corrente contínua ou por uma centelha de alta tensão. Pode-se evaporar amostras pesando até 2g, melhorando os limites de detecção para muitas impurezas. A aplicação desta técnica exige aparelhagem complicada e se limita à determinação de elementos traços cujas pressões de vapor e potenciais de ionização sejam bem diferentes dos da matriz.

Os métodos que fazem uso de separação ou enriquecimento prévio das impurezas são utilizadas unicamente nos casos em que uma queima direta não conduz a resultados satisfatórios. É o caso de elementos refratários, que se comportam espectroquimicamente de maneira semelhante ao tório; a aplicação da técnica da destilação com carreadores não produz um fracionamento na volatilização das impurezas, havendo entrada de tório na região do arco e, conseqüentemente, um número muito grande de interferências. Um exemplo característico é a determinação de terras raras e outros elementos refratários como Nb, Ta e Zr. Além deste problema, existe o fato de que muitas vezes requer-se baixos limites de determinação, impossíveis de serem atingidos por meio da aplicação de uma técnica de queima direta.

O "Knolls Atomic Power Laboratory"⁽¹⁷⁾ apresenta um método para a determinação espectrográfica de 15 impurezas gerais em compostos de tório. Dilui-se uma solução de nitrato de tório

para uma concentração 0,25M em nitrato e extrai-se cinco vezes com igual volume de uma solução 0,5M de tenoil-trifluoroacetona (TTA) em xileno; evapora-se a fase aquosa até o equivalente a 0,06 g Th/0,5 ml e, então, procede-se a análise espectrográfica.

O "Oak Ridge National Laboratory"⁽⁷⁾ emprega um método de separação química e determina Al, Be, Ni, Cu, Cr e Mn. O tório é extraído com TBP a partir de uma solução 5 N HNO₃. A fase aquosa remanescente é analisada espectrograficamente pela técnica do eletrodo poroso. Para o elemento ferro, faz-se a separação por meio de uma resina aniônica, utilizando-se, em seguida, a mesma técnica espectrográfica.

Atwell e Heller⁽²⁾ apresentam um método para determinação de Hf e Zr em compostos de urânio e tório. Hf e Zr são separados por extração da matriz com TTA, trabalhando-se em meio clorídrico. Pode-se detectar no arco 1 micrograma de háfnio ou de zircônio. Empregam um tampão composto de grafita e Li₂CO₃, na proporção 2:1, respectivamente.

Via de regra os métodos diretos (destilação com carreador) são relativamente sensíveis para a determinação de impurezas gerais ao nível de traços, em conformidade com o nível de contaminação normalmente encontrado em compostos de tório nuclearmente puros.

De acordo com o levantamento bibliográfico apresentado, os trabalhos de determinação espectrográfica de impurezas gerais em tório são pouco numerosos, principalmente quando comparados com as publicações referentes aos compostos de urânio.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

II.1 – O Método da Destilação Fracionada

Os fenômenos que se processam nas fontes de luz usadas em análise espectroquímica são extremamente complicados. Tais fenômenos estão relacionados basicamente com o mecanismo de conversão da amostra líquida ou sólida ao estado gasoso e com o tipo de influência que exerce os próprios componentes da amostra. Ambos os processos estão bastante interligados e devem ser considerados conjuntamente. A composição do plasma em qualquer momento é determinada pela maneira como ocorre o processo de evaporação da amostra e pelas velocidades de difusão dos vários componentes da amostra na zona da descarga. Conseqüentemente, o método de introdução da amostra na fonte é um dos fatores mais importantes que determinam o processo da análise espectral. É muito difícil de se seguir ou conhecer completamente as diversas circunstâncias que influenciam o curso da análise em um determinado momento (peculiaridades do meio no qual se efetua o aquecimento da amostra, por exemplo, natureza dos eletrodos; reações de oxidação e de redução que ocorrem rapidamente em temperaturas elevadas e que produzem variação nas velocidades e seqüência de entrada dos componentes individuais da amostra na zona de descarga; decomposição das substâncias no plasma). Conseqüentemente, a escolha de um ou outro método de análise deve obedecer a um objetivo concreto.

Pode-se afirmar que a circunstância mais importante é a natureza da evaporação da amostra. Sob certas condições os componentes da amostra volatilizam-se rapidamente e de uma maneira completa; neste caso, as velocidades de entrada dos componentes individuais da amostra diferirão pouco entre si. Este método de introdução da amostra na fonte de luz deve ser usado a fim de que amostras de composição variável tenham uma influência tão pequena quanto possível na exatidão da determinação das impurezas ou componentes de um concentrado.

Os métodos de introdução das amostras na zona de descarga, ocorrendo a separação dos componentes da amostra durante o processo de entrada no plasma, são bastante diferentes. Baseiam-se no fenômeno desde há muito conhecido e tratado como **evaporação fracionada** das amostras nas várias fontes de luz.

Um eletrodo de carvão ou grafita em um arco, na cratera do qual se coloca a amostra, pode ser considerado como um pequeno forno aquecido por uma corrente elétrica. Durante o aquecimento de tal forno, vários componentes da amostra evaporam a diferentes velocidades e, conseqüentemente, a composição da nuvem gasosa do arco muda continuamente à medida que se queima a amostra. A variação na composição da chama, por sua vez, influencia muito as temperaturas do plasma e dos eletrodos, assim como a velocidade de difusão das partículas presentes na zona de descarga e as correntes de convecção que produzem a remoção das substâncias da amostra. Estes fenômenos, tanto quanto os processos químicos que ocorrem em altas temperaturas, determinam a seqüência de entrada dos componentes da amostra no plasma.

As séries de volatilidade, tanto para os elementos como para os seus óxidos, indicam a seqüência de entrada dos vários elementos na chama do arco⁽²⁹⁾. Estas séries apresentam grande utilidade quando da aplicação dos métodos de destilação fracionada na análise de materiais puros, os quais são fornecidos, geralmente, na forma de metais ou de seus óxidos.

A distribuição dos elementos nesta seqüência depende principalmente de dois fatores: 1) dos pontos de ebulição destes elementos e, 2) da tendência a formar compostos relativamente não voláteis durante o processo da evaporação no arco (carbeto, por exemplo). Desde que a formação de carbeto ocorre em temperaturas comparativamente altas, os elementos que possuem baixos pontos de ebulição, via de regra, não formam carbeto e sua posição nas séries de volatilidade é determinada principalmente pelo ponto de ebulição.

Série de Volatilidade I – Elementos Livres:

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W e B.

Devemos ter em mente, todavia, que a posição de um elemento pode também depender dos pontos de ebulição de ligas de dois ou mais componentes que se podem formar no arco, cujos pontos de ebulição diferem substancialmente dos pontos de ebulição dos componentes individuais.

Da mesma forma, para os elementos passíveis de formação de carbeto durante o processo de aquecimento em um arco elétrico (eletrodos de carvão ou grafita), sua posição na série de volatilidade depende de quão rapidamente se processa a formação do carbeto a uma dada temperatura e dos pontos de ebulição deste elemento e de seu carbeto. A posição da amostra na cavidade do eletrodo, a profundidade da cavidade e a presença de contato com carvão ou grafita influenciam muito o grau de formação de carbeto relativamente não voláteis. O comportamento do boro, que possui grande influência na qualidade de materiais atômicos, é de um interesse especial nesse caso. Quando se aquece uma amostra em um arco de carvão ou grafita pode-se formar o carbeto de boro que impede a determinação da quantidade de boro com sensibilidade e exatidão necessárias.

Série de Volatilidade II – Óxidos:

Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Te, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Sc, Mo, Re, Zr, Hf, terras raras, Th, Nb, Ta, W e B.

Por meio da comparação dos elementos com seus óxidos nas séries de volatilidade, observa-se que a ordem de colocação dos elementos é aproximadamente a mesma em ambas as séries. Isto se deve

em parte à dissociação de muitos óxidos, os quais são reduzidos pela grafita em temperaturas elevadas. A posição do boro no final da série se explica também pela habilidade de seu óxido ser reduzido pelo carbono, formando o carbetos. Elementos como urânio, tório, zircônio e nióbio possuem óxidos refratários e relativamente não voláteis, cujas decomposições ocorrem com dificuldade e são acompanhadas da formação de carbetos de baixa volatilidade. A posição do Mo e do W na série de volatilidade dos óxidos é determinada pelo fato de que os óxidos superiores de Mo e W possuem volatilidade comparativamente alta mas são instáveis em temperaturas elevadas no arco e se convertem em óxidos inferiores de baixa volatilidade ou se reduzem aos metais que possuem pontos de fusão elevados e tendem a formar carbetos.

11.2 – O Método da Destilação Fracionada com Carreador

O fenômeno da destilação fracionada tem sido a base para o desenvolvimento de métodos espectroquímicos para o controle de impurezas em muitos materiais usados na tecnologia nuclear (urânio, tório, zircônio). Cronologicamente, a primeira solução bem sucedida foi o trabalho de Scribner e Mullin⁽²⁴⁾, no uso do fenômeno da destilação fracionada em um arco de corrente contínua, para determinar 33 elementos em matriz de U_3O_8 .

Basicamente, o método de Scribner e Mullin obteve um bom resultado por três razões principais: 1) convertem-se as amostras de urânio ao octóxido (U_3O_8) de difícil volatilização; 2) utiliza-se um eletrodo de grafita de construção especial que permite manter aproximadamente a mesma temperatura no volume total da amostra durante a análise; 3) as amostras de U_3O_8 são misturadas com uma pequena quantidade de carreador-substância que leva a uma combustão estável do arco durante um tempo suficiente para que ocorra a evaporação de muitas impurezas.

A construção do anodo de grafita pode ser vista na Figura 1. O seu diâmetro é aproximadamente 6,15 mm e o comprimento 15,9 mm. A amostra (normalmente ao redor de 100 mg em massa) ocupa aproximadamente 1/4 da profundidade da cavidade (cratera) produzida na parte superior do anodo. A barra fina (pedestal) isola bem o anodo e, conseqüentemente, com exceção da extremidade superior do eletrodo, que se encontra a uma temperatura muito elevada, o anodo se aquece uniformemente em quase toda sua extensão. Isso permite o aquecimento de toda a amostra a uma temperatura definida, que é fixada pela corrente que passa através do arco. A construção do eletrodo, proposta por Scribner, e que permite um certo controle sobre a temperatura de aquecimento, é um fator importante no método da destilação fracionada.

Os autores do método da destilação fracionada tiveram a idéia de introduzir uma pequena quantidade de uma substância – carreador – na amostra de U_3O_8 porque observaram um aumento na intensidade do espectro de certas impurezas quando havia uma quantidade relativamente alta de outras impurezas na amostra.

Estabeleceu-se experimentalmente que um carreador eficiente deve possuir volatilidade "média" de forma que a corrente de vapores não seja muito intensa mas que se mantenha estável durante a exposição. O potencial de ionização do carreador deve ser tal que a temperatura do plasma seja favorável para a excitação do espectro de um grupo considerável de elementos. É óbvio que o carreador não deve ser um elemento incluído entre as impurezas a serem determinadas. Visto que o carreador é introduzido na amostra em quantidades consideráveis, ele deve possuir um espectro simples, a fim de evitar interferências de suas linhas com as linhas analíticas das impurezas.

11.3 – O Papel do Carreador no Método da Destilação Fracionada

Inicialmente acreditava-se que o carreador (Ga_2O_3) pudesse aumentar a velocidade de evaporação das impurezas. Posteriormente, surgiu uma outra hipótese, devida a Nachtrieb⁽¹⁷⁾, afirmando

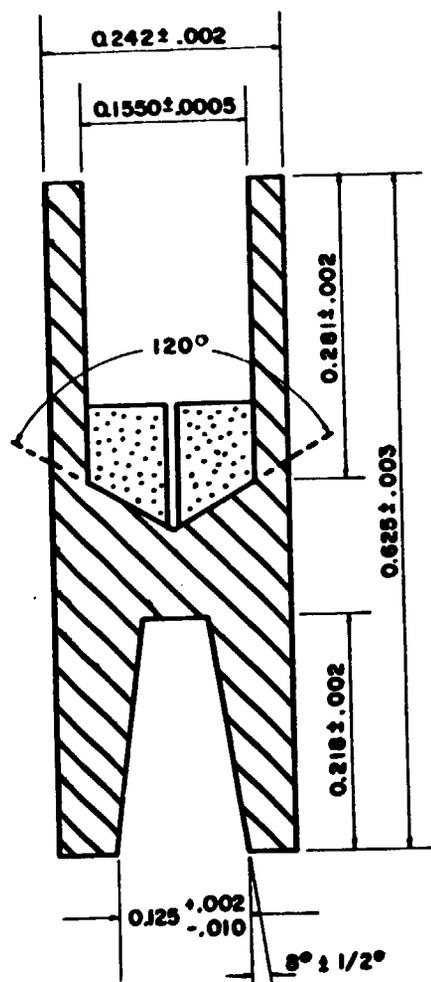


Figura 1 - Geometria do Anodo de Grafite Utilizado na Técnica da Destilação com Carreador (Dimensões em Polegadas).

que a sublimação controlada de impurezas, a partir de matrizes refratárias (de difícil volatilização), por meio de um carreador, é semelhante à ação dos vapores d'água que permitem a destilação fracionada de líquidos orgânicos. Fred e Scribner⁽¹¹⁾ afirmam que a introdução do carreador produz um aumento na velocidade absoluta de sublimação (em gramas/segundo).

Sem dúvida, a introdução de uma quantidade considerável de uma substância relativamente volátil produz a estabilização da descarga do arco. Quando se utiliza o eletrodo proposto por Scribner mas não se introduz o carreador de óxido de urânio, ou outra substância de difícil volatilização, pode-se observar a entrada fracionada de várias impurezas no arco. Todavia, neste caso, a queima no arco é muito instável. Quando as concentrações das impurezas são baixas, o fundo espectral aumenta apreciavelmente e o enegrecimento das linhas das impurezas tem pouca reprodutibilidade de um espectrograma para outro.

Quando se introduz um carreador em uma amostra de difícil volatilização observam-se três períodos diferentes de combustão no arco. Primeiro (5-10 segundos) a queima no arco é muito instável e os vapores dos elementos mais voláteis (Zn, Ag, Cd) entram na chama. Vem, então, o período de combustão estável do arco (30-40 segundos) coincidindo com a entrada dos vapores do carreador na descarga. Depois que a maior parte do carreador se evapora da amostra, a queima no arco é instável e, subsequentemente, a matriz refratária começa a entrar na chama.

Baseando-se apenas nas informações anteriores, não se pode concluir que o carreador (Ga_2O_3) influencia a velocidade de evaporação das impurezas, mesmo considerando-se o aumento de intensidade das linhas espectrais. Existem alguns experimentos, usando traçadores radioativos que confirmam a conclusão de que o carreador não exerce ação alguma no curso da evaporação das impurezas⁽²⁹⁾. Desta forma, a suposição de um aumento nos vapores das impurezas devido ao fluxo dos vapores do carreador carece de fundamento.

Todavia, a introdução de um carreador é útil porque quando se evapora uma quantidade relativamente grande do mesmo, a temperatura da amostra se mantém quase que constante e, além disso, o óxido de urânio não se decompõe e não entra na chama do arco (a temperatura da amostra durante o período de evaporação do carreador não excede 2000-2200°C). O mesmo se diz a respeito de outros óxidos ThO_2 , ZrO_2 .

Portanto, a ação do carreador se reduz a uma estabilização da combustão do arco e estabelecimento de uma temperatura de descarga que é ótima para a excitação de muitas impurezas. Todavia, é impossível explicar completamente a ação do carreador pela sua influência na temperatura da descarga.

Resta admitir que a entrada de uma grande quantidade dos vapores do carreador no plasma não muda as velocidades de evaporação das impurezas (as quais se determinam pela temperatura da amostra) mas altera, de certa forma, as condições de remoção das impurezas da zona de descarga; este fato conduz a um aumento temporário da concentração das impurezas no plasma, devido a uma diminuição da velocidade de remoção das impurezas.

A concentração dos átomos no plasma se determina pelas velocidades de entrada destes átomos (provenientes da amostra) e velocidades de remoção dos mesmos da zona de descarga (difusão e remoção por meio de correntes de convecção). A ação positiva do carreador consiste provavelmente em diminuir a velocidade do processo de difusão e remoção por convecção durante a queima estável do arco, cujo plasma contém uma quantidade considerável de átomos e íons do carreador. Neste caso, as concentrações das impurezas no plasma e, correspondentemente, as intensidades das linhas, devem aumentar. Devemos também levar em consideração o fato de que os carreadores normalmente utilizados (Ga, In, metais alcalinos) reduzem a temperatura de descarga, o que deve diminuir um pouco a velocidade de difusão e transferência por convecção e, correspondentemente, levar a um aumento da concentração dos átomos das impurezas na região do plasma.

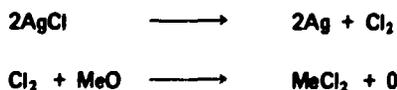
Existe ainda um outro fator que é a distribuição especial das impurezas na coluna do arco. As experiências de Belyaev e Vainshtein^(5,28) mostram que a influência favorável do carreador sobre a intensidade das linhas das impurezas pode ser devida ao fato de que as substâncias usadas como carreadores se caracterizam por uma distribuição simétrica em forma de cúpula na coluna da descarga, com uma concentração máxima de átomos no centro da coluna do arco. Tal distribuição do carreador leva a uma concentração forçada das impurezas na região central do arco e uma diminuição na remoção das impurezas na zona da descarga. Possivelmente, o fenômeno, desde há muito conhecido em análise espectroquímica, da forte influência da composição da amostra sobre a intensidade das linhas do elemento a ser determinado, é devido, até certo ponto, a uma determinada distribuição dos vapores daquela impureza na coluna do arco, distribuição esta que é fixada pelos componentes básicos da amostra.

As considerações anteriores se baseiam em resultados obtidos principalmente com o óxido de gálio (Ga_2O_3). Segundo Zaidel⁽²⁹⁾, quando se aquecem amostras de óxidos de urânio, tório e zircônio, o óxido de gálio não reage quimicamente, salvo raras exceções, com o componente básico da amostra ou mesmo com as impurezas.

Naturalmente, nos casos em que as substâncias utilizadas como carreadores reagem com a matriz e com as impurezas, durante o aquecimento no arco, pode ocorrer uma mudança substancial na velocidade de evaporação das impurezas das amostras. Melamed e Saltýkova⁽¹⁶⁾, usando traçadores radioativos (^{113}Sn e ^{123}Sn), verificaram que a velocidade de evaporação do estanho no óxido de titânio aumenta quando se introduz enxofre elementar na amostra. Os autores explicam este fato pela formação do sulfeto de estanho que é volátil.

O cloreto de prata, introduzido na amostra como carreador, exerce grande influência na velocidade de evaporação de um certo número de impurezas. Observa-se o mesmo efeito quando se utilizam os cloretos de chumbo e cobre.

Os fenômenos observados podem ser explicados pelo fato de que quando a temperatura aumenta ocorrem reações químicas do tipo:



levando à formação de cloretos dos elementos que se volatilizam de imediato.

As melhores condições para cloração dependem da natureza da matriz e das impurezas que são determinadas. Por exemplo, na análise de ZrO_2 deve-se empregar no máximo 20% de AgCl ; quando se aumenta a quantidade de AgCl ocorre uma cloração de ZrO_2 e começa a excitação do espectro do zircônio.

A formação de compostos voláteis das impurezas, quando se adicionam tais carreadores, leva a um aumento da sensibilidade da análise. Naturalmente, nestes casos a ação do carreador é seletiva pela própria natureza e dificilmente se conseguirá um aumento simultâneo na sensibilidade, para várias dezenas de elementos contaminações.

Observações

- 1) A volatilização das impurezas de uma amostra geralmente não é completa durante o processo de queima. No caso do urânio e do óxido de gálio, apenas 10 a 20% da quantidade total da impureza se volatilizam. Esta proporção muda, dependendo do carreador e do elemento impureza considerado.

- 2) Parece não haver relação alguma simples ou direta entre a eficiência do carreador e a sua volatilidade, ponto de fusão, ou qualquer outra propriedade física.
- 3) Daniel⁽⁸⁾ confirma a existência do efeito matriz no método da destilação com carreador. Observou a existência de respostas nitidamente diferentes de muitos elementos em diferentes matrizes, quando da aplicação de um mesmo procedimento experimental. Por exemplo, alguns elementos são facilmente determinados ao nível de traços em uma matriz de urânio, mas não são detectados, mesmo em altas concentrações, quando incorporados a uma matriz de óxido de plutônio. As mesmas discrepâncias existem em relação a outras matrizes. O autor não menciona, todavia, a possibilidade de ocorrência do efeito matriz em amostras de mesma natureza mas obtidas segundo tratamentos químicos diversos.
- 4) O fenômeno conhecido como "popping" ocorre freqüentemente na análise de urânio, embora seja menos comum com outras matrizes. Este fenômeno se caracteriza pela ejeção rápida de toda a amostra da cratera do eletrodo, em geral entre o 5° e o 10° segundo de excitação. O fenômeno é imprevisível e desconhecem-se as razões pelas quais ele ocorre. A amostra é ejetada na forma de uma pastilha sinterizada, ao invés do pó empregado originalmente.
- 5) Daniel⁽⁸⁾ estudou a influência do tamanho das partículas na intensidade do espectro de emissão das impurezas de amostras de U_3O_8 , usando-se Ga_2O_3 como carreador. Verificou que o tamanho das partículas das amostras exerce uma influência significativa na quantidade total do elemento impureza excitado durante os 60 primeiros segundos de exposição. Uma diminuição no tamanho das partículas leva a um aumento de emissão das impurezas, atingindo um máximo de emissão com amostras de partículas de até 20000 nm. Para partículas menores que 20000 nm verifica-se uma diminuição na intensidade do espectro.
- 6) Daniel⁽⁸⁾, estudando as reações que ocorrem entre a matriz (U_3O_8) e o carreador (Ga_2O_3), demonstrou a importância da formação de misturas eutéicas, com pontos de fusão inferiores à temperatura do arco. A formação de um eutético com a matriz libera as impurezas presas na rede do cristal, permitindo que elas se dissolvam na própria mistura eutética ou que se volatilizem sem ocorrência de reações complementares.
- 7) Pepper et alii^(21,22), estudaram a influência do tipo de grafita (eletrodos) no método da destilação com carreadores aplicado à determinação de impurezas em U_3O_8 . Verificaram que, para muitos elementos, as sensibilidades diminuem à medida que a resistência elétrica específica da grafita aumenta a valores superiores a $5 \cdot 10^{-4}$ ohm. polegada. Quando se tem uma alta resistência, a grafita da parede externa do eletrodo se consome, retardando e mesmo interrompendo o processo da destilação com carreador. Devido às diferenças em sensibilidade, os autores sugerem a construção de novas curvas analíticas quando ocorrer uma mudança de um tipo de grafita para outro.

11.4 – O Efeito Matriz X Intensidade das Linhas Espectrais

O fenômeno do efeito matriz é conhecido desde há muito e diz respeito à variação da intensidade das linhas espectrais com a composição e propriedades físicas do material a ser analisado.

Variações na composição química:

Ahrens e Taylor⁽¹⁾ apresentam um conjunto de exemplos que ilustram o fenômeno mencionado. Desde que uma mudança na composição química de uma amostra implica também em uma

variação de suas propriedades físicas, não é possível a ocorrência de casos em que se constata variações apenas na composição da matriz. A Figura 2 apresenta uma série de curvas analíticas de Sn em diversos compostos. O efeito matriz pode ser observado nitidamente: a intensidade do Sn 2840 Å em grafita é mínima, mas em Al₂O₃ e CaO é máxima.

Os mesmos autores mencionam um trabalho que descreve o que acontece com a intensidade das linhas espectrais quando se adicionam vários elementos, um a um, a um elemento inicial usado como matriz. Os resultados indicam uma seqüência de diversos elementos: Na, Sn, Fe, V, Al, Mn, Cd, Bi, Ca, Pb, Zn e Cu. Sob as condições de excitação utilizadas, os elementos localizados na esquerda da seqüência diminuem as intensidades das linhas daqueles situados à direita e vice-versa.

Variações nas propriedades físicas:

Um exemplo típico, mencionado por Ahrens e Taylor⁽¹⁾, é o da determinação de Hg em esfalerita (ZnS). O limite de detecção do Hg 2536 Å em esfalerita foi de 10 ppm; com padrões de sulfeto de zinco, precipitado em laboratório, obteve-se um limite dez vezes menor (100 ppm).

11.5 – Causas do Efeito Matriz

Volatilização

Uma variação na composição da matriz normalmente modifica as características de volatilização de um elemento. O efeito pode ser pequeno ou muito grande, como é o caso, por exemplo, de um aumento muito rápido na volatilização causado pela adição de certos tampões (NH₄Cl e grafita).

Embora uma mudança na composição da amostra possa alterar significativamente a intensidade espectral em um dado intervalo de tempo, a intensidade total emitida não varia muito desde que, evidentemente, a amostra seja submetida a um processo de combustão total.

Temperatura do arco

Uma variação na composição da matriz altera a composição do gás presente no arco e, conseqüentemente, seu potencial de ionização; este, por sua vez, influencia a temperatura do arco. A presença de sais alcalinos, por exemplo, reduz muito a temperatura na coluna da descarga.

Colisões de segunda ordem

Uma vez excitados, os átomos e os íons podem perder parte de sua energia por meio de colisões de segunda ordem. Uma mudança de composição da amostra leva a alterações do tipo e do número de tais colisões e podem afetar a intensidade das linhas espectrais.

As colisões, que normalmente causam excitação, podem ser representadas da seguinte maneira:

$A + B + \text{energia cinética} \rightarrow A + B^*$, onde B* é o átomo que se torna excitado (B*) e emite uma linha. A é o projétil (elétron, átomo ou molécula) que colide com B. Refere-se a tal tipo de colisão como sendo de "primeira ordem"; é normalmente encontrada em fontes de excitação usadas em análise espectroquímica. Em um outro tipo de colisão, a de "segunda ordem"; o átomo excitado libera sua energia de excitação, durante a colisão, em uma das duas maneiras:

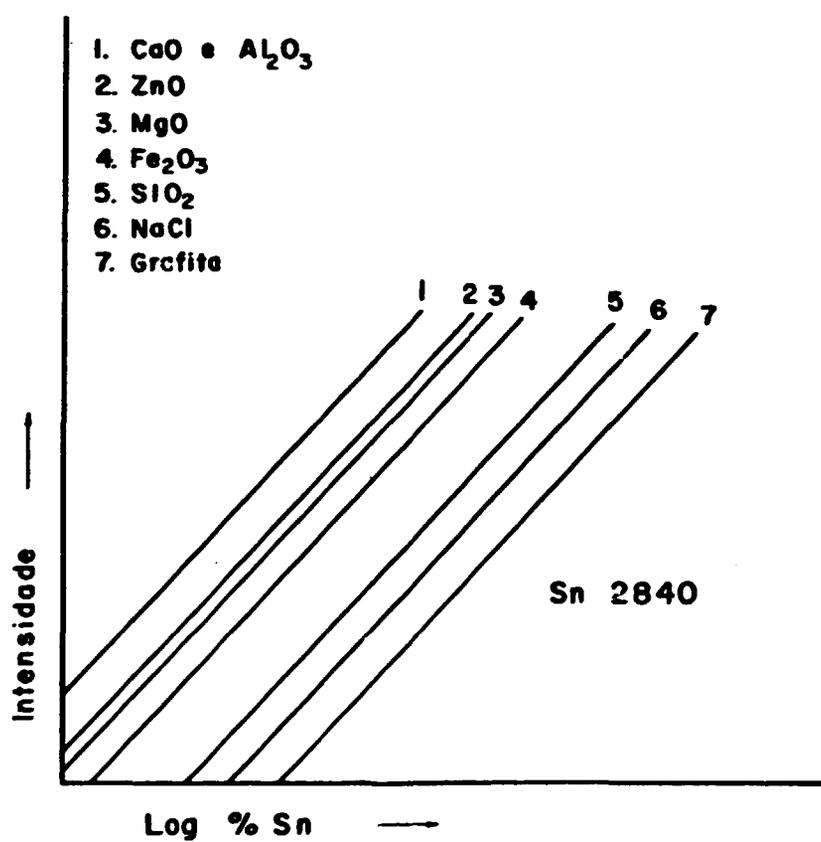


Figure 2 - Variação na Intensidade do Sn 2840 Å de Acordo com a Composição da Matriz



ou



O tempo de vida de um estado excitado varia, normalmente, de 10^{-7} a 10^{-8} segundos. Certos átomos, todavia, possuem estados excitados em que o elétron não é capaz de retornar espontaneamente ao estado normal. Nestes "estados metaestáveis" verifica-se um prolongamento do tempo de vida do estado excitado e aumenta a probabilidade de ocorrência de uma colisão de segunda ordem. Um átomo em estado metaestável pode voltar ao estado normal por meio de uma colisão de segunda ordem com outro átomo ou ser antes excitado a um estado mais alto de energia (não metaestável).

Presença de não-metais

Alguns elementos, que ocorrem como não-metais típicos em muitos compostos, possuem um potencial de ionização muito elevado; desta maneira, sua presença na coluna do arco não afeta a temperatura. Em consequência, os não metais típicos não exercem qualquer influência sobre a energia do arco quando ocorre uma variação na composição da amostra. Eles podem, todavia, influenciar de outras maneiras a intensidade do espectro. Alguns não-metais como, por exemplo, o oxigênio e alguns haletos formam com os metais, no arco, complexos moleculares relativamente estáveis e, em consequência, verifica-se uma diminuição do número de átomos de metal disponíveis para emissão das linhas.

A velocidade de volatilização de um elemento da cavidade de um eletrodo depende, até certo ponto, do ânion ao qual ele se acha ligado; a troca de um não-metal por outro pode ser a causa de uma mudança na intensidade do espectro daquele elemento.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Plano de Trabalho

Dividiu-se o trabalho experimental em três etapas principais, descritas sumariamente a seguir:

- Estudo da eficiência de carreadores espectroquímicos na volatilização de elementos traços de uma matriz de óxido de tório (ThO_2); aplicação da técnica de "destilação fracionada".
- Estudos sobre o "efeito matriz": a estória química e o tratamento térmico de compostos de tório.
- Aplicação dos resultados, conseqüentes dos estudos de carreador e do efeito matriz, no estabelecimento de um método espectrográfico para determinação de microconstituintes em matriz de ThO_2 .

A divisão do trabalho em três etapas é arbitrária; facilita, entretanto, a compreensão de todos os estudos realizados e permite visualizar os objetivos do trabalho como um todo. Na realidade, o

estabelecimento do método espectrográfico é apenas um exemplo de aplicação dos resultados experimentais (carreadores e efeito matriz).

III.2 – Estudo de Carreadores Espectroquímicos

Apresentou-se no Capítulo II (II.2. e II.3.) vários comentários sobre o uso e alguns mecanismos de ação dos chamados "carreadores espectroquímicos".

Como já foi mencionado anteriormente, os trabalhos publicados na literatura, referentes à determinação espectrográfica de impurezas gerais em compostos de tório, são omissos no critério de escolha dos carreadores. Este fato levou à planificação de um estudo sistemático da eficiência relativa de 20 carreadores no processo de volatilização de 27 elementos traços de uma matriz de óxido de tório (ThO_2). Considerou-se como critério de avaliação da "eficiência de um carreador" os valores relativos da intensidade do espectro emitido por cada uma das impurezas consideradas. Em outras palavras, um carreador foi considerado tanto mais eficiente, sob o ponto de vista de sensibilidade, quanto maior a intensidade do espectro resultante emitido por uma ou mais impurezas presentes na matriz de óxido de tório.

A eficiência de um carreador poderia também ser estudada em função da precisão e exatidão dos resultados. Todavia, uma das maiores preocupações, no desenvolvimento de um método espectroquímico para determinação de microconstituintes em um material de interesse nuclear, é a de se conseguir trabalhar ao nível de concentração de algumas poucas partes por milhão, ou mesmo, frações de ppm.

Um meio utilizado em análise espectroquímica para investigar a volatilização de elementos é a chamada "técnica da placa móvel". Esta consiste em registrar os espectros emitidos por uma amostra, em intervalos de tempos iguais e consecutivos, sem interrupção do arco elétrico. Na prática movimentam-se a placa fotográfica de 1 ou 2 mm após cada intervalo de tempo pré-determinado, em geral 5 ou 10 segundos. O tempo total de queima, em uma técnica que envolve a aplicação de um arco de corrente contínua, em geral não ultrapassa os 60-80 segundos; exposições superiores acarretam, normalmente, um fundo espectral excessivo. A técnica da placa móvel não oferece, a priori, informações sobre o mecanismo de volatilização e excitação das impurezas; permite, contudo, avaliar as intensidades relativas dos espectros das impurezas em cada um dos intervalos de tempo considerados. Assim, pode-se conhecer aproximadamente quando um determinado elemento iniciou e quando terminou seu processo de volatilização. Este fato é de grande importância no estabelecimento dos tempos de exposição e de pré-exposição. Conhecendo-se ainda os valores das intensidades relativas de uma determinada linha espectral nos diferentes intervalos de tempo, pode-se construir a "curva de volatilização" do elemento correspondente. Um estudo comparativo das áreas das diversas curvas de volatilização permite estabelecer, com certas ressalvas, que determinado carreador acarretou, como efeito final, um espectro mais intenso ou menos intenso, desta ou daquela impureza. A princípio, a área de uma curva de volatilização representa a intensidade integrada de uma linha espectral em um certo intervalo de tempo, ou seja, a intensidade que seria obtida no caso de se efetuar uma exposição durante o mesmo intervalo de tempo, sem movimentação da placa fotográfica.

Em se tratando de poucos carreadores e poucos elementos impurezas é possível uma interpretação dos resultados pela simples comparação visual das diferentes curvas de volatilização.

No presente trabalho, entretanto, optou-se pelo cálculo das áreas das curvas de volatilização, por meio da integração das intensidades relativas da linha espectral em função do intervalo de tempo correspondente. Tais cálculos foram realizados no Centro de Processamento de Dados do I.E.A. e só é possível utilizar o programa para a integração de 3 ou mais valores⁽¹³⁾. Alguns elementos volatilizam-se rapidamente, em um pequeno intervalo de tempo; em consequência, o número de pontos disponíveis (1 ou 2) para o cálculo das referidas curvas é insuficiente. Em dois casos mais específicos (Zn e Cd)

apresentam-se as próprias intensidades relativas dos espectros das impurezas nos diferentes intervalos de tempo.

O estudo de placa móvel não fornece, infelizmente, dados a respeito da precisão e exatidão dos resultados que podem ser conseguidos com o emprego de um determinado carreador. Além disso, a interpretação dos resultados por meio das áreas das curvas de volatilização não dá informação alguma sobre o fundo espectral e interferências devidas a uma possível volatilização da matriz; somente uma análise visual do próprio espectrograma permitirá chegar a algumas conclusões aproximadas. Tais informações serão mencionadas à parte.

Estudaram-se os seguintes carreadores: Na_2CO_3 , BaCO_3 , Li_2CO_3 , SrCO_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , CaO , MgO , CuO , GeO_2 , CdO , ZnO , AgCl , BaCl_2 , NaCl , KCl , LiF , NaF , CuF_2 e SrF_2 . Cada uma destas substâncias foi empregada, independentemente, nas concentrações de 2, 4 e 6% em relação a uma matriz de tório contendo as impurezas, resultando um total de sessenta diferentes possibilidades.

A escolha dos carreadores a serem estudados não foi totalmente arbitrária. Independentemente dos requisitos essenciais (Capítulo II.2.) procurou-se estudar três tipos de substâncias carbonatos, óxidos e haletos. Os efeitos produzidos por alguns óxidos e haletos metálicos são fartamente conhecidos e ilustrados em trabalhos de diversas naturezas, onde são usados como carreadores e tampões espectroquímicos. Os carbonatos foram também incluídos por serem menos conhecidos; ao se decomporem em altas temperaturas podem, talvez, criar condições favoráveis para a excitação dos elementos impurezas.

Estudaram-se as seguintes impurezas P, Al, Sb, Fe, Mg, Mn, Pb, Sn, Cr, Bi, Ni, Mo, V, Cu, Zn, Ti, Co, Ba, B, Si, As, Be, Ca, Na, Ag, Sr e Cd. Dividiram-se as impurezas citadas em dois grupos distintos, de diferentes concentrações; devemos lembrar que, devido à grande diferença entre as intensidades dos espectros emitidos por diferentes elementos sob as mesmas condições de excitação, é muito difícil a escolha de uma única concentração que resulte em espectros de intensidade conveniente para o estudo de placa móvel de 27 impurezas presentes em uma mesma matriz de ThO_2 ; a este fato deve-se acrescentar a possibilidade de ocorrência de um "efeito matriz", devido ao elevado número de impurezas presentes. No primeiro grupo estudaram-se os elementos P, Al, Sb, Fe, Mg, Mn, Pb, Ni, Sn, Cr, Bi, Mo, V, Cu, Zn, Ti e Co, cada um presente na concentração de $50\ \mu\text{g/g ThO}_2$. Os elementos restantes, Ba, B, Si, As, Be, Ca, Na, Ag, Sr e Cd, foram incluídos em um outro grupo, na concentração de $200\ \mu\text{g/g ThO}_2$.

A preparação de cada um dos dois grupos ficou condicionada a uma síntese preliminar de duas séries de padrões espectrográficos (Capítulo III.4.1.1.).

Com a divisão das impurezas em dois grupos, a aplicação dos vinte carreadores, nas concentrações de 2, 4 e 6%, houve que ser feita separadamente para cada grupo. Selecionou-se uma linha espectral para cada um dos 27 elementos considerados. Os carreadores foram incorporados aos padrões por meio de agitação em um vibrador mecânico por um período aproximado de 10 minutos.

Realizou-se o estudo de placa móvel com intervalos de tempo de 5 segundos, completando um período total de queima de 70 segundos. Considerando-se, como exemplo, um elemento que apresenta volatilização desde os 5 primeiros segundos até os 70 segundos finais de queima, faz-se a leitura densitométrica, e posterior conversão em intensidade relativa, das 14 linhas espectrais correspondentes (mesmo λ). Segue-se esse procedimento para cada uma das 27 impurezas, repetindo-se o processo para os 60 carreadores (20 carreadores, 2, 4 e 6%). Faz-se todo o estudo de placa móvel em triplicata; cada ponto das curvas de volatilização resultou de média aritmética de três valores de intensidade relativa. As áreas das curvas de volatilização foram computadas até 50 segundos uma vez que, na prática, dificilmente se utilizam exposições superiores àquele tempo.

As condições experimentais foram, evidentemente, mantidas constantes no decorrer de todo o

estudo de placa móvel. Fez-se a excitação por meio de um arco de corrente contínua de 10 ampères; utilizou-se uma fenda de 25μ sem emprego de filtro óptico e manteve-se fixa uma carga de 100 mg no anodo de grafita. Outros parâmetros assim como os equipamentos, são os mesmos empregados no desenvolvimento de toda a parte experimental.

Os valores relativos das áreas das curvas de volatilização estão apresentados nas Tabelas I a XXV. Paralelamente ao valor relativo de cada área encontra-se indicado o intervalo de tempo no qual se integrou a intensidade da linha espectral. Portanto, além de uma informação quantitativa, relativa à volatilização de um elemento, tem-se o período de tempo aproximado em que ocorreu tal volatilização.

As Tabelas XXVI e XXVII apresentam as intensidades relativas das linhas espectrais dos elementos Zn e Cd nos diversos intervalos de tempo. Qualquer que seja o carreador utilizado, a volatilização daqueles elementos é muito rápida e dificilmente se processa após os 15 primeiros segundos de queima. A apresentação destas duas tabelas decorre da impossibilidade de aplicação do programa de computador, fato já mencionado anteriormente.

A Figura 3 apresenta, a título de ilustração, algumas curvas de volatilização do elemento sódio.

A partir dos resultados contidos nas Tabelas I a XXVII pode-se extrair várias informações.

Observa-se, antes de tudo, que existe um certo número de lacunas (-), onde não se apresentam as áreas relativas. Os motivos são os seguintes:

- a) Não ocorre volatilização do elemento ou, então, é muito pequena; conseqüentemente, não se obtém um registro fotográfico do espectro daquele elemento.
- b) A volatilização de um elemento, quando iniciada, é muito rápida, ocorrendo em um intervalo de tempo aproximadamente igual ou inferior a 10 segundos. Neste caso, o número de informações dado ao computador não é suficiente para o cálculo da área da curva de volatilização. Esta afirmativa é válida para o caso presente; uma placa móvel realizada com intervalos de 3 segundos, entretanto, poderia fornecer 3 valores de intensidade relativa, suficientes para o cálculo da área referente a um elemento que se volatiliza, por exemplo, em um intervalo de tempo de 10 segundos.

A maior parte das áreas que não foram calculadas, pelo motivo exposto anteriormente, são devidas a elementos que apresentaram uma volatilização muito pequena.

- c) A volatilização ocorre normalmente mas existem interferências e/ou um fundo espectral muito elevado.

A falta de informação sobre a área relativa da curva de volatilização de um elemento, devida a qualquer um dos três motivos expostos, carece de importância, pois dificilmente haveria uma possibilidade para aplicação analítica.

Faz-se a escolha dos melhores carreadores para um determinado elemento, em termos de sensibilidade, pela seleção das maiores áreas das curvas de volatilização. Na prática, todavia, nem sempre a maior área corresponderá, obrigatoriamente, o melhor carreador. Há de se convir que pequenas diferenças, existentes entre os valores de duas ou mais áreas, não podem ser consideradas como significativas, mesmo porque existem flutuações inerentes aos próprios erros experimentais. A opção por um ou outro carreador poderá ser facilitada por meio de ensaios preliminares com alguns dos carreadores que apresentaram as maiores áreas; assim, tem-se também algumas informações sobre fundo espectral, interferências e estabilidade da queima.

Em geral, faz-se a análise de um composto de tório para um grupo de impurezas e não apenas para um único elemento. Ao se analisar as áreas das curvas de volatilização, verifica-se que um

Tabela I

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Bário em ThO₂.

Linha Espectral: 2335,7 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	35 – 50	21,8	2% CdO	15 – 45	40,3
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	15 – 45	42,4
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	15 – 50	46,2
2% BaCO ₃	–	–	2% ZnO	15 – 50	46,3
4% BaCO ₃	–	–	4% ZnO	25 – 50	34,3
6% BaCO ₃	–	–	6% ZnO	30 – 50	26,4
2% Li ₂ CO ₃	10 – 50	52,9	2% AgCl	5 – 50	70,0
4% Li ₂ CO ₃	15 – 50	47,1	4% AgCl	10 – 50	73,9
6% Li ₂ CO ₃	15 – 50	40,9	6% AgCl	5 – 50	71,0
2% SrCO ₃	10 – 50	47,6	2% BaCl ₂	–	–
4% SrCO ₃	10 – 50	52,0	4% BaCl ₂	–	–
6% SrCO ₃	15 – 50	44,3	6% BaCl ₂	–	–
2% In ₂ O ₃	25 – 50	37,4	2% NaCl	5 – 50	66,6
4% In ₂ O ₃	25 – 50	34,7	4% NaCl	5 – 50	66,0
6% In ₂ O ₃	35 – 50	20,0	6% NaCl	5 – 50	58,8
2% Ga ₂ O ₃	30 – 50	26,9	2% KCl	5 – 50	73,0
4% Ga ₂ O ₃	–	–	4% KCl	5 – 50	69,1
6% Ga ₂ O ₃	–	–	6% KCl	5 – 50	59,5
2% CaO	10 – 50	52,5	2% LiF	10 – 50	61,2
4% CaO	10 – 50	55,5	4% LiF	10 – 50	53,9
6% CaO	5 – 50	55,0	6% LiF	15 – 50	41,5
2% MgO	5 – 25	26,4	2% NaF	5 – 50	70,8
4% MgO	5 – 30	34,2	4% NaF	10 – 50	58,2
6% MgO	5 – 30	32,7	6% NaF	15 – 50	43,9
2% CuO	5 – 40	47,8	2% CuF ₂	10 – 50	70,0
4% CuO	15 – 40	38,3	4% CuF ₂	10 – 50	75,8
6% CuO	14 – 45	41,6	6% CuF ₂	5 – 50	79,3
2% GeO ₂	15 – 45	43,4	2% SrF ₂	10 – 50	67,1
4% GeO ₂	15 – 50	60,1	4% SrF ₂	10 – 50	61,6
6% GeO ₂	15 – 50	57,0	6% SrF ₂	5 – 40	50,3

(–) : Explicação no texto.

Tabela II

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Boro em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2496,78 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 - 50	104,8	2% CdO	5 - 50	110,8
4% Na_2CO_3	5 - 50	73,6	4% CdO	5 - 50	107,7
6% Na_2CO_3	5 - 50	81,6	6% CdO	5 - 50	104,9
2% BaCO_3	5 - 50	73,6	2% ZnO	5 - 50	110,6
4% BaCO_3	5 - 50	60,2	4% ZnO	5 - 50	106,0
6% BaCO_3	15 - 40	33,6	6% ZnO	5 - 50	106,6
2% Li_2CO_3	5 - 50	93,5	2% AgCl	5 - 50	105,3
4% Li_2CO_3	5 - 50	78,5	4% AgCl	5 - 50	108,2
6% Li_2CO_3	5 - 50	69,8	6% AgCl	5 - 50	88,4
2% SrCO_3	5 - 50	70,8	2% BaCl_2	5 - 50	97,0
4% SrCO_3	20 - 50	36,2	4% BaCl_2	5 - 50	97,9
6% SrCO_3	15 - 30	19,6	6% BaCl_2	5 - 50	103,5
2% In_2O_3	5 - 50	111,7	2% NaCl	5 - 50	101,5
4% In_2O_3	5 - 50	104,4	4% NaCl	5 - 50	101,7
6% In_2O_3	5 - 50	100,1	6% NaCl	5 - 50	100,0
2% Ga_2O_3	5 - 50	105,6	2% KCl	5 - 50	101,8
4% Ga_2O_3	5 - 50	112,7	4% KCl	5 - 50	94,9
6% Ga_2O_3	5 - 50	104,0	6% KCl	5 - 50	80,8
2% CaO	5 - 50	49,5	2% LiF	5 - 50	107,3
4% CaO	5 - 50	60,7	4% LiF	5 - 50	94,1
6% CaO	5 - 30	31,2	6% LiF	5 - 50	82,9
2% MgO	5 - 50	92,3	2% NaF	5 - 50	108,4
4% MgO	5 - 50	98,6	4% NaF	5 - 50	102,3
6% MgO	5 - 50	95,7	6% NaF	5 - 50	86,8
2% CuO	5 - 50	109,0	2% CuF_2	5 - 50	92,1
4% CuO	5 - 50	105,2	4% CuF_2	5 - 45	75,5
6% CuO	5 - 50	106,4	6% CuF_2	5 - 25	40,3
2% GeO_2	5 - 50	105,6	2% SrF_2	5 - 50	101,9
4% GeO_2	5 - 50	112,3	4% SrF_2	5 - 50	98,0
6% GeO_2	5 - 50	106,6	6% SrF_2	5 - 50	100,4

Tabela III

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Silício em ThO₂.
Linha Espectral: 2519,21 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	30 – 50	49,5	2% CdO	5 – 30	46,5
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	5 – 30	44,7
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	5 – 35	50,5
2% BaCO ₃	15 – 30	23,4	2% ZnO	15 – 35	40,5
4% BaCO ₃	15 – 25	13,4	4% ZnO	20 – 40	39,3
6% BaCO ₃	15 – 25	15,0	6% ZnO	25 – 45	35,0
2% Li ₂ CO ₃	5 – 50	73,2	2% AgCl	5 – 50	91,8
4% Li ₂ CO ₃	5 – 50	61,1	4% AgCl	10 – 50	87,9
6% Li ₂ CO ₃	30 – 50	25,3	6% AgCl	5 – 45	89,2
2% SrCO ₃	15 – 30	19,6	2% BaCl ₂	5 – 50	81,4
4% SrCO ₃	–	–	4% BaCl ₂	5 – 50	78,8
6% SrCO ₃	15 – 25	12,8	6% BaCl ₂	5 – 50	81,1
2% In ₂ O ₃	15 – 50	74,6	2% NaCl	5 – 45	65,2
4% In ₂ O ₃	5 – 50	81,1	4% NaCl	5 – 50	58,0
6% In ₂ O ₃	20 – 50	66,1	6% NaCl	25 – 50	29,7
2% Ga ₂ O ₃	5 – 50	84,3	2% KCl	20 – 50	51,6
4% Ga ₂ O ₃	20 – 50	51,3	4% KCl	40 – 50	12,2
6% Ga ₂ O ₃	30 – 50	24,3	6% KCl	–	–
2% CaO	–	–	2% LiF	10 – 50	84,8
4% CaO	–	–	4% LiF	15 – 50	68,7
6% CaO	5 – 20	20,0	6% LiF	15 – 50	53,1
2% MgO	5 – 45	55,3	2% NaF	15 – 50	75,9
4% MgO	5 – 30	39,4	4% NaF	15 – 50	66,9
6% MgO	5 – 35	46,7	6% NaF	25 – 50	36,8
2% CuO	5 – 50	73,4	2% CuF ₂	5 – 40	69,6
4% CuO	15 – 50	66,6	4% CuF ₂	5 – 50	94,9
6% CuO	15 – 50	65,1	6% CuF ₂	5 – 50	91,0
2% GeO ₂	5 – 50	80,9	2% SrF ₂	10 – 50	69,5
4% GeO ₂	10 – 50	86,0	4% SrF ₂	5 – 50	72,0
6% GeO ₂	10 – 50	86,9	6% SrF ₂	5 – 50	79,6

(–) : Explicação no texto.

Tabela IV

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Fósforo em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2553,28 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	30 – 50	27,2	2% CdO	5 – 30	27,8
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	10 – 20	10,9
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 30	28,1
2% BaCO_3	–	–	2% ZnO	15 – 45	34,5
4% BaCO_3	–	–	4% ZnO	25 – 35	10,2
6% BaCO_3	5 – 50	48,8	6% ZnO	–	–
2% Li_2CO_3	–	–	2% AgCl	5 – 35	42,1
4% Li_2CO_3	–	–	4% AgCl	5 – 25	28,3
6% Li_2CO_3	–	–	6% AgCl	5 – 15	13,4
2% SrCO_3	–	–	2% BaCl_2	5 – 50	53,0
4% SrCO_3	–	–	4% BaCl_2	5 – 30	31,8
6% SrCO_3	5 – 50	56,2	6% BaCl_2	–	–
2% In_2O_3	15 – 40	32,7	2% NaCl	5 – 50	55,1
4% In_2O_3	30 – 40	10,2	4% NaCl	–	–
6% In_2O_3	40 – 50	25,0	6% NaCl	–	–
2% Ga_2O_3	15 – 40	27,6	2% KCl	35 – 50	17,3
4% Ga_2O_3	–	–	4% KCl	–	–
6% Ga_2O_3	–	–	6% KCl	–	–
2% CaO	–	–	2% LiF	–	–
4% CaO	–	–	4% LiF	–	–
6% CaO	5 – 20	18,0	6% LiF	–	–
2% MgO	10 – 50	46,0	2% NaF	–	–
4% MgO	5 – 25	22,0	4% NaF	–	–
6% MgO	5 – 20	17,6	6% NaF	–	–
2% CuO	–	–	2% CuF_2	5 – 15	13,6
4% CuO	–	–	4% CuF_2	–	–
6% CuO	5 – 50	54,9	6% CuF_2	5 – 50	53,2
2% GeO_2	5 – 45	46,5	2% SrF_2	–	–
4% GeO_2	15 – 45	32,2	4% SrF_2	5 – 25	24,0
6% GeO_2	5 – 50	41,5	6% SrF_2	5 – 45	47,0

(–) : Explicação no texto.

Tabela V

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Alumínio em ThO₂.
 Linha Espectral: 2575,10 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	25 – 45	27,8	2% CdO	—	—
4% Na ₂ CO ₃	—	—	4% CdO	—	—
6% Na ₂ CO ₃	—	—	6% CdO	—	—
2% BaCO ₃	—	—	2% ZnO	—	—
4% BaCO ₃	—	—	4% ZnO	—	—
6% BaCO ₃	10 – 40	40,4	6% ZnO	—	—
2% Li ₂ CO ₃	20 – 30	11,3	2% AgCl	5 – 20	26,1
4% Li ₂ CO ₃	—	—	4% AgCl	10 – 25	23,7
6% Li ₂ CO ₃	—	—	6% AgCl	5 – 15	14,6
2% SrCO ₃	—	—	2% BaCl ₂	—	—
4% SrCO ₃	—	—	4% BaCl ₂	—	—
6% SrCO ₃	5 – 15	10,2	6% BaCl ₂	—	—
2% In ₂ O ₃	5 – 40	43,8	2% NaCl	—	—
4% In ₂ O ₃	30 – 40	11,2	4% NaCl	—	—
6% In ₂ O ₃	35 – 50	15,4	6% NaCl	—	—
2% Ga ₂ O ₃	25 – 35	10,3	2% KCl	—	—
4% Ga ₂ O ₃	35 – 50	16,9	4% KCl	—	—
6% Ga ₂ O ₃	—	—	6% KCl	—	—
2% CaO	—	—	2% LiF	10 – 50	72,1
4% CaO	—	—	4% LiF	15 – 50	56,4
6% CaO	5 – 20	18,0	6% LiF	10 – 50	60,9
2% MgO	—	—	2% NaF	10 – 50	72,2
4% MgO	—	—	4% NaF	10 – 50	60,8
6% MgO	—	—	6% NaF	10 – 50	40,9
2% CuO	—	—	2% CuF ₂	10 – 25	24,4
4% CuO	—	—	4% CuF ₂	10 – 35	36,9
6% CuO	5 – 15	10,9	6% CuF ₂	5 – 25	24,2
2% GeO ₂	5 – 35	32,6	2% SrF ₂	—	—
4% GeO ₂	20 – 35	16,0	4% SrF ₂	—	—
6% GeO ₂	—	—	6% SrF ₂	—	—

(—): Explicação no texto.

Tabela VI

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Antimônio em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2598,05 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 – 45	60,7	2% CdO	5 – 45	61,3
4% Na_2CO_3	40 – 50	12,2	4% CdO	5 – 45	60,2
6% Na_2CO_3	—	—	6% CdO	5 – 30	34,1
2% BaCO_3	10 – 45	43,5	2% ZnO	10 – 35	45,1
4% BaCO_3	10 – 35	31,6	4% ZnO	10 – 45	56,8
6% BaCO_3	10 – 45	47,9	6% ZnO	10 – 40	45,0
2% Li_2CO_3	10 – 45	57,5	2% AgCl	5 – 50	65,3
4% Li_2CO_3	15 – 50	58,0	4% AgCl	10 – 50	59,5
6% Li_2CO_3	10 – 50	55,6	6% AgCl	5 – 25	24,4
2% SrCO_3	10 – 50	55,6	2% BaCl_2	5 – 20	26,8
4% SrCO_3	10 – 50	56,5	4% BaCl_2	5 – 25	34,0
6% SrCO_3	5 – 35	40,2	6% BaCl_2	5 – 20	21,3
2% In_2O_3	10 – 40	45,7	2% NaCl	5 – 40	55,5
4% In_2O_3	10 – 50	56,6	4% NaCl	5 – 50	63,6
6% In_2O_3	5 – 50	51,0	6% NaCl	10 – 20	10,3
2% Ga_2O_3	5 – 45	63,3	2% KCl	5 – 40	53,6
4% Ga_2O_3	5 – 50	70,9	4% KCl	5 – 50	55,8
6% Ga_2O_3	5 – 50	58,4	6% KCl	10 – 50	43,0
2% CaO	10 – 50	55,8	2% LiF	10 – 40	47,3
4% CaO	10 – 50	55,7	4% LiF	10 – 50	53,2
6% CaO	5 – 30	30,5	6% LiF	10 – 35	29,7
2% MgO	5 – 35	52,0	2% NaF	5 – 50	69,5
4% MgO	5 – 40	53,1	4% NaF	10 – 50	55,0
6% MgO	5 – 35	40,2	6% NaF	—	—
2% CuO	—	—	2% CuF_2	5 – 20	17,6
4% CuO	—	—	4% CuF_2	—	—
6% CuO	5 – 15	10,9	6% CuF_2	—	—
2% GeO_2	5 – 15	69,4	2% SrF_2	10 – 40	47,0
4% GeO_2	10 – 50	66,6	4% SrF_2	5 – 45	56,6
6% GeO_2	5 – 50	56,5	6% SrF_2	5 – 35	48,1

(—) : Explicação no texto.

Tabela VII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Ferro em ThO_2 .

Linha Espectral: 2599,05 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	30 – 50	30,8	2% CdO	5 – 50	60,1
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	5 – 50	58,9
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 50	56,0
2% BaCO_3	15 – 50	49,0	2% ZnO	5 – 50	60,0
4% BaCO_3	15 – 50	48,8	4% ZnO	5 – 50	56,8
6% BaCO_3	5 – 50	81,8	6% ZnO	5 – 45	49,7
2% Li_2CO_3	5 – 50	61,4	2% AgCl	5 – 25	38,7
4% Li_2CO_3	15 – 50	49,4	4% AgCl	5 – 25	38,7
6% Li_2CO_3	–	–	6% AgCl	5 – 20	25,4
2% SrCO_3	5 – 50	55,7	2% BaCl_2	5 – 25	33,3
4% SrCO_3	15 – 50	50,2	4% BaCl_2	5 – 30	43,2
6% SrCO_3	5 – 50	71,8	6% BaCl_2	15 – 30	20,3
2% In_2O_3	15 – 50	52,8	2% NaCl	5 – 50	62,3
4% In_2O_3	20 – 50	54,0	4% NaCl	5 – 50	62,6
6% In_2O_3	20 – 50	43,6	6% NaCl	15 – 50	36,7
2% Ga_2O_3	20 – 50	42,7	2% KCl	20 – 50	41,8
4% Ga_2O_3	25 – 50	39,7	4% KCl	25 – 50	28,9
6% Ga_2O_3	30 – 50	24,4	6% KCl	5 – 50	49,9
2% CaO	5 – 50	63,6	2% LiF	20 – 50	32,6
4% CaO	15 – 50	44,0	4% LiF	35 – 50	14,9
6% CaO	5 – 20	22,8	6% LiF	–	–
2% MgO	5 – 50	60,5	2% NaF	5 – 50	51,0
4% MgO	5 – 35	35,8	4% NaF	30 – 50	20,2
6% MgO	5 – 25	24,3	6% NaF	–	–
2% CuO	5 – 50	53,3	2% CuF_2	5 – 50	46,7
4% CuO	15 – 45	33,9	4% CuF_2	10 – 50	52,9
6% CuO	5 – 50	56,6	6% CuF_2	5 – 50	55,5
2% GeO_2	5 – 50	66,3	2% SrF_2	15 – 50	47,1
4% GeO_2	15 – 45	39,3	4% SrF_2	15 – 50	44,7
6% GeO_2	5 – 50	52,8	6% SrF_2	15 – 45	43,9

(–) : Explicação no texto.

Tabela VIII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Magnésio em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2779,83 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 – 50	66,4	2% CdO	5 – 35	41,5
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	5 – 35	39,8
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 20	20,8
2% BaCO_3	15 – 50	57,8	2% ZnO	10 – 50	55,7
4% BaCO_3	15 – 50	54,4	4% ZnO	15 – 45	42,2
6% BaCO_3	10 – 45	66,9	6% ZnO	10 – 20	14,3
2% Li_2CO_3	15 – 50	55,4	2% AgCl	5 – 30	45,9
4% Li_2CO_3	15 – 50	53,7	4% AgCl	5 – 25	38,8
6% Li_2CO_3	–	–	6% AgCl	5 – 20	25,6
2% SrCO_3	15 – 50	52,8	2% BaCl_2	5 – 45	49,5
4% SrCO_3	15 – 50	57,2	4% BaCl_2	5 – 30	35,3
6% SrCO_3	5 – 50	74,7	6% BaCl_2	5 – 25	22,6
2% In_2O_3	10 – 50	62,2	2% NaCl	5 – 45	65,9
4% In_2O_3	20 – 50	57,6	4% NaCl	5 – 50	75,8
6% In_2O_3	5 – 50	69,9	6% NaCl	15 – 50	44,1
2% Ga_2O_3	5 – 50	73,6	2% KCl	5 – 45	60,7
4% Ga_2O_3	5 – 50	80,9	4% KCl	5 – 50	58,7
6% Ga_2O_3	5 – 50	41,7	6% KCl	10 – 50	50,7
2% CaO	10 – 50	58,8	2% LiF	10 – 50	67,2
4% CaO	15 – 50	38,7	4% LiF	10 – 50	60,5
6% CaO	5 – 20	30,5	6% LiF	10 – 50	55,1
2% MgO	–	–	2% NaF	5 – 50	69,1
4% MgO	–	–	4% NaF	10 – 50	55,0
6% MgO	–	–	6% NaF	30 – 50	19,5
2% CuO	20 – 50	37,5	2% CuF_2	5 – 50	61,0
4% CuO	20 – 35	17,0	4% CuF_2	10 – 50	60,7
6% CuO	5 – 50	59,5	6% CuF_2	5 – 50	61,1
2% GeO_2	5 – 50	68,8	2% SrF_2	10 – 25	16,2
4% GeO_2	15 – 50	60,9	4% SrF_2	5 – 20	17,4
6% GeO_2	5 – 50	60,7	6% SrF_2	–	–

(–) : Explicação no texto.

Tabela IX

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Arsênio em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2780,22 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	10 – 35	30,7	2% CdO	10 – 20	18,5
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	10 – 25	25,1
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 25	29,4
2% BaCO_3	10 – 20	17,7	2% ZnO	10 – 20	17,2
4% BaCO_3	10 – 20	15,5	4% ZnO	10 – 20	16,5
6% BaCO_3	10 – 20	15,2	6% ZnO	10 – 20	16,6
2% Li_2CO_3	10 – 20	15,7	2% AgCl	10 – 40	40,6
4% Li_2CO_3	10 – 30	25,8	4% AgCl	10 – 40	40,8
6% Li_2CO_3	10 – 40	32,6	6% AgCl	5 – 30	32,1
2% SrCO_3	10 – 25	24,9	2% BaCl_2	–	–
4% SrCO_3	10 – 30	29,5	4% BaCl_2	5 – 15	14,6
6% SrCO_3	10 – 20	16,1	6% BaCl_2	–	–
2% In_2O_3	10 – 40	41,0	2% NaCl	5 – 15	13,9
4% In_2O_3	25 – 40	14,5	4% NaCl	10 – 20	14,0
6% In_2O_3	–	–	6% NaCl	10 – 20	14,7
2% Ga_2O_3	–	–	2% KCl	10 – 20	13,7
4% Ga_2O_3	5 – 15	15,6	4% KCl	10 – 20	12,8
6% Ga_2O_3	–	–	6% KCl	15 – 25	10,9
2% CaO	10 – 25	25,1	2% LiF	–	–
4% CaO	10 – 20	18,6	4% LiF	–	–
6% CaO	5 – 20	23,9	6% LiF	–	–
2% MgO	5 – 20	25,1	2% NaF	–	–
4% MgO	5 – 20	27,1	4% NaF	5 – 15	14,5
6% MgO	5 – 20	24,8	6% NaF	–	–
2% CuO	–	–	2% CuF_2	10 – 20	10,4
4% CuO	–	–	4% CuF_2	10 – 25	16,7
6% CuO	–	–	6% CuF_2	5 – 20	15,9
2% GeO_2	5 – 25	28,5	2% SrF_2	–	–
4% GeO_2	5 – 30	35,4	4% SrF_2	–	–
6% GeO_2	5 – 30	32,1	6% SrF_2	5 – 15	16,6

(–) : Explicação no texto

Tabela X

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Manganês em ThO₂.

Linha Espectral: 2801,06 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	5 – 50	101,1	2% CdO	5 – 50	78,5
4% Na ₂ CO ₃	40 – 50	12,9	4% CdO	5 – 50	70,9
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	5 – 50	66,3
2% BaCO ₃	10 – 50	83,5	2% ZnO	–	–
4% BaCO ₃	15 – 50	72,5	4% ZnO	–	–
6% BaCO ₃	5 – 50	91,3	6% ZnO	–	–
2% Li ₂ CO ₃	10 – 50	89,2	2% AgCl	5 – 30	51,9
4% Li ₂ CO ₃	15 – 50	79,4	4% AgCl	5 – 25	44,8
6% Li ₂ CO ₃	5 – 50	77,9	6% AgCl	5 – 25	37,2
2% SrCO ₃	5 – 50	82,5	2% BaCl ₂	5 – 50	74,9
4% SrCO ₃	15 – 50	73,3	4% BaCl ₂	5 – 50	77,3
6% SrCO ₃	5 – 50	69,9	6% BaCl ₂	5 – 30	41,1
2% In ₂ O ₃	5 – 50	96,7	2% NaCl	5 – 50	99,3
4% In ₂ O ₃	15 – 50	88,2	4% NaCl	5 – 50	113,9
6% In ₂ O ₃	5 – 50	103,1	6% NaCl	5 – 50	97,3
2% Ga ₂ O ₃	5 – 50	101,8	2% KCl	5 – 50	101,1
4% Ga ₂ O ₃	5 – 50	108,2	4% KCl	5 – 50	98,8
6% Ga ₂ O ₃	5 – 50	92,2	6% KCl	5 – 50	106,8
2% CaO	5 – 50	76,4	2% LiF	10 – 50	92,2
4% CaO	15 – 50	48,7	4% LiF	10 – 50	85,1
6% CaO	5 – 50	69,6	6% LiF	5 – 50	96,6
2% MgO	5 – 50	79,7	2% NaF	5 – 50	97,0
4% MgO	5 – 50	63,6	4% NaF	10 – 50	79,4
6% MgO	5 – 40	49,6	6% NaF	5 – 50	76,3
2% CuO	5 – 50	75,0	2% CuF ₂	5 – 50	77,4
4% CuO	15 – 50	55,0	4% CuF ₂	10 – 50	71,3
6% CuO	5 – 50	85,9	6% CuF ₂	5 – 50	80,2
2% GeO ₂	5 – 50	83,6	2% SrF ₂	15 – 50	66,6
4% GeO ₂	10 – 50	79,4	4% SrF ₂	5 – 50	67,4
6% GeO ₂	5 – 50	80,6	6% SrF ₂	5 – 50	80,8

(–) : Explicação no texto

Tabela XI

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Chumbo em ThO₂.

Linha Espectral: 2833,06 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	5 - 20	32,9	2% CdO	5 - 20	30,2
4% Na ₂ CO ₃	5 - 35	54,0	4% CdO	5 - 20	29,9
6% Na ₂ CO ₃	5 - 40	64,8	6% CdO	5 - 15	19,3
2% BaCO ₃	-	-	2% ZnO	5 - 25	38,6
4% BaCO ₃	-	-	4% ZnO	5 - 20	29,6
6% BaCO ₃	5 - 20	28,7	6% ZnO	5 - 20	26,6
2% Li ₂ CO ₃	5 - 25	33,4	2% AgCl	5 - 15	18,8
4% Li ₂ CO ₃	5 - 20	27,1	4% AgCl	5 - 15	20,5
6% Li ₂ CO ₃	5 - 20	27,9	6% AgCl	5 - 15	16,3
2% SrCO ₃	5 - 20	24,9	2% BaCl ₂	5 - 15	17,8
4% SrCO ₃	5 - 20	26,9	4% BaCl ₂	5 - 15	17,6
6% SrCO ₃	5 - 25	33,1	6% BaCl ₂	5 - 15	14,4
2% In ₂ O ₃	5 - 30	53,2	2% NaCl	5 - 25	37,2
4% In ₂ O ₃	5 - 50	91,3	4% NaCl	5 - 30	44,7
6% In ₂ O ₃	5 - 50	88,6	6% NaCl	5 - 20	27,1
2% Ga ₂ O ₃	5 - 20	31,1	2% KCl	5 - 25	39,6
4% Ga ₂ O ₃	5 - 25	43,5	4% KCl	5 - 30	48,1
6% Ga ₂ O ₃	5 - 35	53,3	6% KCl	5 - 30	43,8
2% CaO	5 - 20	25,7	2% LiF	5 - 15	18,8
4% CaO	5 - 20	25,0	4% LiF	5 - 15	19,9
6% CaO	5 - 20	23,9	6% LiF	5 - 25	34,5
2% MgO	5 - 20	28,6	2% NaF	5 - 15	22,1
4% MgO	5 - 20	26,9	4% NaF	5 - 15	20,9
6% MgO	5 - 15	17,2	6% NaF	5 - 15	17,5
2% CuO	5 - 40	60,2	2% CuF ₂	5 - 25	37,1
4% CuO	10 - 45	58,3	4% CuF ₂	5 - 45	61,1
6% CuO	5 - 40	60,4	6% CuF ₂	5 - 25	32,9
2% GeO ₂	5 - 20	31,2	2% SrF ₂	-	-
4% GeO ₂	5 - 25	39,2	4% SrF ₂	5 - 15	16,9
6% GeO ₂	5 - 25	37,0	6% SrF ₂	5 - 15	16,9

(-) : Explicação no texto

Tabela XII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Estanho em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2839,99 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 - 45	87,0	2% CdO	5 - 30	47,7
4% Na_2CO_3	15 - 50	60,2	4% CdO	5 - 30	47,9
6% Na_2CO_3	20 - 50	44,0	6% CdO	5 - 30	40,4
2% BaCO_3	10 - 50	60,2	2% ZnO	10 - 25	35,3
4% BaCO_3	10 - 50	53,8	4% ZnO	5 - 30	50,1
6% BaCO_3	10 - 50	82,3	6% ZnO	10 - 35	43,5
2% Li_2CO_3	10 - 50	82,4	2% AgCl	5 - 20	30,0
4% Li_2CO_3	15 - 50	69,1	4% AgCl	5 - 20	31,0
6% Li_2CO_3	15 - 50	50,6	6% AgCl	5 - 25	32,6
2% SrCO_3	10 - 50	55,3	2% BaCl_2	5 - 15	19,7
4% SrCO_3	10 - 50	57,0	4% BaCl_2	5 - 15	19,5
6% SrCO_3	5 - 50	73,7	6% BaCl_2	5 - 25	27,7
2% In_2O_3	5 - 50	77,6	2% NaCl	5 - 35	59,4
4% In_2O_3	10 - 50	74,6	4% NaCl	5 - 45	70,9
6% In_2O_3	5 - 50	73,5	6% NaCl	5 - 35	52,4
2% Ga_2O_3	5 - 50	85,0	2% KCl	5 - 35	61,9
4% Ga_2O_3	5 - 50	99,7	4% KCl	5 - 45	76,0
6% Ga_2O_3	5 - 50	70,0	6% KCl	5 - 50	87,9
2% CaO	10 - 50	64,2	2% LiF	5 - 20	29,9
4% CaO	10 - 50	62,7	4% LiF	5 - 25	37,5
6% CaO	5 - 50	63,2	6% LiF	10 - 50	77,3
2% MgO	5 - 35	52,2	2% NaF	5 - 50	92,9
4% MgO	5 - 25	38,4	4% NaF	5 - 50	89,2
6% MgO	5 - 25	33,5	6% NaF	10 - 60	58,0
2% CuO	10 - 50	60,4	2% CuF_2	5 - 50	63,3
4% CuO	15 - 50	42,9	4% CuF_2	10 - 50	53,6
6% CuO	5 - 35	40,3	6% CuF_2	-	-
2% GeO_2	5 - 50	64,3	2% SrF_2	10 - 20	19,0
4% GeO_2	10 - 45	54,4	4% SrF_2	5 - 20	26,3
6% GeO_2	5 - 50	59,3	6% SrF_2	5 - 40	51,7

(-): Explicação no texto

Tabela XIII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Crômio em ThO_2 .
 Linha Espectral: 2843,25 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	25 – 50	39,4	2% CdO	5 – 35	41,4
4% Na_2CO_3	—	—	4% CdO	10 – 35	34,2
6% Na_2CO_3	—	—	6% CdO	5 – 35	40,3
2% BaCO_3	15 – 50	48,4	2% ZnO	5 – 50	59,0
4% BaCO_3	20 – 50	40,8	4% ZnO	5 – 45	26,0
6% BaCO_3	5 – 50	75,4	6% ZnO	5 – 35	43,7
2% Li_2CO_3	15 – 50	49,5	2% AgCl	5 – 35	53,5
4% Li_2CO_3	15 – 50	45,6	4% AgCl	5 – 30	46,5
6% Li_2CO_3	5 – 20	18,4	6% AgCl	5 – 30	36,4
2% SrCO_3	20 – 50	37,9	2% BaCl_2	5 – 45	61,6
4% SrCO_3	20 – 50	40,9	4% BaCl_2	5 – 30	40,6
6% SrCO_3	5 – 35	42,0	6% BaCl_2	5 – 25	27,3
2% In_2O_3	15 – 50	49,6	2% NaCl	5 – 50	68,9
4% In_2O_3	20 – 50	50,2	4% NaCl	5 – 50	57,6
6% In_2O_3	5 – 50	60,1	6% NaCl	—	—
2% Ga_2O_3	15 – 50	47,8	2% KCl	25 – 50	34,9
4% Ga_2O_3	25 – 50	37,8	4% KCl	—	—
6% Ga_2O_3	5 – 50	38,6	6% KCl	—	—
2% CaO	5 – 50	59,0	2% LiF	20 – 50	37,2
4% CaO	—	—	4% LiF	25 – 50	28,3
6% CaO	5 – 35	41,6	6% LiF	40 – 50	9,7
2% MgO	5 – 45	50,0	2% NaF	20 – 50	37,3
4% MgO	5 – 25	25,5	4% NaF	30 – 50	23,0
6% MgO	5 – 25	29,1	6% NaF	—	—
2% CuO	5 – 45	46,0	2% CuF_2	5 – 50	48,3
4% CuO	20 – 35	16,5	4% CuF_2	15 – 50	38,7
6% CuO	5 – 50	72,7	6% CuF_2	5 – 50	73,4
2% GeO_2	5 – 45	35,1	2% SrF_2	5 – 50	48,8
4% GeO_2	10 – 45	43,2	4% SrF_2	5 – 50	54,9
6% GeO_2	5 – 50	66,8	6% SrF_2	5 – 45	60,9

(—) : Explicação no texto

Tabela XIV

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Bismuto em ThO₂.

Linha Espectral: 2897,98 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	5 – 15	16,4	2% CdO	5 – 15	17,7
4% Na ₂ CO ₃	5 – 15	16,2	4% CdO	5 – 15	16,8
6% Na ₂ CO ₃	10 – 20	15,3	6% CdO	5 – 15	14,8
2% BaCO ₃	–	–	2% ZnO	10 – 20	16,2
4% BaCO ₃	–	–	4% ZnO	5 – 20	24,3
6% BaCO ₃	–	–	6% ZnO	10 – 20	14,1
2% Li ₂ CO ₃	10 – 20	16,2	2% AgCl	5 – 15	17,1
4% Li ₂ CO ₃	10 – 20	16,5	4% AgCl	10 – 20	16,5
6% Li ₂ CO ₃	10 – 20	16,2	6% AgCl	5 – 15	13,9
2% SrCO ₃	–	–	2% BaCl ₂	5 – 15	13,2
4% SrCO ₃	–	–	4% BaCl ₂	5 – 15	13,2
6% SrCO ₃	5 – 15	15,1	6% BaCl ₂	–	–
2% In ₂ O ₃	10 – 30	31,4	2% NaCl	5 – 15	15,6
4% In ₂ O ₃	10 – 45	50,4	4% NaCl	5 – 15	15,8
6% In ₂ O ₃	5 – 45	48,6	6% NaCl	–	–
2% Ga ₂ O ₃	5 – 15	17,5	2% KCl	–	–
4% Ga ₂ O ₃	5 – 20	26,4	4% KCl	5 – 15	15,4
6% Ga ₂ O ₃	5 – 20	21,5	6% KCl	–	–
2% CaO	–	–	2% LiF	–	–
4% CaO	–	–	4% LiF	–	–
6% CaO	–	–	6% LiF	10 – 20	13,4
2% MgO	5 – 15	15,5	2% NaF	5 – 15	17,0
4% MgO	5 – 25	26,8	4% NaF	–	–
6% MgO	5 – 15	13,8	6% NaF	–	–
2% CuO	10 – 30	28,2	2% CuF ₂	5 – 20	22,8
4% CuO	10 – 35	32,2	4% CuF ₂	10 – 25	19,8
6% CuO	5 – 30	31,0	6% CuF ₂	5 – 20	16,8
2% GeO ₂	5 – 15	17,7	2% SrF ₂	–	–
4% GeO ₂	10 – 20	17,2	4% SrF ₂	–	–
6% GeO ₂	5 – 15	15,0	6% SrF ₂	–	–

(–): Explicação no texto

Tabela XV

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Níquel em ThO₂.

Linha Espectral: 3050,82 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	30 – 45	21,1	2% CdO	5 – 15	13,5
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	5 – 20	20,4
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	5 – 15	17,5
2% BaCO ₃	–	–	2% ZnO	–	–
4% BaCO ₃	–	–	4% ZnO	15 – 30	17,2
6% BaCO ₃	10 – 45	62,1	6% ZnO	10 – 20	13,4
2% Li ₂ CO ₃	15 – 35	29,6	2% AgCl	5 – 35	56,9
4% Li ₂ CO ₃	15 – 50	47,6	4% AgCl	10 – 45	59,4
6% Li ₂ CO ₃	–	–	6% AgCl	5 – 30	43,1
2% SrCO ₃	–	–	2% BaCl ₂	5 – 20	19,8
4% SrCO ₃	–	–	4% BaCl ₂	5 – 25	26,3
6% SrCO ₃	5 – 30	40,3	6% BaCl ₂	–	–
2% In ₂ O ₃	20 – 30	13,2	2% NaCl	5 – 35	44,4
4% In ₂ O ₃	25 – 45	27,3	4% NaCl	5 – 50	66,4
6% In ₂ O ₃	–	–	6% NaCl	15 – 45	33,8
2% Ga ₂ O ₃	20 – 35	18,6	2% KCl	15 – 40	31,9
4% Ga ₂ O ₃	30 – 50	27,5	4% KCl	15 – 50	45,9
6% Ga ₂ O ₃	–	–	6% KCl	20 – 50	36,9
2% CaO	–	–	2% LiF	–	–
4% CaO	–	–	4% LiF	–	–
6% CaO	5 – 20	26,5	6% LiF	–	–
2% MgO	–	–	2% NaF	–	–
4% MgO	–	–	4% NaF	–	–
6% MgO	–	–	6% NaF	–	–
2% CuO	–	–	2% CuF ₂	–	–
4% CuO	–	–	4% CuF ₂	–	–
6% CuO	5 – 20	23,6	6% CuF ₂	–	–
2% GeO ₂	5 – 20	23,3	2% SrF ₂	–	–
4% GeO ₂	–	–	4% SrF ₂	–	–
6% GeO ₂	5 – 20	20,1	6% SrF ₂	–	–

(–) : Explicação no texto.

Tabela XVI

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Berílio em ThO₂.

Linha Espectral: 3131,07 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	35 – 50	32,7	2% CdO	5 – 50	97,5
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	5 – 50	93,5
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	5 – 50	91,7
2% BaCO ₃	5 – 50	86,3	2% ZnO	5 – 50	91,9
4% BaCO ₃	5 – 50	77,8	4% ZnO	5 – 50	83,3
6% BaCO ₃	5 – 50	75,7	6% ZnO	5 – 50	78,3
2% Li ₂ CO ₃	5 – 50	77,0	2% AgCl	5 – 50	116,5
4% Li ₂ CO ₃	5 – 50	62,1	4% AgCl	5 – 50	119,2
6% Li ₂ CO ₃	5 – 50	59,6	6% AgCl	5 – 50	103,8
2% SrCO ₃	5 – 50	89,6	2% BaCl ₂	5 – 50	122,1
4% SrCO ₃	5 – 50	72,8	4% BaCl ₂	5 – 50	124,7
6% SrCO ₃	5 – 50	70,6	6% BaCl ₂	5 – 50	126,5
2% In ₂ O ₃	5 – 50	85,5	2% NaCl	5 – 50	88,2
4% In ₂ O ₃	30 – 50	54,5	4% NaCl	5 – 50	75,9
6% In ₂ O ₃	30 – 50	40,4	6% NaCl	5 – 50	69,6
2% Ga ₂ O ₃	5 – 50	77,8	2% KCl	20 – 50	61,1
4% Ga ₂ O ₃	5 – 50	59,9	4% KCl	25 – 50	30,1
6% Ga ₂ O ₃	5 – 50	55,1	6% KCl	5 – 50	51,6
2% CaO	5 – 50	66,8	2% LiF	5 – 50	111,8
4% CaO	5 – 50	73,5	4% LiF	5 – 50	98,9
6% CaO	5 – 50	62,2	6% LiF	5 – 50	88,0
2% MgO	5 – 50	88,3	2% NaF	5 – 50	114,5
4% MgO	5 – 50	85,5	4% NaF	5 – 50	93,8
6% MgO	5 – 50	77,0	6% NaF	5 – 50	82,5
2% CuO	5 – 50	100,3	2% CuF ₂	5 – 50	122,9
4% CuO	5 – 50	97,9	4% CuF ₂	5 – 50	127,5
6% CuO	5 – 50	98,8	6% CuF ₂	5 – 50	116,2
2% GeO ₂	5 – 50	96,7	2% SrF ₂	5 – 50	135,0
4% GeO ₂	5 – 50	108,5	4% SrF ₂	5 – 50	138,7
6% GeO ₂	5 – 50	112,9	6% SrF ₂	5 – 50	133,2

(–) : Explicação no texto.

Tabela XVII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Molibdênio em ThO₂.

Linha Espectral: 3132,59 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	5 – 40	50,2	2% CdO	–	–
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	5 – 15	13,4
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	5 – 30	37,3
2% BaCO ₃	–	–	2% ZnO	–	–
4% BaCO ₃	–	–	4% ZnO	–	–
6% BaCO ₃	10 – 40	47,2	6% ZnO	10 – 25	20,0
2% Li ₂ CO ₃	–	–	2% AgCl	–	–
4% Li ₂ CO ₃	–	–	4% AgCl	10 – 25	13,7
6% Li ₂ CO ₃	–	–	6% AgCl	5 – 20	15,2
2% SrCO ₃	–	–	2% BaCl ₂	–	–
4% SrCO ₃	–	–	4% BaCl ₂	–	–
6% SrCO ₃	5 – 50	61,3	6% BaCl ₂	–	–
2% In ₂ O ₃	–	–	2% NaCl	5 – 40	52,7
4% In ₂ O ₃	–	–	4% NaCl	5 – 45	55,8
6% In ₂ O ₃	5 – 45	51,4	6% NaCl	–	–
2% Ga ₂ O ₃	–	–	2% KCl	–	–
4% Ga ₂ O ₃	–	–	4% KCl	5 – 20	17,4
6% Ga ₂ O ₃	5 – 50	60,6	6% KCl	–	–
2% CaO	–	–	2% LiF	–	–
4% CaO	–	–	4% LiF	–	–
6% CaO	5 – 25	34,1	6% LiF	–	–
2% MgO	–	–	2% NaF	–	–
4% MgO	–	–	4% NaF	–	–
6% MgO	–	–	6% NaF	–	–
2% CuO	–	–	2% CuF ₂	–	–
4% CuO	–	–	4% CuF ₂	–	–
6% CuO	5 – 45	54,6	6% CuF ₂	5 – 25	30,7
2% GeO ₂	–	–	2% SrF ₂	–	–
4% GeO ₂	–	–	4% SrF ₂	–	–
6% GeO ₂	5 – 15	17,0	6% SrF ₂	–	–

(–): Explicação no texto.

Tabela XVIII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Cálcio em ThO₂.
 Linha Espectral: 3179,33 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	40 – 50	12,7	2% CdO	15 – 25	12,7
4% Na ₂ CO ₃	–	–	4% CdO	20 – 30	13,1
6% Na ₂ CO ₃	–	–	6% CdO	20 – 35	18,9
2% BaCO ₃	–	–	2% ZnO	–	–
4% BaCO ₃	–	–	4% ZnO	–	–
6% BaCO ₃	15 – 25	13,1	6% ZnO	–	–
2% Li ₂ CO ₃	–	–	2% AgCl	10 – 50	72,2
4% Li ₂ CO ₃	–	–	4% AgCl	10 – 50	82,7
6% Li ₂ CO ₃	35 – 50	18,2	6% AgCl	10 – 50	77,9
2% SrCO ₃	–	–	2% BaCl ₂	10 – 50	53,4
4% SrCO ₃	–	–	4% BaCl ₂	10 – 30	29,2
6% SrCO ₃	15 – 30	19,2	6% BaCl ₂	10 – 40	44,8
2% In ₂ O ₃	25 – 35	12,1	2% NaCl	15 – 50	52,3
4% In ₂ O ₃	35 – 50	17,7	4% NaCl	15 – 50	49,4
6% In ₂ O ₃	40 – 50	12,5	6% NaCl	15 – 50	51,9
2% Ga ₂ O ₃	–	–	2% KCl	20 – 50	48,9
4% Ga ₂ O ₃	–	–	4% KCl	25 – 50	31,9
6% Ga ₂ O ₃	–	–	6% KCl	25 – 50	29,4
2% CaO	–	–	2% LiF	15 – 50	50,5
4% CaO	–	–	4% LiF	25 – 50	31,7
6% CaO	–	–	6% LiF	30 – 50	23,9
2% MgO	–	–	2% NaF	20 – 50	45,1
4% MgO	–	–	4% NaF	30 – 50	25,1
6% MgO	–	–	6% NaF	40 – 50	11,5
2% CuO	15 – 30	18,2	2% CuF ₂	10 – 50	63,5
4% CuO	20 – 35	18,8	4% CuF ₂	10 – 50	78,4
6% CuO	20 – 40	27,3	6% CuF ₂	10 – 50	74,9
2% GeO ₂	15 – 30	19,9	2% SrF ₂	10 – 50	57,8
4% GeO ₂	20 – 50	46,3	4% SrF ₂	15 – 50	43,0
6% GeO ₂	15 – 50	57,8	6% SrF ₂	10 – 35	33,4

(–) : Explicação no texto.

Tabela XIX

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Vanádio em ThO_2 .
 Linha Espectral: 3183,98 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relative	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relative
2% Na_2CO_3	10 – 50	60,8	2% CdO	5 – 15	14,7
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	5 – 20	19,6
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 35	46,7
2% BaCO_3	–	–	2% ZnO	5 – 20	20,4
4% BaCO_3	–	–	4% ZnO	–	–
6% BaCO_3	5 – 50	77,2	6% ZnO	10 – 35	40,0
2% Li_2CO_3	–	–	2% AgCl	5 – 50	81,9
4% Li_2CO_3	–	–	4% AgCl	5 – 50	76,7
6% Li_2CO_3	5 – 15	13,9	6% AgCl	5 – 30	47,5
2% SrCO_3	–	–	2% BaCl_2	5 – 50	61,5
4% SrCO_3	–	–	4% BaCl_2	5 – 30	37,6
6% SrCO_3	5 – 50	73,1	6% BaCl_2	5 – 25	26,3
2% In_2O_3	–	–	2% NaCl	5 – 50	80,2
4% In_2O_3	–	–	4% NaCl	5 – 50	78,7
6% In_2O_3	5 – 50	63,4	6% NaCl	20 – 50	33,7
2% Ga_2O_3	–	–	2% KCl	5 – 40	49,9
4% Ga_2O_3	5 – 50	58,2	4% KCl	5 – 50	57,4
6% Ga_2O_3	5 – 50	60,8	6% KCl	5 – 50	54,9
2% CaO	–	–	2% LiF	15 – 50	53,7
4% CaO	–	–	4% LiF	15 – 50	53,3
6% CaO	5 – 25	35,9	6% LiF	5 – 50	72,1
2% MgO	–	–	2% NaF	5 – 50	70,9
4% MgO	5 – 15	14,4	4% NaF	20 – 50	43,5
6% MgO	5 – 25	30,2	6% NaF	5 – 50	59,7
2% CuO	–	–	2% CuF_2	5 – 20	24,2
4% CuO	–	–	4% CuF_2	10 – 20	13,3
6% CuO	5 – 50	79,6	6% CuF_2	5 – 50	75,6
2% GeO_2	–	–	2% SrF_2	–	–
4% GeO_2	–	–	4% SrF_2	5 – 25	27,9
6% GeO_2	5 – 50	67,7	6% SrF_2	5 – 40	51,6

(–) : Explicação no texto.

Tabela XX

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Cobre em ThO₂.

Linha Espectral: 3273,96 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	5 - 50	103,4	2% CdO	5 - 50	97,4
4% Na ₂ CO ₃	5 - 50	89,9	4% CdO	5 - 50	89,4
6% Na ₂ CO ₃	5 - 50	86,4	6% CdO	5 - 50	92,8
2% BaCO ₃	5 - 50	94,2	2% ZnO	5 - 50	97,1
4% BaCO ₃	5 - 50	92,7	4% ZnO	5 - 50	97,7
6% BaCO ₃	5 - 50	102,9	6% ZnO	5 - 50	93,6
2% Li ₂ CO ₃	5 - 50	105,4	2% AgCl	5 - 50	102,5
4% Li ₂ CO ₃	5 - 50	108,9	4% AgCl	5 - 50	109,8
6% Li ₂ CO ₃	5 - 50	109,9	6% AgCl	5 - 50	95,7
2% SrCO ₃	5 - 50	92,5	2% BaCl ₂	5 - 50	95,4
4% SrCO ₃	5 - 50	93,3	4% BaCl ₂	5 - 50	95,6
6% SrCO ₃	5 - 50	101,6	6% BaCl ₂	5 - 50	84,1
2% In ₂ O ₃	5 - 50	100,4	2% NaCl	5 - 50	116,2
4% In ₂ O ₃	5 - 50	106,8	4% NaCl	5 - 50	118,6
6% In ₂ O ₃	5 - 50	105,3	6% NaCl	5 - 50	104,8
2% Ga ₂ O ₃	5 - 50	105,3	2% KCl	5 - 50	107,8
4% Ga ₂ O ₃	5 - 50	114,7	4% KCl	5 - 50	119,0
6% Ga ₂ O ₃	5 - 50	96,8	6% KCl	5 - 50	112,3
2% CaO	5 - 50	94,8	2% LiF	5 - 50	103,1
4% CaO	5 - 50	87,5	4% LiF	5 - 50	95,1
6% CaO	5 - 50	91,4	6% LiF	5 - 50	87,3
2% MgO	5 - 50	100,4	2% NaF	5 - 50	97,3
4% MgO	5 - 50	92,7	4% NaF	5 - 50	81,1
6% MgO	5 - 50	91,5	6% NaF	5 - 50	75,0
2% CuO	-	-	2% CuF ₂	-	-
4% CuO	-	-	4% CuF ₂	-	-
6% CuO	-	-	6% CuF ₂	-	-
2% GeO ₂	5 - 50	91,4	2% SrF ₂	5 - 50	87,9
4% GeO ₂	5 - 50	96,3	4% SrF ₂	5 - 50	89,5
6% GeO ₂	5 - 50	103,8	6% SrF ₂	5 - 50	99,6

(-): Explicação no texto.

Tabela XXI

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Sódio em ThO₂.

Linha Espectral: 3302,32 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	—	—	2% CdO	10 – 20	14,7
4% Na ₂ CO ₃	—	—	4% CdO	10 – 30	27,1
6% Na ₂ CO ₃	—	—	6% CdO	10 – 50	48,4
2% BaCO ₃	10 – 20	10,9	2% ZnO	—	—
4% BaCO ₃	—	—	4% ZnO	—	—
6% BaCO ₃	10 – 20	13,1	6% ZnO	—	—
2% Li ₂ CO ₃	10 – 20	14,8	2% AgCl	10 – 20	16,3
4% Li ₂ CO ₃	10 – 20	16,1	4% AgCl	10 – 25	22,3
6% Li ₂ CO ₃	10 – 30	29,1	6% AgCl	10 – 30	22,2
2% SrCO ₃	—	—	2% BaCl ₂	—	—
4% SrCO ₃	10 – 25	17,1	4% BaCl ₂	—	—
6% SrCO ₃	10 – 20	13,0	6% BaCl ₂	10 – 20	12,3
2% In ₂ O ₃	10 – 30	28,6	2% NaCl	—	—
4% In ₂ O ₃	10 – 35	31,4	4% NaCl	—	—
6% In ₂ O ₃	10 – 40	36,6	6% NaCl	—	—
2% Ga ₂ O ₃	5 – 35	35,0	2% KCl	5 – 35	57,9
4% Ga ₂ O ₃	10 – 50	49,6	4% KCl	5 – 50	84,6
6% Ga ₂ O ₃	10 – 35	24,9	6% KCl	5 – 50	72,4
2% CaO	—	—	2% LiF	10 – 50	50,8
4% CaO	10 – 20	12,9	4% LiF	10 – 50	43,2
6% CaO	5 – 20	18,6	6% LiF	10 – 50	39,0
2% MgO	10 – 20	12,5	2% NaF	—	—
4% MgO	10 – 20	15,0	4% NaF	—	—
6% MgO	5 – 20	22,1	6% NaF	—	—
2% CuO	10 – 35	31,7	2% CuF ₂	10 – 25	18,8
4% CuO	15 – 35	24,9	4% CuF ₂	10 – 20	15,0
6% CuO	5 – 30	32,7	6% CuF ₂	10 – 20	15,0
2% GeO ₂	10 – 30	26,1	2% SrF ₂	10 – 25	19,8
4% GeO ₂	10 – 30	28,8	4% SrF ₂	10 – 25	18,2
6% GeO ₂	10 – 30	26,4	6% SrF ₂	10 – 25	16,0

(—): Explicação no texto.

Tabela XXII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Titânio em ThO_2 .

Linha Espectral: 3349,41 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	25 – 45	20,8	2% CdO	5 – 15	11,7
4% Na_2CO_3	—	—	4% CdO	10 – 20	9,3
6% Na_2CO_3	—	—	6% CrO	5 – 35	29,1
2% BaCO_3	—	—	2% ZnO	5 – 25	27,1
4% BaCO_3	—	—	4% ZnO	—	—
6% BaCO_3	10 – 50	56,9	6% ZnO	10 – 30	22,9
2% Li_2CO_3	—	—	2% AgCl	5 – 50	83,2
4% Li_2CO_3	—	—	4% AgCl	10 – 50	71,9
6% Li_2CO_3	—	—	6% AgCl	5 – 50	67,7
2% SrCO_3	—	—	2% BaCl_2	10 – 25	17,8
4% SrCO_3	—	—	4% BaCl_2	5 – 30	31,1
6% SrCO_3	—	—	6% BaCl_2	—	—
2% In_2O_3	—	—	2% NaCl	10 – 40	31,1
4% In_2O_3	—	—	4% NaCl	40 – 50	8,8
6% In_2O_3	5 – 50	31,4	6% NaCl	—	—
2% Ga_2O_3	25 – 35	7,8	2% KCl	—	—
4% Ga_2O_3	—	—	4% KCl	—	—
6% Ga_2O_3	10 – 40	28,3	6% KCl	—	—
2% CaO	—	—	2% LiF	15 – 50	63,8
4% CaO	—	—	4% LiF	20 – 50	42,7
6% CaO	—	—	6% LiF	10 – 50	59,0
2% MgO	—	—	2% NaF	5 – 50	75,5
4% MgO	—	—	4% NaF	20 – 50	46,7
6% MgO	—	—	6% NaF	5 – 50	56,3
2% CuO	—	—	2% CuF_2	5 – 50	54,2
4% CuO	5 – 15	10,3	4% CuF_2	10 – 50	66,8
6% CuO	15 – 45	23,9	6% CuF_2	10 – 50	50,7
2% GeO_2	—	—	2% SrF_2	—	—
4% GeO_2	—	—	4% SrF_2	—	—
6% GeO_2	—	—	6% SrF_2	20 – 40	16,3

(—): Explicação no texto.

Tabela XXIII

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Prata em ThO_2 .

Linha Espectral: 3382,89 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 – 50	112,9	2% CdO	5 – 50	92,3
4% Na_2CO_3	5 – 50	106,6	4% CdO	5 – 50	95,8
6% Na_2CO_3	5 – 50	110,7	6% CdO	5 – 50	102,3
2% BaCO_3	5 – 50	80,5	2% ZnO	5 – 50	93,1
4% BaCO_3	5 – 50	82,9	4% ZnO	5 – 50	97,5
6% BaCO_3	5 – 40	70,3	6% ZnO	5 – 50	98,0
2% Li_2CO_3	5 – 45	80,8	2% AgCl	–	–
4% Li_2CO_3	5 – 50	107,5	4% AgCl	–	–
6% Li_2CO_3	5 – 50	106,3	6% AgCl	–	–
2% SrCO_3	5 – 50	85,1	2% BaCl_2	5 – 50	77,4
4% SrCO_3	5 – 50	86,9	4% BaCl_2	5 – 35	65,2
6% SrCO_3	5 – 50	92,7	6% BaCl_2	5 – 40	77,1
2% In_2O_3	5 – 50	111,3	2% NaCl	5 – 50	101,2
4% In_2O_3	5 – 50	110,4	4% NaCl	5 – 50	117,2
6% In_2O_3	5 – 50	109,8	6% NaCl	5 – 50	114,0
2% Ga_2O_3	5 – 50	107,8	2% KCl	5 – 50	101,1
4% Ga_2O_3	5 – 50	115,2	4% KCl	5 – 50	113,2
6% Ga_2O_3	5 – 50	108,1	6% KCl	5 – 50	106,1
2% CaO	5 – 50	85,9	2% LiF	5 – 50	101,3
4% CaO	5 – 50	86,0	4% LiF	5 – 50	106,5
6% CaO	5 – 50	82,9	6% LiF	5 – 50	102,0
2% MgO	5 – 30	57,0	2% NaF	5 – 50	115,0
4% MgO	5 – 35	72,4	4% NaF	5 – 50	112,2
6% MgO	5 – 40	77,3	6% NaF	5 – 50	110,1
2% CuO	5 – 50	104,6	2% CuF_2	5 – 50	104,7
4% CuO	5 – 50	103,1	4% CuF_2	5 – 50	111,8
6% CuO	5 – 50	106,1	6% CuF_2	5 – 50	110,6
2% GeO_2	5 – 50	104,4	2% SrF_2	5 – 30	54,6
4% GeO_2	5 – 50	117,2	4% SrF_2	5 – 40	68,1
6% GeO_2	5 – 50	114,4	6% SrF_2	5 – 35	65,2

(–) : Explicação no texto.

Tabela XXIV

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Cobalto em ThO_2 .
 Linha Espectral: 3453,50 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo
 de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO_2	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na_2CO_3	5 – 50	72,6	2% CdO	5 – 20	22,3
4% Na_2CO_3	–	–	4% CdO	5 – 20	22,6
6% Na_2CO_3	–	–	6% CdO	5 – 35	49,6
2% BaCO_3	–	–	2% ZnO	5 – 25	27,1
4% BaCO_3	–	–	4% ZnO	5 – 30	30,9
6% BaCO_3	5 – 35	67,2	6% ZnO	10 – 35	39,1
2% Li_2CO_3	10 – 40	49,4	2% AgCl	5 – 35	63,3
4% Li_2CO_3	15 – 50	58,4	4% AgCl	5 – 30	54,5
6% Li_2CO_3	5 – 50	53,3	6% AgCl	5 – 30	48,8
2% SrCO_3	–	–	2% BaCl_2	5 – 30	38,1
4% SrCO_3	–	–	4% BaCl_2	5 – 30	39,3
6% SrCO_3	5 – 50	82,7	6% BaCl_2	5 – 25	27,7
2% In_2O_3	15 – 35	30,7	2% NaCl	5 – 40	77,9
4% In_2O_3	20 – 50	48,7	4% NaCl	5 – 50	93,0
6% In_2O_3	5 – 50	78,9	6% NaCl	5 – 50	76,6
2% Ga_2O_3	5 – 40	49,2	2% KCl	5 – 40	58,6
4% Ga_2O_3	5 – 50	67,7	4% KCl	5 – 50	74,5
6% Ga_2O_3	5 – 50	63,9	6% KCl	5 – 50	76,6
2% CaO	5 – 40	41,6	2% LiF	20 – 50	36,7
4% CaO	–	–	4% LiF	30 – 50	22,3
6% CaO	5 – 25	47,2	6% LiF	–	–
2% MgO	5 – 25	25,0	2% NaF	5 – 50	80,9
4% MgO	5 – 25	24,6	4% NaF	–	–
6% MgO	5 – 25	31,3	6% NaF	–	–
2% CuO	–	–	2% CuF_2	5 – 20	22,7
4% CuO	–	–	4% CuF_2	–	–
6% CuO	5 – 50	80,3	6% CuF_2	5 – 50	72,4
2% GeO_2	5 – 25	28,3	2% SrF_2	–	–
4% GeO_2	10 – 20	10,8	4% SrF_2	5 – 25	24,7
6% GeO_2	5 – 50	68,8	6% SrF_2	5 – 45	54,1

(–): Explicação no texto.

Tabela XXV

Áreas Relativas das Curvas de Volatilização do Elemento Estrôncio em ThO₂.

Linha Espectral: 3464,46 Å. Indicação do Carreador e do Intervalo de Tempo Correspondente ao Período de Volatilização

% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa	% Carreador/ ThO ₂	Tempo (s)	Área Relativa
2% Na ₂ CO ₃	—	—	2% CdO	—	—
4% Na ₂ CO ₃	—	—	4% CdO	—	—
6% Na ₂ CO ₃	—	—	6% CdO	20 – 30	11,9
2% BaCO ₃	—	—	2% ZnO	—	—
4% BaCO ₃	—	—	4% ZnO	—	—
6% BaCO ₃	15 – 25	10,8	6% ZnO	—	—
2% Li ₂ CO ₃	—	—	2% AgCl	5 – 30	49,0
4% Li ₂ CO ₃	—	—	4% AgCl	10 – 50	70,4
6% Li ₂ CO ₃	—	—	6% AgCl	10 – 45	56,7
2% SrCO ₃	—	—	2% BaCl ₂	5 – 25	26,0
4% SrCO ₃	—	—	4% BaCl ₂	5 – 30	36,0
6% SrCO ₃	—	—	6% BaCl ₂	5 – 35	34,9
2% In ₂ O ₃	—	—	2% NaCl	20 – 40	25,0
4% In ₂ O ₃	—	—	4% NaCl	20 – 50	32,9
6% In ₂ O ₃	—	—	6% NaCl	20 – 50	33,5
2% Ga ₂ O ₃	—	—	2% KCl	20 – 50	40,7
4% Ga ₂ O ₃	—	—	4% KCl	30 – 50	20,2
6% Ga ₂ O ₃	—	—	6% KCl	30 – 50	19,2
2% CaO	—	—	2% LiF	25 – 50	29,4
4% CaO	—	—	4% LiF	—	—
6% CaO	—	—	6% LiF	—	—
2% MgO	—	—	2% NaF	30 – 50	25,4
4% MgO	—	—	4% NaF	—	—
6% MgO	—	—	6% NaF	—	—
2% CuO	5 – 25	21,0	2% CuF ₂	10 – 40	37,9
4% CuO	20 – 35	15,4	4% CuF ₂	10 – 50	54,5
6% CuO	20 – 35	17,1	6% CuF ₂	5 – 50	72,1
2% GeO ₂	15 – 25	12,3	2% SrF ₂	—	—
4% GeO ₂	20 – 50	36,0	4% SrF ₂	—	—
6% GeO ₂	15 – 50	49,5	6% SrF ₂	—	—

(—): Explicação no texto.

Tabela XXVI

Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do
Elemento Zinco em ThO₂. Linha Espectral: 3345,02 Å

Carreadores \ Tempo (s)	5	10	15	20
2% Na ₂ CO ₃	—	23,4	—	—
4% Na ₂ CO ₃	—	17,6	10,1	—
6% Na ₂ CO ₃	—	20,5	—	—
2% BaCO ₃	—	51,3	59,3	—
4% BaCO ₃	—	37,5	81,7	—
6% BaCO ₃	—	86,5	11,4	—
2% Li ₂ CO ₃	—	108,0	15,2	—
4% Li ₂ CO ₃	—	57,5	44,9	—
6% Li ₂ CO ₃	—	108,0	—	—
2% SrCO ₃	33,1	26,3	68,0	—
4% SrCO ₃	—	38,7	74,5	—
6% SrCO ₃	—	—	42,5	—
2% In ₂ O ₃	—	29,3	25,1	—
4% In ₂ O ₃	—	21,7	38,9	—
6% In ₂ O ₃	—	—	24,0	—
2% Ga ₂ O ₃	—	49,7	11,7	—
4% Ga ₂ O ₃	—	49,2	25,5	—
6% Ga ₂ O ₃	—	—	17,7	—
2% CaO	—	32,5	68,7	—
4% CaO	—	32,6	119,0	11,7
6% CaO	—	—	—	—
2% MgO	—	39,1	76,5	—
4% MgO	—	58,2	74,5	—
6% MgO	—	44,2	33,3	—
2% CuO	—	34,3	75,5	—
4% CuO	—	22,3	65,0	18,5
6% CuO	—	—	—	—
2% GeO ₂	—	65,2	62,4	—
4% GeO ₂	—	29,1	61,0	—
6% GeO ₂	—	—	—	—

(—) : Explicação no texto

Continua...

Tabela XXVI

Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do
Elemento Zinco em ThO₂. Linha Espectral: 3345,02 Å

(Continuação.)

Carreadores	Tempo (s)	5	10	15	20
	2% CdO		—	46,3	78,6
4% CdO		—	20,5	66,0	21,4
6% CdO		—	—	—	—
2% ZnO		—	—	—	—
4% ZnO		—	—	—	—
6% ZnO		—	—	—	—
2% AgCl		—	112,0	—	—
4% AgCl		—	—	—	—
6% AgCl		—	—	—	—
2% BaCl ₂		—	21,7	47,4	—
4% BaCl ₂		—	23,4	47,9	—
6% BaCl ₂		—	—	—	—
2% NaCl		—	—	—	—
4% NaCl		—	21,9	15,1	12,1
6% NaCl		—	9,2	—	—
2% KCl		—	—	—	—
4% KCl		—	—	—	—
6% KCl		—	11,8	—	—
2% LiF		—	34,2	11,6	—
4% LiF		—	18,6	16,0	—
6% LiF		—	29,9	—	—
2% NaF		—	21,1	26,7	—
4% NaF		—	11,8	19,6	—
6% NaF		—	20,4	—	—
2% CuF ₂		—	72,6	—	—
4% CuF ₂		—	33,3	66,7	—
6% CuF ₂		—	—	—	—
2% SrF ₂		—	23,9	61,5	—
4% SrF ₂		—	25,0	45,2	—
6% SrF ₂		—	50,5	25,1	—

(—) : Explicação no texto.

Tabela XXVII

Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do
Elemento Cádmio em ThO_2 . Linha Espectral: 3466,20 Å

Carreadores	Tempo (s)	5	10	15	20
	2% Na_2CO_3	16,4	60,5	70,0	-
4% Na_2CO_3	12,9	21,4	-	-	-
6% Na_2CO_3	31,5	29,3	-	-	-
2% BaCO_3	-	93,7	-	-	-
4% BaCO_3	14,9	80,7	-	-	-
6% BaCO_3	18,4	103,0	-	-	-
2% Li_2CO_3	17,3	106,0	-	-	-
4% Li_2CO_3	36,7	76,7	-	-	-
6% Li_2CO_3	31,2	96,5	-	-	-
2% SrCO_3	7,4	92,5	-	-	-
4% SrCO_3	10,7	72,2	-	-	-
6% SrCO_3	23,5	92,9	-	-	-
2% In_2O_3	30,2	118,0	-	-	-
4% In_2O_3	15,6	44,5	-	-	-
6% In_2O_3	16,6	52,5	-	-	-
2% Ga_2O_3	23,8	81,2	-	-	-
4% Ga_2O_3	15,0	120,0	-	-	-
6% Ga_2O_3	-	66,0	-	-	-
2% CaO	11,0	79,5	14,1	-	-
4% CaO	23,0	203,0	-	-	-
6% CaO	67,0	33,1	-	-	-
2% MgO	24,8	102,0	-	-	-
4% MgO	24,4	247,0	10,3	-	-
6% MgO	116,0	154,0	-	-	-
2% CuO	20,9	66,0	55,8	10,1	-
4% CuO	-	25,4	82,0	-	-
6% CuO	14,3	30,3	96,0	-	-
2% GeO_2	14,7	126,0	-	-	-
4% GeO_2	17,5	180,0	12,8	-	-
6% GeO_2	18,5	123,0	13,4	-	-

(-) : Explicação no texto

Continua...

Tabela XXVII

Intensidades Relativas X Intervalos de Tempo Correspondentes aos Períodos de Volatilização do
Elemento Cádmiu em ThO₂. Linha Espectral: 3466,20 Å

(Continuação)

Carreadores \ Tempo (s)	5	10	15	20
2% CdO	—	—	—	—
4% CdO	—	—	—	—
6% CdO	—	—	—	—
2% ZnO	15,5	160,0	—	—
4% ZnO	16,3	111,0	—	—
6% ZnO	28,3	157,0	—	—
2% AgCl	15,2	216,0	35,2	—
4% AgCl	12,1	165,0	40,7	—
6% AgCl	17,3	96,5	40,5	—
2% BaCl ₂	16,1	97,0	—	—
4% BaCl ₂	—	67,4	9,4	—
6% BaCl ₂	—	128,0	—	—
2% NaCl	19,4	48,2	—	—
4% NaCl	15,0	59,0	—	—
6% NaCl	14,0	53,0	19,8	—
2% KCl	10,9	35,1	—	—
4% KCl	10,4	27,0	—	—
6% KCl	—	18,4	9,2	—
2% LiF	12,4	56,0	—	—
4% LiF	10,5	49,9	—	—
6% LiF	12,2	44,5	—	—
2% NaF	18,2	119,0	—	—
4% NaF	38,5	62,5	—	—
6% NaF	25,7	44,8	—	—
2% CuF ₂	14,9	167,0	—	—
4% CuF ₂	11,2	275,0	53,1	—
6% CuF ₂	24,5	92,5	98,5	—
2% SrF ₂	10,8	138,0	—	—
4% SrF ₂	14,2	153,0	—	—
6% SrF ₂	16,0	149,0	—	—

(-) : Explicação no texto.

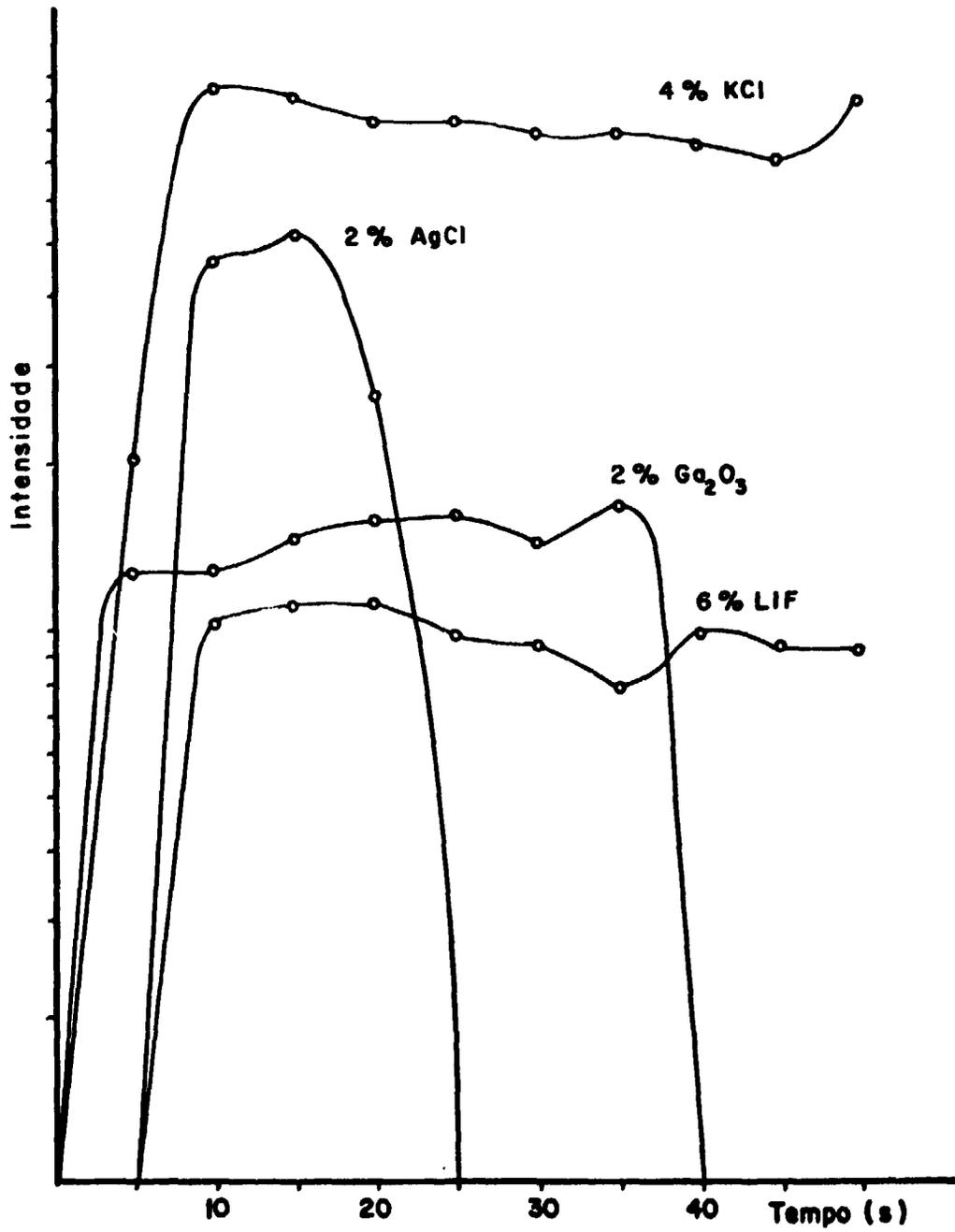


Figura 3 - Algumas Curvas de Volatilização do Elemento Sódio em ThO_2 ; Linha Espectral: 3302,32 Å

determinado carreador não é igualmente eficiente para todas as impurezas conjuntamente. Neste trabalho procurou-se agrupar, em ordem decrescente de áreas, os oito primeiros carreadores para cada um dos elementos estudados. A escolha de oito carreadores para cada elemento impureza foi arbitrária; de qualquer modo, não restringiu o número de carreadores a um mínimo, mas limitou a escolha dentro um número muito elevado de possibilidades. A verificação de que um determinado carreador, classificado sempre entre as oito maiores áreas, é comum a vários elementos, permitiu o estabelecimento de uma lista preliminar contendo os principais carreadores (Tabela XXVIII). Esta tabela indica, por exemplo, que a maior área, entre as curvas de volatilização do elemento ferro, foi conseguida com o emprego de 6% BaCO_3 ; o mesmo raciocínio é válido para o cromo. Por outro lado, observa-se que, para aquele mesmo carreador, a curva de volatilização do elemento vanádio se encontra em quinto lugar; existem quatro outros carreadores que poderão resultar em uma melhor sensibilidade para a determinação daquele elemento. De uma maneira geral, a Tabela XXVIII mostra quais podem ser os carreadores mais indicados para a determinação de certos grupos de elementos. Em se tratando de um número relativamente elevado de impurezas a determinar, é conveniente o emprego de mais de um carreador.

As Tabelas I a XXVIII não fornecem qualquer tipo de informação a respeito de fundo espectral. Este fator depende de um número muito grande de variáveis, não se podendo afirmar com segurança que um determinado carreador acarretará um "background" fraco ou intenso. Durante todo o estudo realizado verificou-se, de uma maneira geral, que existem certas tendências de que alguns carreadores causem um maior fundo espectral que outros. Nas concentrações de 2% e 4% os maiores fundos correspondem aos carreadores AgCl e NaCl e, em menores proporções, ao BaCl_2 e ao CuF_2 ; o uso de todos os outros carreadores levam ao aparecimento de fundos menos intensos que os quatro mencionados. Já para a concentração de 6% houve um aumento do fundo espectral, em relação aos de 2% e 4%, em praticamente todos os casos, com exceção do NaCl , do BaCl_2 , do AgCl e do NaF ; para esses carreadores houve uma diminuição do fundo, em relação às concentrações de 2% e 4%.

Estas observações sobre fundo espectral só foram possíveis devido ao fato de que todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições experimentais. As conclusões são muito generalizadas mas podem alertar o pesquisador, sob certos aspectos, quanto ao uso de um ou outro carreador. Por exemplo, a determinação de elementos, cujas melhores linhas analíticas se encontrem em regiões onde há normalmente um fundo espectral mais intenso, pode ficar prejudicada quando se utiliza um carreador que possa contribuir ainda mais para o aumento daquele fundo. É o caso do Ba 4554,03 Å, do Cd 2288,02 Å e do Ti 3349,41 Å.

III.3 – Estudos sobre "Efeito Matriz"

No Capítulo II (II.4. e II.5.) discutiu-se a importância do efeito matriz, suas causas e conseqüências.

No presente trabalho realizaram-se diversos estudos com a finalidade de mostrar os efeitos da estória físico-química da amostra. Como meio de interpretação dos resultados de cada tratamento utilizou-se a técnica da espectrografia de emissão. A omissão de outras medidas, como cálculos de densidade, superfície específica, tamanho da partícula e microestrutura se deve, principalmente, ao objetivo do trabalho propriamente dito; a intenção do estudo realizado não foi medir as variações físico-químicas ocorridas nos compostos de tório; o fato concreto e de interesse é que, tendo ocorrido tais variações, se possa extrair dos resultados uma aplicação imediata para aperfeiçoar o método espectroquímico na sua sensibilidade, precisão e exatidão. Por outro lado, há de se convir que a inclusão de medidas de certas propriedades físicas neste tipo de estudo permitiria um controle mais rigoroso de certas variáveis; de qualquer forma, estes aspectos do problema poderão ser abordados oportunamente em outros trabalhos mais específicos.

O efeito matriz é um fenômeno que é considerado rotineiramente no desenvolvimento de qualquer método espectroquímico. Entretanto, dá-se importância, normalmente, apenas ao problema de

Tabela XXVIII

Principais Carreadores X Elementos Impurezas/ ThO_2 Distribuídos em
Ordem Decrescente (de 1 a 8) das Áreas das Curvas de Volatilização

Carreadores	Elementos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
6% BaCO_3	Fe Cr	Ni			V	P		Sn Mo Al Ti
6% SrCO_3	Mo	P Fe Co	Mg					V
4% In_2O_3	Pb Bi							
4% Ga_2O_3	Sn Mg Sb B	Ag Mn		Cu	Na			Bi
4% NaCl	Ni Mn Co Ag	Mg Cu	Mo	V	Fe	Sb		
4% KCl	Cu Na					Ni	Ag	
2% AgCl	V Ti	Si	As	Ni	Sb Ca	Sr	Ba	
2% NaF	Al	Sn Sb Ti	Co Ag			Mg Ba B		
4% CuF_2	Si	Ca Ba		Be Sr Pb	Ti			
6% CuF_2	P Ba Sr	Cr	Si	Ca			V	

variação na composição química do material a ser analisado. Essas variações ocorrem com grande frequência e introduzem, evidentemente, vários erros nos resultados. Muito pouco tem sido estudado a respeito de amostras que possuem a mesma composição química mas propriedades físicas diferentes, não apenas em relação aos compostos de tório mas em análise espectroquímica de uma maneira geral.

III.3.1 – Natureza Química X Tratamento Térmico de Alguns Compostos de Tório

Montou-se um esquema para o estudo de calcinação de diversos compostos de tório. Para cada temperatura estudaram-se três intervalos de tempo de calcinação (1, 2 e 3 horas), mantendo-se fixas as outras variáveis. As temperaturas consideradas foram: 400°C, 600°C, 800°C e 900°C. A temperatura inicial da mufla foi sempre 400°C. Para as temperaturas superiores a 400°C (600, 800 e 900) regulou-se diretamente o termostato a partir de 400°C para a temperatura desejada. O intervalo de tempo da calcinação foi contado a partir do instante em que a mufla atingia a temperatura programada. Infelizmente não se incluíram temperaturas superiores a 900°C por dificuldades práticas. As amostras não foram deixadas esfriar lentamente dentro da mufla, mas retiradas imediatamente após cumprir o tempo de calcinação pré-estabelecido.

A primeira amostra ensaiada foi uma solução de nitrato de tório, pH 0,5, contendo 100 g ThO₂/l, proveniente da usina piloto de purificação de tório da C.E.Q. Realizou-se o estudo de calcinação em três diferentes situações: calcinação do nitrato de tório, calcinação de oxalato de tório precipitado a partir da solução de nitrato e calcinação do mesmo oxalato de tório após a conversão da solução sobrenadante para um meio alcalino. Convencionou-se chamar Th₂O tipo A (ThO₂A), ThO₂ tipo B (ThO₂B) e ThO₂ tipo C (ThO₂C) aos óxidos de tório obtidos, respectivamente, pelos três procedimentos mencionados acima. Os detalhes de cada preparação se encontram descritos a seguir:

ThO₂A – calcinação de nitrato de tório: pipeta-se uma alíquota da solução de nitrato de tório, contendo, aproximadamente, o equivalente a 1 g ThO₂. Transfere-se para um cadinho de platina. Evapora-se lentamente a solução em um banho maria. Após secagem, calcina-se na temperatura programada.

ThO₂B – calcinação do oxalato de tório: pipeta-se uma alíquota da mesma solução de nitrato de tório, contendo, aproximadamente, o equivalente a 1 g ThO₂. Transfere-se para um cadinho de platina. Precipita-se lentamente o oxalato de tório, mantendo-se a temperatura em torno de 60°; utiliza-se inicialmente uma solução de ácido oxálico a 3% e completa-se com uma solução a 8%, usando-se, ao todo, um excesso de 30% sobre o valor estequiométrico calculado. Evapora-se lentamente a solução em um banho maria. Após secagem, calcina-se na temperatura programada.

ThO₂C – calcinação do oxalato de tório após a conversão da solução sobrenadante em um meio alcalino: segue-se o mesmo procedimento do ThO₂B até a precipitação do oxalato de tório. Adiciona-se NH₄OH, gota a gota, até alcalinizar o sobrenadante, pH aproximadamente 10. Evapora-se, seca-se e calcina-se de maneira idêntica aos dois casos anteriores.

Observações

- a) O item III.3.2. descreve com detalhes a preparação do ThO₂C.
- b) Naturalmente, a convenção adotada (ThO₂A, ThO₂B e ThO₂C) é válida apenas para soluções com características semelhantes às empregadas (pH, concentração de ThO₂), obedecendo-se aos critérios de preparação descritos (precipitação, evaporação, secagem, etc).

Na realidade, efetuou-se todo este estudo de calcinação dos tórios A, B e C com três amostras

diferentes de nitrato de tório, a fim de melhor confirmar os resultados e evitar dúvidas quanto às conclusões. As três amostras de nitrato de tório são provenientes da planta piloto de purificação de tório da CEQ e possuem as seguintes características:

Amostra 1 : 100 g ThO₂/l
pH = 0,5

Amostra 2 : 145 g ThO₂/l
pH = 0,15

Amostra 3 : 95 g ThO₂/l
pH = 0,4

Fez-se a precipitação do oxalato, quando da preparação do ThO₂ B ou C, com a amostra no pH original.

Sabe-se que a maior parte das impurezas estudadas não se precipita na forma de oxalato mas permanece na solução. Exclui-se, pois, a possibilidade de filtrar o precipitado. As impurezas são incorporadas lentamente à massa de tório à medida que se efetua a evaporação da solução.

Em resumo, prepararam-se 12 compostos (400°C, 600°C, 800°C e 900°C; 1h, 2h e 3h de calcinação) de tório A 12 do tipo B e 12 do tipo C, a partir de cada uma das três amostras de nitrato de tório. Ao todo resultaram 108 óxidos de tório, os quais foram submetidos à análise espectrográfica em condições experimentais idênticas. Procurou-se estudar e comparar as variações ocorridas nas intensidades das linhas espectrais de 10 impurezas correntes B, Si, P, Sb, Fe, Mg, Mn, Pb, Cu e Na. As Tabelas XXIX a XXXVIII apresentam os resultados obtidos. O estudo espectrográfico foi realizado em triplicata; cada valor indicado nas tabelas representa a média aritmética de três intensidades relativas (3 eletrodos queimados independentemente). O óxido de tório (ThO₂) deve ser, pelo menos supostamente, o composto final sobre o qual se efetua a análise espectrográfica.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas XXIX a XXXVIII pode-se fazer algumas observações.

De uma maneira geral e referente às 10 impurezas estudadas, os espectros mais intensos correspondem ao óxido de tório C, independentemente da temperatura e do tempo de calcinação. Em seguida, classifica-se o tório A. Os espectros mais fracos foram obtidos a partir do tório B. Em alguns casos, como para o boro, o silício e o cobre, os espectros obtidos a partir do ThO₂ C são muito mais intensos que para os outros dois tipos de óxidos.

Para temperaturas de 600°C, 800°C ou 900°C (mesmo tipo de ThO₂ e mesma amostra), os valores das intensidades dos espectros praticamente oscilam dentro de certos valores; as flutuações que existem são devidas mais aos próprios erros experimentais do que, provavelmente, a qualquer outro motivo.

As lacunas existentes nas tabelas correspondem à ausência de registro do espectro do elemento ou aos casos em que ocorreu um fundo espectral excessivo (400°C, principalmente).

O ThO₂ A é o que apresenta menor fundo espectral, independente da temperatura e intervalo de tempo de calcinação. Ao contrário, o tório tipo C provoca um fundo bastante intenso. Estas observações são válidas para as condições experimentais empregadas.

Tabela XXIX

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação na Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Boro, Linha Espectral: 2496,78 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	0,85	0,81	1,2	1,8	4,1	5,1	4,9	3,5	4,7	4,6	6,0	3,4
	ThO ₂ B	4,9	3,6	3,3	0,62	0,60	1,1	1,1	1,8	1,1	2,0	2,2	1,4
	ThO ₂ C	9,3	10	9,6	8,4	9,5	10	12	11	13	16	23	19
Amostra 2	ThO ₂ A	2,3	2,4	3,6	0,43	0,34	0,49	0,54	1,4	1,2	1,8	1,7	2,2
	ThO ₂ B	0,48	0,65	0,78	—	—	—	0,32	0,96	0,50	0,63	1,2	1,3
	ThO ₂ C	6,0	6,9	5,7	4,0	5,2	6,8	6,2	10	7,1	8,6	6,3	15
Amostra 3	ThO ₂ A	0,54	0,44	0,52	—	—	—	—	—	—	1,1	0,91	1,5
	ThO ₂ B	—	—	—	—	—	—	—	0,33	0,39	—	0,56	0,59
	ThO ₂ C	3,9	3,2	3,0	1,8	3,0	1,5	4,0	2,3	4,8	5,7	6,5	8,9

(—) : Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

Tabela XXX

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação na Intensidade do Espectro das Impurezas.

Elemento Silício, Linha Espectral: 2519,21 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	—	—	—	—	3,8	11	3,6	3,1	3,4	1,8	2,7	1,5
	ThO ₂ B	4,9	17	12	2,5	2,2	2,5	3,7	2,9	3,1	2,4	4,6	6,1
	ThO ₂ C	51	45	31	23	25	22	21	20	24	26	26	25
Amostra 2	ThO ₂ A	14	12	12	5,6	6,4	5,5	5,0	4,6	6,3	7,7	8,2	4,5
	ThO ₂ B	—	—	—	2,9	3,0	3,1	2,0	3,3	2,1	2,3	1,7	3,4
	ThO ₂ C	53	44	53	33	38	26	19	30	25	28	26	27
Amostra 3	ThO ₂ A	18	20	18	3,0	3,0	2,6	2,5	2,2	2,1	3,6	1,5	5,5
	ThO ₂ B	—	—	—	2,3	2,4	2,2	3,8	2,7	1,9	3,3	3,6	2,6
	ThO ₂ C	53	48	17	26	18	27	28	22	22	31	38	26

Tabela XXXI

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação na Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Fósforo, Linha Espectral: 2553,28 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	6,2	3,5	2,7	—	1,3	0,75	0,82	1,2	1,2	0,63	0,90	1,4
	ThO ₂ B	2,3	5,2	9,4	0,74	0,82	1,1	0,64	0,70	0,47	0,75	0,58	0,53
	ThO ₂ C	2,0	2,2	1,9	1,8	1,7	1,3	1,6	1,8	1,7	1,9	1,5	2,4
Amostra 2	ThO ₂ A	18	11	20	5,6	5,1	5,7	5,6	5,2	5,1	5,1	4,7	4,9
	ThO ₂ B	10	19	2,9	3,6	3,0	2,5	3,5	3,4	3,4	2,5	3,1	3,5
	ThO ₂ C	7,6	8,8	8,8	7,3	7,2	7,4	6,8	7,0	6,1	6,1	6,4	5,9
Amostra 3	ThO ₂ A	12	12	8,4	2,8	3,7	2,7	2,4	2,6	2,5	2,6	2,4	2,8
	ThO ₂ B	5,0	3,8	11	1,4	1,4	1,1	1,1	1,2	1,4	1,2	1,8	1,4
	ThO ₂ C	4,4	5,4	2,2	2,8	2,9	4,0	3,9	3,9	3,3	3,0	3,5	3,3

Tabela XXXII

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.

Elemento Antimônio, Linha Espectral: 2598,05 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	-	-	-	-	2,4	-	-	3,5	-	1,3	6,5	12
	ThO ₂ B	-	1,7	-	2,7	-	-	-	-	1,0	-	1,0	0,92
	ThO ₂ C	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-	5,5	21	10
Amostra 2	ThO ₂ A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ThO ₂ B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ThO ₂ C	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1,4	1,4	16
Amostra 3	ThO ₂ A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ThO ₂ B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-
	ThO ₂ C	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	2,1	4,1	13

(-) : Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

Tabela XXXIII

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Ferro, Linha Espectral: 2598,36 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	—	—	—	—	1,2	2,3	3,9	4,8	5,4	1,3	1,7	3,4
	ThO ₂ B	2,8	2,4	1,4	2,4	2,8	2,4	1,7	2,3	1,6	1,9	1,3	2,1
	ThO ₂ C	8,5	7,6	26	5,5	6,2	7,5	7,7	15	9,1	8,6	18	6,7
Amostra 2	ThO ₂ A	12	13	16	10	12	11	9,2	8,8	11	15	16	8,2
	ThO ₂ B	7,4	9,7	3,2	18	22	17	12	11	6,1	5,9	7,7	6,9
	ThO ₂ C	17	15	42	18	17	18	15	12	10	30	12	14
Amostra 3	ThO ₂ A	6,2	2,2	3,8	4,7	9,2	8,9	8,1	3,2	7,5	5,8	12	12
	ThO ₂ B	—	—	5,7	8,6	11	14	17	13	13	3,6	4,5	3,8
	ThO ₂ C	22	36	4,4	16	3,5	7,2	7,4	5,3	13	7,8	10	4,6

(—) : Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

Tabela XXXIV

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.

Elemento Magnésio, Linha Espectral: 2779,83 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	-	-	-	-	3,3	3,4	3,9	5,2	10	3,1	3,0	3,5
	ThO ₂ B	-	-	-	2,3	1,5	2,5	1,9	2,0	1,8	1,8	1,7	1,8
	ThO ₂ C	-	-	-	9,6	8,5	9,1	9,8	8,2	9,4	12	9,6	9,7
Amostra 2	ThO ₂ A	-	-	-	3,4	4,9	3,9	4,4	4,0	7,0	4,2	4,6	4,1
	ThO ₂ B	-	-	-	3,0	3,4	3,3	4,8	4,6	4,1	2,8	4,0	4,4
	ThO ₂ C	-	-	-	9,8	9,0	8,0	10	8,2	6,1	10	6,6	9,0
Amostra 3	ThO ₂ A	-	-	-	1,1	1,2	0,7	0,6	0,7	1,2	3,9	2,3	1,1
	ThO ₂ B	-	-	-	1,6	1,7	2,0	2,5	2,5	2,8	2,7	3,1	3,0
	ThO ₂ C	-	-	-	4,6	3,1	4,1	4,5	3,4	4,1	4,5	7,0	3,5

(-) : Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

Tabela XXXV

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Manganês, Linha Espectral: 2801,06 Å

		400°C 1 h	400°C 2 h	400°C 3 h	600°C 1 h	600°C 2 h	600°C 3 h	800°C 1 h	800°C 2 h	800°C 3 h	900°C 1 h	900°C 2 h	900°C 3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	11	5,8	5,1	3,5	6,6	6,8	7,0	6,2	6,4	6,1	6,4	6,0
	ThO ₂ B	7,3	9,5	18	6,9	5,7	6,2	6,1	6,3	5,6	7,0	7,7	6,9
	ThO ₂ C	10	10	11	12	15	13	14	14	15	20	42	31
Amostra 2	ThO ₂ A	21	13	25	6,2	6,6	7,0	6,9	6,2	6,5	7,5	4,0	7,0
	ThO ₂ B	14	28	7,9	5,1	5,6	5,4	4,4	5,1	5,8	5,7	7,5	6,6
	ThO ₂ C	9,1	9,0	9,4	16	9,2	9,4	11	15	12	13	11	21
Amostra 3	ThO ₂ A	26	24	23	19	17	19	20	17	20	22	20	20
	ThO ₂ B	7,0	5,9	19	13	15	15	15	15	16	14	18	16
	ThO ₂ C	21	21	21	22	24	23	23	22	20	25	25	27

Tabela XXXVI

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.

Elemento Chumbo, Linha Espectral: 2833,06 Å

		400° C 1 h	400° C 2 h	400° C 3 h	600° C 1 h	600° C 2 h	600° C 3 h	800° C 1 h	800° C 2 h	800° C 3 h	900° C 1 h	900° C 2 h	900° C 3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	2,0	1,1	0,97	5,9	11	11	11	11	10	11	12	11
	ThO ₂ B	11	9,6	11	13	11	11	11	11	10	12	13	12
	ThO ₂ C	14	12	13	18	17	16	17	17	17	21	26	23
Amostra 2	ThO ₂ A	10	8,9	9,2	8,7	8,8	9,5	9,4	8,9	9,0	11	6,2	10
	ThO ₂ B	5,5	8,8	4,0	7,9	8,7	8,6	6,7	7,5	9,0	8,9	11	9,9
	ThO ₂ C	12	11	12	22	14	15	16	21	17	19	17	27
Amostra 3	ThO ₂ A	22	20	18	23	23	23	25	23	27	24	26	25
	ThO ₂ B	2,6	2,5	18	23	24	25	24	22	26	22	26	21
	ThO ₂ C	24	23	25	28	26	28	28	24	22	28	29	30

Tabela XXXVII

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Cobre, Linha Espectral: 3273,96 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	30	28	20	4,5	7,2	2,8	11	5,2	20	3,5	3,2	5,7
	ThO ₂ B	31	105	193	72	3,9	5,4	3,3	2,7	2,1	2,4	5,2	3,4
	ThO ₂ C	22	35	25	13	15	9,5	13	18	18	30	24	24
Amostra 2	ThO ₂ A	193	141	—	80	15	16	13	13	14	13	14	44
	ThO ₂ B	195	186	88	9,7	8,7	8,0	7,0	4,5	5,5	6,2	7,8	9,5
	ThO ₂ C	40	40	58	20	23	21	27	31	26	28	30	30
Amostra 3	ThO ₂ A	196	195	159	3,9	4,3	5,1	6,0	7,4	3,9	6,9	8,1	4,5
	ThO ₂ B	77	100	195	3,2	6,1	5,4	3,6	29	8,0	6,6	71	24
	ThO ₂ C	19	33	7,3	5,1	7,3	5,8	14	22	22	10	38	26

(—) : Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

Tabela XXXVIII

Temperatura/Tempo de Calcinação dos ThO₂ A, B e C e a Variação da Intensidade do Espectro das Impurezas.
Elemento Sódio, Linha Espectral: 3302,32 Å

		400°C	400°C	400°C	600°C	600°C	600°C	800°C	800°C	800°C	900°C	900°C	900°C
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Amostra 1	ThO ₂ A	—	—	—	—	—	—	4,8	3,5	3,7	3,4	3,5	3,6
	ThO ₂ B	—	—	—	3,0	2,2	2,9	1,7	2,9	2,4	3,1	3,1	2,9
	ThO ₂ C	—	—	—	7,8	7,0	6,9	7,4	7,2	7,5	7,9	8,0	7,3
Amostra 2	ThO ₂ A	38	38	43	26	27	28	28	27	26	24	23	24
	ThO ₂ B	21	—	5,5	18	18	16	16	16	12	12	11	10
	ThO ₂ C	36	31	33	26	27	28	25	27	27	25	26	23
Amostra 3	ThO ₂ A	—	—	—	3,8	3,7	3,6	3,6	3,1	3,4	3,2	3,3	3,5
	ThO ₂ B	—	—	—	2,2	2,6	2,7	2,5	2,3	2,9	2,7	3,3	2,8
	ThO ₂ C	8,6	8,3	6,9	6,2	7,8	5,6	5,5	3,8	4,1	5,2	5,1	4,9

(—): Ausência de registro do espectro ou fundo espectral elevado.

É interessante notar que todas as afirmativas anteriores podem ser confirmadas nas três amostras ensaiadas paralelamente, embora certas características das soluções amostras variem de uma para outra.

Verifica-se que a natureza química da amostra (nitrato, oxalato, etc), anterior à fase de calcinação exerce um efeito matriz importante e determina variações na intensidade espectral; a temperatura e o intervalo de tempo de calcinação mostraram ser fatores menos importantes e possíveis variações na intensidade do espectro, devidas a tais parâmetros, se enquadraram ou se confundem dentro dos limites do erro experimental.

III.3.2 – Calcinação do Oxalato de Tório Após Alcalinizar o Sobrenadante

A primeira preparativa deste óxido foi casual; alcalinizou-se o sobrenadante de oxalato de tório a fim de evitar perdas de boro; após a calcinação o óxido resultante apresentou-se extremamente volumoso, aparentemente de baixa densidade (ThO_2C). Um grama deste óxido ocupou mais de 2/3 do volume de um cadinho de 60 ml. O resultado da análise espectrográfica deste tipo de ThO_2 foi surpreendente; observou-se que os espectros emitidos pelas impurezas eram bem mais intensos, quando comparados com os emitidos a partir dos óxidos A e B. A preparação daquele tipo de óxido passou a ser vista como um forte potencial para aumentar a sensibilidade do método espectroquímico.

Foram necessárias várias dezenas de ensaios até se conseguir reproduzir qualitativamente tal óxido de tório (aspecto dos aglomerados facilmente indetectáveis). Concluiu-se que existem duas variáveis importantes o pH da solução sobrenadante que contém o oxalato de tório e a temperatura inicial da mufla, quando se transfere a amostra para calcinação. Efetuaram-se diversos experimentos com a mufla pré-aquecida nas temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e calcinações a 400°C, 600°C, 800°C e 900°C. Os resultados só foram satisfatórios com a mufla pré-aquecida em temperaturas aproximadamente iguais ou superiores a 300°C, independentemente da temperatura de calcinação (400°C, 600°C, 800°C ou 900°C). Prepararam-se, também, 12 oxalatos de tório, precipitados nas mesmas condições (Capítulo III.3.1.), a partir de uma mesma amostra de nitrato de tório. Acertaram-se os pH das soluções sobrenadantes para os seguintes valores 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10; em uma outra solução regulou-se o meio com excesso de HNO_3 . Os aglomerados de óxido de tório obtidos das soluções de pH 0,5 e 1 e da solução com excesso de HNO_3 possuem o mesmo aspecto microscópico do ThO_2B . A partir do pH 2, principalmente acima de 3, e até 10, os óxidos obtidos são muito volumosos e não diferem entre si no aspecto macroscópico. A análise espectrográfica dos óxidos, obtidos das soluções de pH de 2 a 10, mostrou não haver diferenças apreciáveis nas intensidades dos espectros das impurezas. Por outro lado, confirmou-se que tais espectros são mais intensos que os obtidos a partir das soluções de pH 0,5 e 1, da solução com excesso de HNO_3 , ou, ainda, do ThO_2A e do ThO_2B .

Verificou-se, ainda, que a correção do pH da solução sobrenadante do oxalato de tório, para valores superiores a 2 ou 3, não é condição suficiente para se obter o tório C; a preparação deste tipo de tório fica na dependência de se efetuar a calcinação em uma mufla pré-aquecida a, pelo menos, 300°C.

Todos os experimentos realizados após este estudo e referentes à obtenção do tório C, obedeceram à calcinação em uma mufla pré-aquecida a 400°C e ao acerto do pH da solução sobrenadante de oxalato de tório a um valor 10, aproximadamente. A escolha do pH 10 é mais ou menos arbitrária, uma vez que qualquer pH entre 2-3 e 10 acarretaria resultados espectrográficos semelhantes. Procurou-se, todavia, manter o meio bem alcalinizado a fim de evitar perdas do elemento boro. Os experimentos correspondentes, descritos no item III.3.1., foram realizados segundo as condições mencionadas anteriormente.

Os resultados deste estudo foram interpretados unicamente com base em análises espectrográficas.

III.3.3 – Áreas Específicas, Densidades e Tamanhos de Partículas dos ThO₂ A, B e C

Devido ao grande número de amostras manipuladas e ao objetivo deste trabalho, houve-se por bem omitir o controle sistemático de certas propriedades físico-químicas dos óxidos de tório. A inclusão de medidas de densidade, área específica, tamanho de partículas e microestrutura enriqueceriam o número de informações a respeito dos compostos de tório preparados nas mais diversas condições e permitiriam um controle rígido e sistemático de algumas propriedades físico-químicas de tais compostos; conseqüentemente, poderiam ser levantadas várias hipóteses e tiradas certas conclusões a respeito da volatilização de elementos traços de uma matriz de óxido de tório.

Em caráter ilustrativo, a Tabela XXXIX apresenta os valores das áreas específicas, das densidades e dos tamanhos médios das partículas para os ThO₂ A, B e C, preparados a partir de uma mesma amostra de nitrato de tório.

Tabela XXXIX

Áreas Específicas, Densidades e Tamanhos Médios das Partículas para os ThO₂ A, B e C, Preparados a Partir de uma Mesma Amostra de Nitrato de Tório

	ThO ₂ A	ThO ₂ B	ThO ₂ C
Área Específica (m ² /g)	0,09	0,9	4,9
Densidade (g/cm ³)	6,8	8,7	1,3
Tamanho Médio da Partícula (μ) – Diâmetro	4,8	0,5	7,9

Observa-se que o ThO₂ C possui uma área específica comparativamente bem superior aos ThO₂ A e B. Inversamente, a densidade do ThO₂ C é bem inferior aos outros dois tipos de óxido.

III.3.4 – Efeito da Presença de Ácido Nítrico em Amostras de Nitrato de Tório

Baseando-se nos resultados de diversos ensaios preliminares, realizados com o intuito de se investigar a preparação de ThO₂ A, programou-se uma série de experimentos para verificar o efeito da presença de maior ou menor quantidade de HNO₃ em soluções de nitrato de tório e as propriedades dos óxidos obtidos.

Utilizou-se sempre a mesma solução de partida de nitrato de tório (acidez 0,3N). Separaram-se 8 alíquotas às quais adicionaram-se quantidades calculadas de HNO₃ para preparar soluções 0,9, 1,5, 2,3, 4,3, 5,6, 7,4, 9 e 11 N. Paralelamente, uma outra alíquota de amostra original foi previamente seca e calcinada a 800°C, durante 1 hora; em seguida, dissolveu-se o óxido com HNO₃ concentrado, secou-se de maneira idêntica às outras nove soluções mencionadas anteriormente. Os 10 óxidos de tório resultantes foram excitados espectrograficamente, em triplicata, nas mesmas condições experimentais; fez-se a interpretação dos dados por meio da intensidade relativa do espectro de algumas impurezas escolhidas ao acaso. O efeito do HNO₃ na solução de tório para obtenção do óxido ThO₂ A pode ser visto na Tabela XL. Verifica-se que o efeito matriz ocorre mesmo entre amostras de mesma natureza química. A comparação dos valores das intensidades relativas, principalmente entre a amostra recalcinada (última coluna à direita, Tabela XL) e as demais, confirmam nitidamente a afirmativa anterior. Outros comentários estão contidos no Capítulo IV (IV.3).

Tabela XL

Nitrato de Tório em Presença de Diferentes Concentrações de Ácido Nítrico, Calcinado a ThO_2 (800°C , 2 h).

Valores Indicados em Intensidades Relativas das Linhas Espectrais dos Elementos Estudados.

(a) A Amostra Original de Nitrato de Tório é Calcinação Inicialmente a 800°C Durante 1 hora.

e em Seguida é Dissolvida com HNO_3 Concentrado e Calcinação Novamente (800°C , 2 h) a

ThO_2 . (b) Amostra Original

Elemento	HNO_3									Amostra Relacionada (a)
	11 N	9 N	7,4 N	5,6 N	4,3 N	2,3 N	1,5 N	0,9 N	0,3 N (b)	
B	1,1	1,0	1,1	0,97	3,7	3,3	2,7	2,4	1,4	—
Si	11	4,9	2,6	1,4	2,3	4,7	4,9	3,2	4,6	—
P	9,6	8,8	9,6	8,7	8,8	8,3	8,9	9,5	5,2	1,3
Fe	14	24	15	21	21	21	27	21	8,8	—
Mg	6,4	7,9	6,3	6,3	4,5	6,1	6,4	5,4	4,0	—
Mn	12	12	11	11	9,8	11	12	11	6,2	6,7
Pb	17	16	16	14	13	12	16	15	8,9	11
Cu	25	23	22	24	21	20	30	24	13	4,1
Na	37	52	42	39	36	39	40	32	27	19

III.3.5 – Reprodutibilidade Comparativa entre os ThO₂ A, B e C

Programou-se um estudo de reprodutibilidade comparativa entre os três tipos de tório estudados: ThO₂ A, ThO₂ B e ThO₂ C (Capítulo III.3.1.). Nos três casos fez-se a calcinação a 800°C, por um período de duas horas. A temperatura inicial da mufla foi sempre 400°C.

Excitaram-se espectrograficamente, nas mesmas condições experimentais, vinte eletrodos de cada tipo de tório. Para as medidas de densitometria escolheram-se oito impurezas presentes nas amostras. Realizaram-se os cálculos de reprodutibilidade (coeficiente de variação) sobre os valores das intensidades relativas do espectro de cada uma das impurezas.

A Tabela XLI apresenta os coeficientes de variação para os 8 elementos, calculados para os ThO₂ A, B e C. Os comentários correspondentes estão no Capítulo IV.4.

Tabela XLI

Coeficientes de Variação, Calculados Sobre a Intensidade Relativa de uma Linha Espectral para Cada Elemento Impureza, em Relação aos ThO₂ A, B e C

Elemento \ Óxido	ThO ₂ A	ThO ₂ B	ThO ₂ C
B	8,9	14,2	18,7
Si	19,6	30,3	23,9
P	5,1	22,3	23,8
Fe	16,9	28	18,3
Mn	3,1	12,3	6,4
Pb	2,7	8	2,7
Cu	9	17,4	17,7
Na	4,4	7,9	9,4

III.4 – O Método Espectroquímico

III.4.1 – Preparação dos Padrões Espectrográficos

Prepararam-se três tipos de padrões espectrográficos: padrões obtidos por calcinação de nitrato de tório (ThO₂ A), padrões preparados por calcinação de oxalato de tório, cujo sobrenadante foi alcalinizado a pH 10 (ThO₂ C) e padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido.

Nos três casos utilizaram-se compostos de pureza espectrográfica, procedentes da Johnson Matthey Chemicals Ltd, Londres.

Os dois primeiros tipos de padrões mencionados exigem a preparação prévia de uma solução de nitrato de tório à qual se adicionam alíquotas conhecidas de soluções padrões de cada uma das

impurezas consideradas. Prepara-se, assim, uma solução padrão que conterá, em correspondência, 1% de cada elemento impureza em relação à matriz de ThO_2 ($10000 \mu\text{g ThO}_2$). Esta solução é o ponto de partida para a preparação dos outros padrões, que serão obtidos tanto por calcinação do nitrato como do oxalato de tório. As impurezas consideradas, em número de 23, foram as seguintes: Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, V, Bi, Co, Cr, P, Na, Zn, Pb, Sn, Ba, Sr, Cd, Ca, Li, B e Ti.

Um dos problemas que advém da preparação do padrão concentrado via líquida é o de se conhecer a quantidade exata de ThO_2 a ser dissolvido, para perfazer u'a massa pré-determinada do padrão. Isto só é possível pela determinação da massa total das impurezas após a calcinação; pode ocorrer pequenas diferenças entre o que seria teoricamente a massa das vinte e três impurezas após a calcinação e o que realmente se obtém na prática. Contornou-se este problema realizando-se um experimento preliminar em que as impurezas foram adicionadas a uma solução de nitrato de tório em quantidade conhecida (ThO_2) e aproximadamente igual (teórica) àquela necessária para perfazer a massa exata do padrão após a calcinação. A diferença entre a massa total (ThO_2 + impurezas) e a massa de ThO_2 empregada fornece a massa exata das impurezas após a calcinação e, conseqüentemente, permite recalcular a massa exata de ThO_2 a ser empregada.

Existe um outro problema relacionado com a preparação dos padrões, via precipitação do oxalato de tório. A precipitação em meio ácido (pH 1, aproximadamente) é ideal para as terras raras e tório; o cálcio e o magnésio também precipitam, mas em pH mais altos. A maior parte das impurezas permanecem, portanto, em solução. Todavia, a secagem que segue a etapa de precipitação, é feita muito lentamente e, à medida que a solução se evapora e se concentra, as impurezas vão sendo incorporadas à matriz de oxalato de tório de uma maneira homogênea. Após a calcinação pode-se completar a homogeneização em um vibrador-misturador mecânico.

No caso da preparação dos padrões pela técnica sólido-sólido, embora a homogeneização possa ser muito bem executada em um almofariz, a relação entre a impureza e a matriz é um simples contato de partículas homogeneamente distribuídas. Este fato pode ser considerado como um "efeito matriz" importante, embora a concentração dos padrões, preparados segundo esta ou as outras técnicas mencionadas, seja a mesma.

III.4.1.1 – Padrões Espectrográficos Obtidos por Calcinação do Nitrato de Tório (ThO_2 A)

Após a preparação da solução padrão concentrada (nitrato de tório + impurezas), contendo 1% de cada elemento em relação à matriz ThO_2 , preparam-se as outras soluções padrões por diluições sucessivas com soluções de nitrato de tório. Obtém-se esta solução por dissolução de ThO_2 de pureza espectrográfica com HNO_3 concentrado e algumas gotas de HF.

Assim, prepararam-se soluções padrões, em correspondência, 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1 e $0,05 \mu\text{g}$ impurezas/g ThO_2 .

Secam-se lentamente alíquotas de cada uma destas soluções, em banho maria, a fim de eliminar a maior parte do ácido. Em seguida, redissolve-se com água, seca-se novamente e calcina-se a 900°C , por um período de duas horas. Utiliza-se uma mufla pré-aquecida a 400°C e as duas horas são contadas a partir do instante que se atinge a temperatura de 900°C . Aconselha-se o uso de banho maria para a evaporação da solução pois com o emprego de chapa aquecedora corre-se o risco de haver um início de decomposição do nitrato, impossibilitando uma redissolução completa com água; além disso, a evaporação é lenta e evita projeções da amostra para fora da cápsula.

Exclui-se a possibilidade de uma calcinação direta das soluções padrões, sem a etapa de eliminação da maior parte do HNO_3 , devido ao efeito matriz confirmado (Capítulo III.3.4.).

III.4.1.2 – Padrões Espectrográficos Obtidos por Calcinação de Oxalato de Tório (ThO_2C)

Tais padrões são obtidos a partir das mesmas soluções de nitrato mencionadas no item anterior.

Faz-se a precipitação do oxalato após a evaporação e redissolução de cada uma das soluções, quando, então, o pH se aproxima de 1. Inicia-se a precipitação com ácido oxálico a 3% e completa-se com uma solução a 9%, usando-se, ao todo, um excesso de 30% sobre o valor estequiométrico calculado. A precipitação se faz a uma temperatura aproximada de 60°C . Alcaliniza-se com NH_4OH a solução sobrenadante até um pH em torno de 10. Evapora-se em banho maria e calcina-se de maneira idêntica aos padrões obtidos do nitrato de tório.

Devido ao grande aumento de volume que ocorre com a massa de tório durante a calcinação, é necessário colocar-se o cadinho dentro de uma cápsula maior; ocorre projeção da amostra para fora do recipiente, com perda de material e contaminação da mufla. Devido ao fato de ocorrer projeções da amostra durante a calcinação, a preparação deste tipo de óxido fica limitada a pequenas quantidades individuais. Trabalha-se, em geral, com 1 g de cada vez, considerando-se os tamanhos usuais dos cadinhos, cápsulas e muflas disponíveis nos laboratórios convencionais de análise. O processo é, portanto, lento e não permite mais que uma única preparativa diária, com o uso de uma única mufla.

III.4.1.3 – Padrões Espectrográficos Obtidos pela Técnica de Homogeneização Sólido-Sólido

Embora neste grupo deveriam ser incluídos apenas os elementos ainda não considerados, preparam-se os padrões levando-se em consideração trinta impurezas. Isto se deve a dois fatos: primeiro, pode-se, eventualmente, fazer uma comparação entre os resultados obtidos pelos diversos grupos de padrões; em segundo lugar, qualquer problema que possa ocorrer com alguma das impurezas, incluída nos outros grupos, não implicará na síntese imediata de novos padrões e a determinação poderá ser feita excepcionalmente com os padrões deste grupo.

Além das vinte e três impurezas já mencionadas, consideram-se também os seguintes elementos: Hg, As, Sb, Si, Ag, W e Be. Tais elementos não foram considerados nos dois grupos anteriores de padrões por diversos motivos. O mercúrio e o arsênio podem se volatilizar facilmente durante a calcinação. Portanto suas determinações somente são válidas para uma análise direta de um óxido de tório, pois qualquer outro composto, a ser convertido a óxido, poderá levar a perdas desses dois elementos. O óxido de antimônio e o óxido de silício (Sb_2O_3 e SiO_2) são muito insolúveis. A prata precipita devido à presença de íons cloreto (as soluções padrões da maior parte dos elementos impurezas foram preparadas em meio clorídrico). O berílio foi preparado por dissolução de óxido de berílio (BeO) com ácido sulfúrico e precipita sulfato de tório. O tungstênio (tungstato de sódio) decompõe-se em meio ácido e precipita (WO_3) na solução de nitrato de tório.

Prepara-se inicialmente um padrão concentrado contendo 1% de cada uma das impurezas em matriz de ThO_2 . As impurezas vão sendo adicionadas uma a uma ao óxido de tório. De maneira semelhante às outras técnicas (itens III.4.1.1. e III.4.1.2.), os padrões menos concentrados são preparados por diluições sucessivas com ThO_2 de pureza espectrográfica. Sintetizaram-se os seguintes padrões: 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1 e 0,05 μg impurezas/g ThO_2 . As concentrações indicadas se referem à impureza na forma de elemento. A Tabela XLII ilustra a preparação do padrão concentrado (1%), com indicação dos compostos utilizados e as massas empregadas para a síntese de 3 g deste padrão.

III.4.2 – Ensaios Preliminares com Alguns Carreadores e com os Diversos Tipos de Padrões Sintetizados

O estudo de placa móvel, descrito no item III.2., fornece informações principalmente quanto à sensibilidade relativa que pode ser conseguida com um determinado carreador em relação aos espectros

Tabela XLII

Preparação de 3 g do Padrão Concentrado, Contendo 1% de Cada Impureza (Calculado na Forma Elementar). Técnica de Preparação: Homogeneização Sólido-Sólido

Elemento	Composto de Partida	Massa em g do Composto de Partida
Al	Al ₂ O ₃	0,0567
Cu	CuO	0,0375
Fe	Fe ₂ O ₃	0,0429
Mg	MgO	0,0497
Mn	Mn ₃ O ₄	0,0416
Mo	MoO ₃	0,0450
Ni	NiO	0,0382
V	V ₂ O ₅	0,0535
Bi	Bi ₂ O ₃	0,0334
Co	Co ₃ O ₄	0,0408
Cr	Cr ₂ O ₃	0,0438
P	NH ₄ H ₂ PO ₄	0,1114
Na	NaCl	0,0763
Zn	ZnO	0,0373
Pb	PbO	0,0323
Sn	SnO ₂	0,0381
Ba	BaCO ₃	0,0431
Sr	SrCO ₃	0,0505
Cd	CdO	0,0343
Ca	CaCO ₃	0,0749
Li	Li ₂ CO ₃	0,1597
B	H ₃ BO ₃	0,1716
Ti	TiO ₂	0,0500
Hg	HgO	0,0324
As	As ₂ O ₃	0,0396
Sb	Sb ₂ O ₃	0,0379
Si	SiO ₂	0,0642
Ag	AgNO ₃	0,0472
W	WO ₃	0,0378
Be	BeO	0,0832
Th	ThO ₂	1,2951

das impurezas. Contudo, não permite prever o efeito do carreador sobre a instabilidade da queima e, consequentemente, não fornece, de antemão, dados a respeito da reprodutibilidade dos resultados. A escolha, portanto, deste ou daquele carreador baseia-se, inicialmente, apenas na maior sensibilidade que se pode conseguir com o espectro de determinada impureza. Outro fator importante é que a maior eficiência de um carreador se limita a determinadas impurezas, sendo que outras poderiam ser melhor determinadas empregando-se outro carreador. Na prática, entretanto, procura-se utilizar por motivos óbvios, um número reduzido de carreadores; em se tratando de um número relativamente elevado de impurezas, como no presente trabalho, pode-se fazer uma distribuição em dois ou três grupos. Em casos específicos um carreador poderá ser empregado, por exemplo, na determinação de apenas 1 ou 2 elementos.

Da Tabela XXVIII (item III.2.) selecionaram-se 5 carreadores: 4% NaCl, 6% CuF₂, 6% BaCO₃, 2% NaF e 4% KCl. Inicialmente, realizaram-se todos os ensaios preliminares com os padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido. Os outros tipos de padrões, de preparação mais laboriosa, foram poupados para os testes finais.

Elaborou-se um extenso programa de ensaios para estudar a eficiência daqueles carreadores e estabelecer as melhores condições de exposição (corrente elétrica, abertura da fenda, filtro óptico, tempos de exposição e de pré-exposição). Mantiveram-se fixos outros parâmetros (rede de difração, placa fotográfica, tipo e carga nos eletrodos, distância entre o cátodo e o ânodo).

Realizou-se cada um dos ensaios queimando-se sempre uma série completa de padrões (500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1 e 0,05 µg impureza/g ThO₂). Todos os experimentos foram feitos gradativamente, sendo que os resultados, interpretações e conclusões referentes a um ensaio orientaram o estabelecimento dos parâmetros no experimento subsequente.

Embora as características do óxido de tório, proveniente da calcinação do oxalato de tório em meio básico (pH 10), sejam adequadas para aumentar a intensidade do espectro de muitas impurezas, as placas padrão e as curvas analíticas preliminares demonstraram resultados insatisfatórios. As intensidades das linhas espectrais aumentaram consideravelmente mas houve uma nítida acentuação de concentrações residuais, impossibilitando melhorar os limites inferiores de determinação do método. Independentemente do carreador utilizado também ocorreu um aumento do fundo espectral. Por outro lado, diversos cálculos de reprodutibilidade (Tabela XLI) demonstraram que este tipo de óxido de tório produz resultados menos precisos que os obtidos com o óxido de tório proveniente da calcinação do nitrato.

Quanto aos carreadores ensaiados, os melhores resultados foram obtidos com o NaF a 2%. O cloreto de sódio a 4% também produz boa sensibilidade para a maior parte dos elementos estudados. O cloreto de potássio a 4% demonstrou excelente sensibilidade para a determinação de sódio. O fluoreto de cobre a 6% produz um espectro mais complexo, sujeito a maiores interferências e fundo espectral. O carbonato de bário a 6% apresentou irregularidades nas queimas, pouca sensibilidade para um número elevado de impurezas e um fundo espectral relativamente intenso.

Como conclusão deste estudo, estabeleceu-se o emprego de padrões obtidos por calcinação do nitrato de tório (ThO₂A), com a seguinte distribuição:

2% NaF : Ba, Cr, Mg, Sn, V, Cu, Ti, Sr, Mn, Al, Pb, Bi e Ca.

4% NaCl : Cd, Co, Fe, Zn e Ni.

4% KCl : Na.

Os elementos Ag, Be, Sb, As, Si e B são determinados com 2% NaF, por meio de padrões

sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido, pelos motivos expostos no item III.4.1.3. O elemento boro também foi incluído neste grupo devido a prováveis perdas quando do tratamento em meio ácido.

III.4.3 – Preparação de Amostras para Análise Espectrográfica em Compostos de Tório

Estabeleceu-se, de acordo com a conclusão apresentada no item III.4.2., o emprego de padrões obtidos por calcinação do nitrato de tório. As amostras deverão seguir, na etapa final de preparação, um procedimento idêntico aos padrões.

Inicialmente, qualquer amostra deverá ser convertida a óxido de tório. O procedimento mais comum é uma simples calcinação pois, em geral, as amostras se apresentam na forma de oxalato, sulfato ou tório metálico. Em seguida, o óxido deve ser dissolvido com HNO_3 concentrado e algumas gotas de HF. As amostras que já se apresentam como soluções de nitrato de tório não são, necessariamente, convertidas a ThO_2 para uma posterior dissolução com HNO_3 .

A secagem e calcinação do nitrato de tório são feitas de maneira idêntica aos padrões (Capítulo III.4.1.1.).

Após a calcinação as amostras são homogeneizadas em vibrador-misturador mecânico por um período de 15 minutos. Separam-se três alíquotas do material e mistura-se, usando-se o mesmo equipamento, com 2% NaF, 4% NaCl e 4% KCl.

Os padrões, de maneira idêntica às amostras, também são misturados com os mesmos carreadores.

III.4.4 – Técnica de Excitação

A técnica de excitação empregada no desenvolvimento de toda a parte experimental é a da "destilação com carreadores", já discutida em detalhes nos itens II.1., II.2 e II.3.

As amostras e padrões, após as misturas com os devidos carreadores, são pesados e transferidos para as crateras dos eletrodos de grafita. Utiliza-se um pequeno funil para facilitar esta operação. Bate-se o eletrodo perpendicularmente contra uma superfície plana até compactar a massa em seu interior e desprender as partículas que tenham ficado aderidas às suas paredes. Pressa-se, a seguir, a massa de óxido contida no eletrodo por meio de uma vareta de perfuração de tal modo que, enquanto a ponta abre um orifício cilíndrico através de toda a massa de óxido, a parte rebaixada comprime a superfície formando uma pastilha. Esse procedimento é bastante convencional em aplicações da técnica da destilação com carreadores e dispensa maiores detalhes.

A excitação se faz em um arco de corrente contínua estabilizada para 230 volts.

III.4.5 – Equipamentos e Outros Materiais

Espectrógrafo de Emissão

Modelo Ebert, da Jarrell-Ash Co., de 3,4 m, equipado com um retículo de difração de 15000 linhas/polegada, produzindo uma dispersão linear recíproca de 2,47 Å/mm, aproximadamente, na segunda ordem do espectro.

Fonte de Excitação

Modelo Standard Varisource da Jarrell-Ash Co.

Microfotômetro

Microfotômetro comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador

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

Chapas Fotográficas

Utilizaram-se chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1) de 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Estas placas se caracterizam por sensibilidade moderada, granulação muito fina, poder de resolução extremamente elevado e alto contraste. Seu uso é adequado para análises ao nível de traços na região espectral de 2200 a 4400 Å.

Eletrodos

Utilizaram-se anodos de grafita, grau AGKSP, de elevada cristalinidade e condutividade térmica maior que eletrodos fabricados com material de qualquer outro grau. Os eletrodos são de procedência da National Carbon Company e os tipos usados foram:

Anodo : AGKSP-9066

Catodo : SPK-L-4236

Suporte : AGKSP-9066

III.4.6 – Condições Experimentais

Como foi mencionado no item III.4.2. os elementos foram divididos segundo três carregadores. Alguns dos parâmetros das condições experimentais variam, dependendo do carregador empregado. Portanto, descrevem-se inicialmente as condições experimentais comuns ao emprego dos três carregadores; as outras condições são mencionadas separadamente para cada caso.

Rede de Difração

15000 linhas/polegada, com máscara de 3 cm de abertura, disposta sobre a rede em toda sua extensão.

Posição da Rede de Difração

1000, para abranger a escala de comprimento de onda de 2200 a 3500 Å, aproximadamente, na 2ª ordem do espectro.

Fenda do Espectrógrafo

10 μ de largura.

Carga do Anodo

120 mg.

Distância entre os Eletrodos e a Fenda do Espectrógrafo

47 cm.

Distância entre o Catodo e o Anodo ("Gap")

4 mm.

Placas Fotográficas

2 SA-1.

Revelação

3 minutos a 18°C; Revelador D-19.

Largura da Fenda do Microfotômetro

5 μ .

Altura da Fenda do Microfotômetro

0,7 mm.

2% NaF – Determinação de Ba, Cr, Mg, Sn, V, Cu, Ti, Sr, Mn, Al, Pb, Bi, Ca, Ag, Be, Sb, As, Si e B:

Tempo de Pré-Exposição

5 segundos.

Tempo de Exposição

45 segundos.

Corrente

11 A, arco de corrente contínua, estabilizada para 230 V.

Filtro Óptico

Modelo 16830 da Jarrel-Ash, de 7 escalões, tendo sido usada a porção que apresenta 62,3% de transmitância para os elementos Ba, Al, Pb, Mg, Mn, Sr e Cu e 100% para os elementos Cr, Sn, Bi, Ca, V e Ti.

4% NaCl – Determinação de Cd, Co, Fe, Zn e Ni:

Tempo de Pré-Exposição

5 segundos.

Tempo de Exposição

40 segundos.

Corrente

8 A, arco de corrente contínua, estabilizada para 230 V.

Filtro Óptico

Nenhum.

4% KCl – Determinação de Na:

Tempo de Pré-Exposição

5 segundos.

Tempo de Exposição

35 segundos.

Corrente

10 A, arco de corrente contínua estabilizada para 230 V.

Filtro Óptico

Nenhum.

III.4.7 – Linhas Analíticas Utilizadas e Intervalos de Concentrações Correspondentes

A Tabela XLIV apresenta as linhas analíticas e os intervalos de concentrações correspondentes, conseguidos com a aplicação das condições experimentais mencionadas no item III.4.6.

Estudou-se o emprego de padrão interno, tendo sido ensaiados os elementos índio e germânio. Os resultados não foram satisfatórios, inclusive comparando-se as curvas analíticas construídas com e sem auxílio do padrão interno. Por este motivo optou-se pelo não emprego do padrão interno, o que simplifica razoavelmente o processo analítico.

As curvas analíticas construídas, cujos intervalos de concentrações se encontram na Tabela XLIV, correspondem ao emprego de padrões obtidos por calcinação de nitrato de tório (item III.4.1.1.). Constituem exceção os elementos Ag, Be, Sb, As, Si e B, cujas curvas foram obtidas a partir dos padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido (item III.4.1.3.).

Quando confirmada a presença de um determinado teor residual, fez-se a correção necessária na curva analítica pelo método das aproximações sucessivas⁽¹⁷⁾. Os valores de concentrações apresentados na Tabela XLIV já estão devidamente corrigidos.

Observa-se pela Tabela XLIV que o comprimento de onda da linha espectral do elemento Ba é 4454,03 Å. De acordo com a posição empregada da rede de difração (1000) não é possível enquadrar um comprimento de onda de 4454 Å no espectro de segunda ordem. Como tal linha espectral é muito intensa e considerando-se que a emulsão fotográfica SA-1 ainda é sensível àquele comprimento de onda, pode-se detectar aquela linha no espectro de 1ª ordem. Portanto, o aparecimento da linha 4454,03 Å, primeira ordem do espectro, se verifica na região de comprimento de onda de 2227 Å, segunda ordem do espectro.

Preferiu-se não fazer referências a limites de detecção pois tais limites, quando mencionados, dificilmente podem ser considerados como valores absolutos. Além disso, a presença de teores residuais de diversos elementos na matriz supostamente pura de óxido de tório acarretou deslocamentos dos intervalos de concentrações para valores mais altos. Assim, elementos como Si, Fe, Mg, Mn, Ca, Cu, Ag e Na poderiam facilmente ser determinados em concentrações inferiores à indicada.

III.4.8 – Precisão do Método Espectroquímico Proposto

A precisão do método espectroquímico foi calculada em termos do coeficiente de variação, para uma amostra (ThO_2A) contendo 20 µg/g de cada impureza, aproximadamente. Utilizaram-se os resultados obtidos pela queima de 20 eletrodos contendo a amostra mencionada. Os cálculos estatísticos que expressam a precisão baseiam-se na suposição de que as observações feitas seguem uma distribuição normal. Apenas os elementos Cr, Ti, Si, Sb, Co e Fe apresentaram coeficientes de variação superiores a 15%. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela XLIII.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Algumas conclusões e diversas observações já foram comentadas no Capítulo III após a apresentação dos resultados de cada grupo particular de experimentos. Adotou-se este procedimento a

Tabela XLIII

Precisão do Método Espectroquímico Proposto.
Resultados de Vinte Determinações para Cada Elemento

Elemento	Coefficiente De Variação (C)	Elemento	Coefficiente De Variação (C)
Ba	12	Si	17,3
Al	7,3	Cu	10
Pb	2,8	Ag	7,6
Mg	8,3	As	3,1
Mn	4	Sb	15,2
Cr	21	Be	9,5
Sn	6,8	Cd	8,4
Bi	6,8	Zn	7,5
Ca	10,8	Co	18
V	14,7	Ni	10,3
Ti	27,7	Fe	16,4
Sr	11,2	Na	7,7
B	11,7		

$C = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100$	onde: s é o desvio padrão \bar{X} é a média aritmética
-----------------------------------	---

Tabela XLIV

Linhas Analíticas Utilizadas e Intervalos de Concentrações Correspondentes. Valores
Indicados em μg Impureza / g ThO_2

Elemento	Comprimento de Onda (Å)	Intervalo de Concentrações	
		($\mu\text{g/g}$)	
Cd	2288,02	0,1	5
B	2496,78	0,08	1
Si	2506,90	2	50
Al	2567,99	1	50
Sb	2598,05	1	20
Fe	2599,39	1	100
Pb	2614,18	1	100
Mg	2779,83	1	100
As	2780,22	10	500
Mn	2794,82	0,5	10
Cr	2835,63	1	100
Sn	2863,33	0,5	20
Bi	2897,98	2	100
Be	3130,42	0,1	5
Ca	3179,33	2	50
V	3183,98	1	20
Cu	3273,96	0,5	20
Ag	3280,68	0,4	5,3
Na	3302,99	5	100
Zn	3345,02	20	500
Ti	3349,41	2	20
Co	3405,12	2	20
Ni	3446,26	2	100
Sr	3464,46	20	200
Ba	4564,03	0,6	5,5

fim de justificar e melhor compreender a realização de determinados ensaios em função de resultados obtidos em grupos de experimentos anteriores.

Reservou-se ao Capítulo IV uma discussão mais generalizada sobre certos temas, além de críticas, conclusões finais e algumas sugestões.

IV.1 – Curvas de Volatilização e Carreadores Espectroquímicos

O emprego das curvas de volatilização como meio de se analisar a volatilização de elementos, a partir de uma determinada matriz, requer certas precauções. A escassez de informações sobre a técnica em si e suas limitações é quase completa.

Deve-se fazer, normalmente, a interpretação do estudo de placa móvel pela comparação das curvas de volatilização. Introduziu-se o cálculo por computador das áreas das referidas curvas como meio de facilitar a interpretação dos resultados, principalmente nos casos que envolvem um grande número de dados. Existem, porém, algumas limitações que podem levar a conclusões errôneas quando se comparam as áreas relativas de tais curvas. Vamos considerar, como exemplo, um caso qualquer em que se estudou a volatilização de determinado elemento sob ação de dois carreadores, independentemente. Admitamos que, sob efeito de um dos carreadores, o elemento se volatilizou rápida e intensamente; neste caso a curva de volatilização terá a forma de um pico. Sob a ação do segundo carreador aquele elemento, presente na amostra em mesma concentração, teve uma volatilização mais lenta e gradativa; a curva de volatilização poderá ter, neste caso, uma forma mais alongada. Admitamos também que a área da curva de volatilização no último caso seja nitidamente superior ao primeiro. Partindo-se do princípio de comparação das áreas, chega-se à hipótese de que, em termos de sensibilidade alcançada, o segundo carreador é mais eficiente que o primeiro (lembrar que a área de uma curva de volatilização representa, a princípio, a intensidade integrada de uma linha espectral em um certo intervalo de tempo).

No caso do primeiro carreador teremos uma linha espectral muito intensa correspondente ao pico da curva. Esta linha poderá estar sob o efeito do que se chama "falta de reciprocidade" e este fenômeno estaria encobrindo o registro de uma linha ainda mais intensa e, conseqüentemente, uma curva de volatilização de maior área; neste caso, tal área poderia ser, inclusive, maior que a área da curva conseguida com o emprego do segundo carreador. Haveria, pois, uma inversão de conclusões, sendo o primeiro carreador mais eficiente que o segundo.

Estas observações são válidas não apenas quando se comparam as áreas calculadas mas também quando se interpretam visualmente as curvas de volatilização.

O efeito da falta de reciprocidade não mascara apenas as linhas intensas correspondentes aos picos das curvas de volatilização. Poderão existir casos em que praticamente todos os pontos da curva sofram tal efeito.

A falta de reciprocidade é um caso extremo, que deve ser considerado apenas quando se fazem medidas densitométricas a níveis muito baixos (linhas fracas) ou muito altos (linhas muito intensas). Contudo, tal fenômeno existe e constitui uma limitação, embora pequena, que se faz ao estudo de placa móvel, principalmente quando se trata da comparação de áreas calculadas.

As Tabelas I e XXVII são bastante elucidativas e fornecem ao pesquisador dados para a seleção de diversos carreadores para cada elemento, inclusive o período de tempo correspondente à volatilização de mesmo. O tempo de 50 segundos, quando indicado, sugere uma possível continuidade de volatilização da impureza após aquele tempo. Os experimentos mostraram porém, que o nível de volatilização após 50 segundos é, de um modo geral, muito pequeno para a maioria dos elementos estudados; nesse caso, a contribuição seria pequena e não compensaria o aumento do fundo espectral que se verifica em exposições muito prolongadas. Note-se também que os valores apresentados nas colunas "Tempo" não

tem qualquer ligação com o período estável ou de silêncio de queima do arco; cabe ao pesquisador estabelecer o período de pré-exposição e de exposição que melhor convenha em cada caso, de forma a não prejudicar consideravelmente o período em que ocorre a volatilização dos elementos em questão.

Elementos como o cobre, a prata, o magnésio e o manganês, que possuem linhas espectrais intensas, não constituem um problema sério quanto à detecção em baixas concentrações. Nesses casos requer-se, muitas vezes, o uso de filtros ópticos que reduzam a intensidade da radiação emitida. O uso de carreadores mais específicos passa a ser secundário, assumindo maior importância a presença de teores residuais desses elementos na matriz utilizada; este fato é comum e limita os valores inferiores dos intervalos de concentrações.

Entretanto, para muitos elementos, emissores de espectros mais fracos, a escolha correta de um carreador é um dos fatores determinantes da sensibilidade do método. O elemento fósforo, por exemplo, possui um espectro pouco rico em linhas, das quais apenas uma possui características adequadas para aplicações em análise espectrográfica (2553,28 Å).

Uma técnica, não abordada no presente trabalho, é a de se empregar misturas de dois ou mais carreadores em proporções diversas. Blank e Reusch⁽⁶⁾ descrevem o emprego de uma mistura carreadora composta de 3 partes de AgCl e 2 partes de Ga₂O₃ em massa, para determinação de impurezas gerais em ThO₂; uma outra mistura descrita se compõe de AgCl e LiF na proporção 11:1, respectivamente. Del Grosso⁽¹⁰⁾ faz a determinação de AlSi, empregando uma mistura constituída de grafita e BaF₂ em iguais proporções. A mistura de dois ou mais carreadores, em diversas proporções, pode dar origem a um número ilimitado de combinações, o que tornaria extremamente laboriosa uma pesquisa sistemática, ainda que parcial, neste sentido.

O estudo de placa móvel e das curvas de volatilização não é um sistema que se poderia classificar como absoluto e completamente seguro. É um procedimento experimental, sujeito a falhas e limitações. Todavia, as informações que podem ser conseguidas por meio deste século são extremamente valiosas e fornecem ao pesquisador uma orientação preliminar de importância relevante, que se traduz em uma grande economia de material e tempo dispendido.

IV.2 – Natureza Química X Tratamento Térmico de Alguns Compostos de Tório

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas XXIX a XXXVIII pode-se tirar algumas conclusões importantes e complementar as observações feitas no item III.3.1.

Os resultados apresentados nas Tabelas XXIX a XXXVIII indicam que não existe uma correlação ou uma variação mais ou menos sistemática entre a intensidade espectral obtida e a calcinação propriamente dita. Esta afirmação é válida, obviamente, para as condições de calcinação empregadas, respeitando-se as temperaturas de 400°C, 600°C, 800°C e 900°C, intervalos de tempo de calcinação de 1h, 2h e 3h e mantendo-se fixas outras variáveis envolvidas (Capítulo III.3.1.). Tais resultados foram confirmados independentemente para cada tipo de óxido de tório (tório A, B ou C), nas três amostras ensaiadas. Conclui-se que qualquer tipo de variação das propriedades físicas, ocorrida eventualmente e decorrente dos diferentes tratamentos térmicos, não reflete de maneira característica nos resultados espectrográficos obtidos. As flutuações existentes são devidas mais ao próprio erro experimental, inclusive os valores de intensidade esporadicamente muito acima ou muito abaixo de um valor médio aproximado; nota-se que tais valores ou desvios não se repetem de modo sistemático, quando se compara um tipo de óxido de tório de uma amostra, com o mesmo tipo de tório obtido de uma amostra diferente, nas mesmas condições de calcinação.

O único caso, entre os elementos estudados, que apresentou uma discrepância, em relação às condições anteriores, foi o elemento antimônio. Observa-se, pela Tabela XXXII, que existe uma forte tendência em se obter espectros mais intensos a partir de amostras calcinadas a temperaturas mais

elevadas, 900°C principalmente. Toma-se muito duvidosa uma tentativa para explicar tal comportamento, com base unicamente nos dados disponíveis. O caso do antimônio sugere uma extensão deste tipo de estudo, programando-se temperaturas de calcinação superiores a 900°C. Detectou-se também antimônio nos tijolos refratários da mufla, não se descartando, pois, uma possibilidade de contaminação.

Para a temperatura de 400°C e intervalos de tempo de calcinação de 1, 2 ou 3 horas, nota-se, em alguns casos, um certo aumento nos valores das intensidades das linhas espectrais. Este fato se deve a queimas irregulares e entrada de tório na zona do arco durante a excitação; a essa temperatura (400°C) pode ocorrer que nem todo o nitrato ou oxalato de tório tenha se transformado em ThO₂. Nestes casos observou-se um fundo espectral bastante acentuado, reduzindo ainda mais as possibilidades analíticas. Em alguns casos, todavia, haveria alguma vantagem de se explorar espectrograficamente o emprego de compostos de tório que sofreram tratamentos térmicos a 400°C. Um caso específico é o elemento fósforo, de difícil determinação em baixas concentrações; pela Tabela XXXI, verifica-se que o espectro desse elemento é, comparativamente, mais intenso na temperatura de 400°C, principalmente para os óxidos por calcinação do nitrato (ThO₂A). Tal estudo merece ser explorado, tomando-se as devidas precauções para contornar os problemas relacionados principalmente com o fundo espectral e com a falta de estabilidade durante a queima.

De acordo com as Tabelas XXIX a XXXVIII, estudaram-se apenas 10 elementos químicos, pois constatou-se que somente essas 10 impurezas eram comuns às três amostras ensaiadas. Não se exclui totalmente a possibilidade de que algum outro elemento possa se comportar espectrograficamente de maneira diferente aos estudados, em relação ao tratamento de calcinação. O antimônio é um caso provável já mencionado. Considerando-se, todavia, que nove em dez elementos se comportaram de maneira semelhante, existe uma grande probabilidade de que o fenômeno se repita aproximadamente dentro dos mesmos moldes com uma série de outras impurezas.

No método espectroquímico, proposto neste trabalho, adotou-se calcinações a 900°C, por um período de duas horas, tanto para a preparação de padrões como das amostras. De acordo com os resultados dos experimentos não existiu um critério específico para a escolha da temperatura de 900°C. Levou-se em consideração apenas que deveria haver uma padronização do processo de calcinação, com fixação de uma determinada temperatura e um certo intervalo de tempo.

Sugere-se uma continuação do estudo de calcinação de compostos de tório a temperaturas superiores a 900°C. É possível que a obtenção de óxidos sinterizados em temperaturas elevadas resulte em um decréscimo da emissão do espectro de muitas impurezas, devido, principalmente, à própria estrutura de tais óxidos. No caso de haver variações significativas na intensidade dos espectros, pode-se introduzir, por exemplo, a microscopia eletrônica com a finalidade de se estudar como as impurezas estariam ocluídas na estrutura desses óxidos.

A escolha dos três tipos de compostos de tório, sobre os quais se realizou o estudo de calcinação, não foi totalmente arbitrária. O nitrato e o oxalato de tório são compostos ligados a diferentes etapas de purificação deste tipo de material, segundo o procedimento aplicado na Usina Piloto instalada no Centro de Engenharia Química do I.E.A.

O objetivo principal deste estudo sobre a natureza química dos compostos empregados em uma análise espectrográfica foi a de demonstrar a ocorrência de "efeito matriz" nos óxidos de tório obtidos por calcinação de compostos de natureza química diversa ou mesmo por calcinação de compostos de mesma natureza química. No presente trabalho, a constatação do efeito matriz e a maneira como ele ocorre tem duas finalidades importantes: minimizar uma fonte de erros e aumentar a sensibilidade do método espectroquímico quando possível.

Dois ou mais diferentes compostos de tório, quando calcinados nas mesmas condições, originarão óxidos de tório que se caracterizarão por propriedades físicas distintas. Na realidade, um

mesmo composto, dependendo das características da própria solução e do tratamento que vir a seguir, poderá dar origem a óxidos de tório com propriedades diferenciadas.

Na prática, utilizaram-se soluções concentradas de nitrato de tório, contendo ao redor de 100 g ThO_2/l solução e pH oscilando entre 0,1 e 1. As três amostras ensaiadas, todas provenientes da Usina Piloto da CEQ, possuíam aproximadamente tais características.

As denominações ThO_2 A, ThO_2 B e ThO_2 C, dadas inicialmente para facilitar a identificação da natureza do composto que, por meio de uma calcinação, deu origem ao óxido de tório, foi estendida, posteriormente, a todos os padrões e amostras a serem analisadas. Nestes casos, porém, procurou-se seguir as mesmas normas empregadas no desenvolvimento dos ensaios descritos no item III.3.1., ou seja, utilização de soluções concentradas de nitrato de tório (aproximadamente 100 g ThO_2/l), pH da solução em torno de 1 e condições idênticas de precipitação, evaporação, secagem e calcinação.

O efeito matriz que se pretendia demonstrar pode ser claramente observado nas Tabelas XXIX a XXXVIII. Como se observa, a estória química do óxido de tório obtido é muito mais importante, do ponto de vista espectrográfico, que o problema da calcinação propriamente dito.

Consideremos um exemplo prático a fim de melhor entender o efeito matriz no presente caso e poder avaliar o tipo de erro que se pode cometer. Suponhamos que os padrões espectrográficos disponíveis foram preparados na forma de ThO_2 A. Vamos admitir, ainda, que se disponha de uma amostra de oxalato de tório preparada dentro do esquema correspondente ao ThO_2 B. Uma análise espectrográfica deste oxalato, por meio de um óxido obtido diretamente de uma calcinação, introduzirá erros, principalmente em relação à exatidão dos resultados; as concentrações de determinadas impurezas estarão, provavelmente, abaixo dos valores reais. A Tabela XLV (Capítulo IV.10) apresenta alguns resultados que ilustram bem tais casos.

As características do ThO_2 C merecem especial atenção, principalmente sob o ponto de vista espectrográfico. Os resultados apresentados nas Tabelas XXIX a XXXVIII comprovaram que para os elementos estudados os espectros obtidos a partir daquele tipo de óxido são mais intensos que para os óxidos A e B. Quando se comparam apenas os tipos B e C, as diferenças são mais notáveis, inclusive se considerarmos que ambos óxidos são, em princípio, provenientes da calcinação de oxalato de tório.

Uma das principais preocupações em análises espectroquímica de materiais de interesse nuclear é a de se poder trabalhar em baixas concentrações, ao nível de frações de partes por milhão, dependendo do elemento impureza. Portanto, qualquer meio que permita aumentar a sensibilidade do método direto constitui uma potencialidade que deve ser explorada. O ThO_2 C se apresenta como um material que deve ser estudado com mais detalhes, tendo-se em vista sua propriedade de produzir espectros mais intensos que os outros casos apresentados. As razões da não aplicação imediata deste tipo de tório no método espectroquímico proposto estão mencionadas no item III.4.2. e se referem ao fundo espectral intenso, relativa falta de precisão e teores residuais acentuados.

O uso do tório B foi descartado pela baixa sensibilidade conseguida com o espectro das impurezas estudadas.

O ThO_2 A, todavia, pode ser empregado sem maiores ressalvas; a sensibilidade é boa, o tratamento químico é o mais simples dos três estudados, evitando maiores contaminações pelo menor número de etapas e de reagentes empregados e a reprodutibilidade dos resultados é superior aos conseguidos com os tórios B e C (Tabela XLI).

Realizaram-se também alguns ensaios preliminares com um quarto tipo de óxido, proveniente da calcinação de hidróxido de tório. Comparativamente aos óxidos A, B e C, a sensibilidade espectral foi muito pequena; por motivos óbvios, os estudos com esse tipo de óxido foram excluídos da programação.

O ThO_2 C é um óxido de tório de baixa densidade (Tabela XXXIX) e área específica bem

superior em relação às partículas dos óxidos de tório A e B. A Tabela XXXIX tem um caráter mais ilustrativo mas sugere um estudo mais aprofundado sobre possíveis correlações entre a intensidade de espectro e aquelas propriedades físicas. Os dados apresentados são insuficientes para uma análise profunda do problema mas despertam a curiosidade do pesquisador para uma hipótese de que uma alta superfície específica poderia estar relacionada com o aumento da liberação das impurezas durante o processo de queima e excitação.

Davis⁽⁹⁾ estudou detalhadamente o problema da preparação do óxido de tório com alta superfície específica, destinado a aplicações catalíticas (em tecnologia nuclear os estudos são dirigidos à obtenção de ThO₂ de densidade elevada). A literatura apresenta um número muito grande de trabalhos relativos à química das soluções aquosas de sais de tório. A maior parte destas pesquisas se deve ao desenvolvimento de métodos gravimétricos, com vistas à obtenção de precipitados de pequena superfície. De uma maneira geral, a maior parte dos autores concordam que, enquanto a espécie Th⁴⁺ pode estar presente em pH's baixos, formam-se espécies mais complexas à medida que se aumenta a concentração do OH⁻ e que tais espécies constituem complexos de tório polinucleares. Todavia, a composição e a estrutura destas espécies são causa de muita controvérsia. Realmente, diferentes pesquisadores, estudando o mesmo sistema e obtendo resultados praticamente idênticos, têm proposto a formação de espécies polinucleares completamente diferentes, presentes em equilíbrios a vários valores de pH. Embora as propriedades físicas de um óxido de tório (ThO₂) estejam, de certa forma, associadas às espécies formadas, tais estudos foram omitidos pois não se relacionam com os objetivos do próprio trabalho. Por outro lado, o trabalho apresentado por Davis⁽⁹⁾ poderá ser utilizado como ponto de partida para estudo dos prováveis efeitos que podem ser obtidos espectrograficamente com óxidos de tório de alta superfície específica; o autor apresenta, com detalhes, cerca de 30 procedimentos para obtenção de óxido de tório, por decomposição térmica do nitrato, do oxalato e do hidróxido de tório, tendo conseguido óxidos com superfícies específicas superiores a 50 m²/g.

Outras variáveis como densidade e tamanho de partícula podem também ser amplamente estudadas, em correlação com a superfície específica. A inclusão de estudos sobre o óxido obtido por calcinação do hidróxido de tório, cujos resultados espectrográficos são, em termos de sensibilidade, opostos aos obtidos com o ThO₂ C, poderia ser útil na elucidação do processo de volatilização dos elementos. O emprego da microscopia eletrônica e da difração de Raios-X complementar a programa de trabalho com informações sobre a estrutura e a inclusão de impurezas. Tais estudos permitiriam, certamente, esclarecer diversos pontos sobre a volatilização de impurezas de uma matriz de óxido de tório, tendo-se em vista o aperfeiçoamento do método espectroquímico. As sugestões apontadas exigem uma extensa e cuidadosa programação e poderão ser abordadas oportunamente em outros trabalhos.

Resumindo, as conclusões mais importantes são: a estória química da amostra é responsável por um efeito matriz mais ou menos acentuado; esse efeito deve ser diminuído, tanto quanto possível, a fim de evitar erros de exatidão em uma análise espectrográfica; os parâmetros considerados no processo de calcinação (temperatura e tempo), com raras exceções, não resultam em um efeito matriz apreciável (entre 400 e 900°C).

IV.3 – Nitrato de Tório-Ácido Nítrico: Efeito Matriz

Em vista do emprego, no método espectroquímico proposto, de padrões e amostras obtidos por calcinação de nitrato de tório, procurou-se introduzir alguns ensaios complementares sobre a preparação de ThO₂ A. Este fato se deve à ocorrência de efeito matriz mesmo entre óxidos de tório obtidos a partir de compostos de mesma natureza química.

Com relação aos dados apresentados na Tabela XL, verifica-se que os óxidos calcinados a partir de soluções de diferentes normalidades em HNO₃ (adicionado sobre o nitrato de tório) acabam por produzir espectros aproximadamente de mesma intensidade. Para alguns elementos apenas, os espectros obtidos a partir da amostra original (0,3 N) são pouco menos intensos que os outros casos apresentados;

esses pequenos desvios não chegam a constituir um efeito matriz importante e podem estar relacionados simplesmente com o próprio erro experimental. Merece atenção, todavia, o caso em que a amostra original foi previamente secada, calcinada a ThO_2 , redissolvida com pequeno excesso de HNO_3 concentrado e diretamente secada e calcinada a óxido de tório: os espectros obtidos são nitidamente menos intensos que todos os outros casos; as linhas espectrais dos elementos B, Si, Mg e Fe não foram, inclusive, detectadas.

Já havíamos observado esse fenômeno anteriormente em diversos tipos de ensaios relacionados com a calcinação do nitrato de tório. Toda vez que se realizava um tratamento de dissolução de ThO_2 com HNO_3 e posterior calcinação a óxido observava-se que os espectros obtidos eram muito pouco intensos. Por outro lado, verificou-se, também, quando se eliminava grande parte do ácido, por meio de duas ou três secagens e redissoluções sucessivas, o óxido obtido após esse tratamento resultava em espectros mais intensos (note-se que qual a adição posterior de HNO_3 , após as etapas de redissolução e secagem, também resultam aproximadamente em espectros mais intensos). Embora os óxidos submetidos à análise espectrográfica, tanto em um como em outro caso, não tenham sido caracterizados fisicamente, observou-se qualitativamente nítidas diferenças entre os mesmos. Este fato não é confirmação de um resultado isolado, mas de dezenas de experimentos, tendo havido sempre a reprodução do mesmo fenômeno. Na prática, torna-se fácil a diferenciação entre tais óxidos; no primeiro caso obtém-se um ThO_2 de aspecto denso e partículas pequenas; no outro caso, em que se elimina a maior parte do ácido por secagens e redissoluções, o óxido obtido se apresenta volumoso, com aglomerados em formas de escamas arredondadas. Sugere-se, de maneira semelhante ao ThO_2 C (item IV.2), um estudo de algumas propriedades físicas de tais óxidos.

Um dos caminhos mais comuns de normalizar a estória química de duas ou mais amostras de tório é convertê-las inicialmente a óxido. Em seguida efetua-se a dissolução com HNO_3 . A solução de nitrato de tório resultante pode ser considerada como o ponto de partida para outras transformações. No caso de se utilizar diretamente a própria solução de nitrato de tório para se obter o óxido de tório, convém considerar o problema do ácido nítrico mencionado anteriormente. Uma solução das mais simples é a de se levar a solução duas vezes à secura para eliminar a maior parte do ácido presente e somente então proceder a calcinação; para 1 g de ThO_2 , dissolvido com pequeno excesso de HNO_3 , esse procedimento resulta em uma solução de pH 2-3.

A conclusão mais importante deste estudo é que quando se trabalha com um óxido de tório proveniente da calcinação de uma solução de nitrato de tório, obtida diretamente da dissolução de um óxido sem qualquer tratamento posterior para eliminar o excesso do ácido, as propriedades do óxido final são tais que resulta em uma diminuição da volatilização dos elementos impurezas quando da análise espectrográfica.

Um tratamento convencional de dissolução de um óxido de tório, seguido de uma secagem e calcinação direta do material, constitui um procedimento para normalizar a estória química entre amostras e padrões; por outro lado, introduzirá, em última instância, um efeito inibidor da intensidade espectral das impurezas.

IV.4 – Reprodutibilidade Comparativa entre os ThO_2 A, B e C

Os resultados indicam que se pode obter melhor precisão quando se trabalha com ThO_2 proveniente da calcinação do nitrato de tório, em relação aos outros dois tipos de óxidos. Todos os coeficientes de variação correspondentes ao ThO_2 tipo A, são inferiores, sem exceção aos do tipo B e C. De uma maneira geral, os piores resultados foram obtidos a partir do tório B.

No desenvolver de todo este trabalho não se considerou a homogeneidade do tamanho das partículas, em relação ao material submetido à análise espectrográfica. Todas as vezes que se preparou um material para uma análise, o óxido de tório foi tão e somente homogeneizado em um misturador

mecânico por um período pré-determinado de 15 minutos. Uma técnica muito recomendável é a de se fazer passar o óxido, após homogeneização, em uma bateria de peneiras de malhas conhecidas a fim de separar para análise apenas as partículas compreendidas entre dois tamanhos distintos ou, então, simplesmente utilizar partículas de diâmetros inferiores a um determinado valor. Este procedimento pode influenciar positivamente a precisão da análise.

IV.5 – Preparação dos Padrões

De acordo com o que foi descrito em III.4.1. prepararam-se três tipos de padrões: ThO_2 A, ThO_2 C e padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido.

A intenção final não é a de se efetuar uma análise empregando-se os três tipos de padrões, procedimento este que seria extremamente laborioso, perdendo toda a conotação de rapidez que caracteriza uma análise espectrográfica.

A idéia principal foi a de traçar todas as curvas analíticas, compará-las criteriosamente e avaliar os intervalos de concentração permitidos pelo emprego de um ou outro tipo de padrão. Os padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido são, evidentemente, relegados a um plano secundário, uma vez que seu uso se restringiu apenas aos casos em que as determinações não puderam ser levadas a efeito pelo emprego dos outros tipos de padrões; cabe lembrar uma vez mais que o uso de tais padrões levam ao "efeito matriz" pois, via de regra, as amostras a serem analisadas possuem uma história físico-química característica.

IV.6 – Ensaio com Carreadores

De acordo com os ensaios realizados (III.4.2.), selecionaram-se três carreadores para a determinação de vinte e cinco impurezas em matriz de óxido de tório. Dois dos carreadores são de aplicação geral (2% NaF e 4% NaCl). O cloreto de potássio a 2% foi empregado especificamente na determinação de sódio. Esta escolha não invalida o uso de outros carreadores; nesses casos, haverá, possivelmente, um remanejamento dos intervalos de concentrações para certos elementos, dependendo do carreador empregado. As Tabelas I a XXVII têm, inclusive, esta finalidade.

A determinação do elemento bário não apresenta maiores problemas pois a linha 4554,03 Å em primeira ordem é intensa e a determinação pode ser feita paralelamente aos outros elementos estudados na região da 2ª ordem do espectro.

O elemento alumínio é refratário e de difícil volatilização. Faz-se menção a dois carreadores muito eficientes para sua determinação: 2% NaF e 2% LiF.

O elemento ferro, embora ensaiado com carreadores supostamente eficientes (6% BaCO_3 , 4% NaCl), apresentou sempre uma acentuada irregularidade de volatilização. Trata-se de um caso muito especial e sugere-se um estudo mais pormenorizado, envolvendo outros parâmetros.

Existem também os casos dos elementos pouco sensíveis, cujas melhores linhas analíticas são relativamente fracas. Nestes casos, as determinações ao nível de algumas poucas partes por milhão (ppm) ficam bastante limitadas. Entre outras alternativas, aconselha-se o uso de carreadores específicos. O elemento fósforo, por exemplo, é dificilmente determinado em concentrações inferiores a 50-20 $\mu\text{g/g}$. Pela Tabela IV, sugere-se uma série de ensaios com os seguintes carreadores: 6% BaCO_3 , 6% SrCO_3 , 6% CuO, 2% NaCl e 6% CuF_2 . O zinco também raramente pode ser determinado em concentrações inferiores a 20 ppm. Para o zinco sugere-se, por exemplo, ensaios com 2% Li_2CO_3 , 4% CaO, 2% AgCl e 4% BaCO_3 .

O elemento molibdênio merece comentário especial. Pela Tabela XVII observa-se que um dos carreadores mais propícios para sua determinação seria 4% NaCl. Entretanto, os resultados obtidos foram altamente insatisfatórios, tendo ocorrido uma completa falta de regularidade no processo de volatilização. De certa forma, ocorreu um fenômeno semelhante ao elemento ferro e deverá ser estudado oportunamente com maiores detalhes.

Observa-se que o estudo de carreadores espectroquímicos foi desenvolvido para 27 elementos. De acordo com o método apresentado propôs-se a determinação de 25 impurezas, tendo havido exclusão de dois elementos, o fósforo e o molibdênio. O fósforo apresentou problemas de contaminação em todos os tipos de padrões e em todos os ensaios realizados. A preparação de novas séries de padrões deverá exigir precauções especiais para evitar repetição de fenômeno. O caso do molibdênio já foi esclarecido no parágrafo anterior.

Os casos mencionados anteriormente são apenas alguns exemplos mais importantes dos problemas decorrentes da aplicação de métodos gerais que envolvem a determinação conjunta de um número relativamente elevado de impurezas.

Um aspecto relacionado ao emprego de carreadores, não abordado neste trabalho, é a maneira como tais carreadores poderiam ser incorporados à matriz de óxido de tório. Uma idéia que merece ser explorada é a adição do carreador, em forma de solução, diretamente sobre a massa de tório contida na cratera do eletrodo. A esta possibilidade acrescenta-se ainda uma outra alternativa que é a de se estudar a influência da umidade da amostra na estabilidade da queima e na volatilização das impurezas. Esta última sugestão se deve, principalmente, a observações feitas durante o desenvolvimento não apenas deste mas de muitos outros trabalhos onde se aplica a técnica da destilação com carreadores. Para existir uma certa tendência para queimas mais regulares com amostras que apresentam um certo teor de umidade; em muitas situações verificou-se diferentes comportamentos na queima de amostras idênticas, mantidas por períodos relativamente longos (dias) dentro e fora de dessecadores.

IV.7 – Preparação de Amostras para o Método Espectrográfico Proposto

De acordo com justificativas já apresentadas anteriormente, o ThO_2C poderá ir a ser aplicado oportunamente, com o objetivo principal de aumentar a sensibilidade do método espectroquímico. Contudo, seu emprego ainda estaria na dependência de um estudo mais detalhado de suas propriedades e limitações.

Por outro lado, o ThO_2A preenche uma série de requisitos essenciais para uma análise espectroquímica: boa precisão de resultados, as sensibilidades conseguidas, comparativamente aos outros tipos de óxidos, são relativamente adequadas e sua preparação é simples, mais rápida, dispensando um maior número de operações e, conseqüentemente, reduzindo as probabilidades de eventuais contaminações. Quanto à sua preparação propriamente dita, acha-se descrita em III.4.3.

IV.8 – Técnica de Excitação e Preparação dos Eletrodos

A técnica da destilação com carreadores já é relativamente bem conhecida em seus detalhes técnicos. Os mecanismos envolvidos no processo de destilação propriamente dito são complexos e pouco conhecidos.

Existem alguns detalhes importantes quanto à preparação dos eletrodos que, embora não tenham sido objeto do presente trabalho, merecem a devida atenção. Dois fatores interrelacionados são a vareta de perfuração e a massa contida no eletrodo. Sabe-se muito bem que tal vareta deve ter um dimensionamento perfeitamente adeqüável à cratera do eletrodo e em função da massa utilizada. A estabilidade de uma queima depende, em grande parte, das características e rigor na preparação das

pastilhas perfuradas. Para uma mesma massa, dois óxidos de tório de diferentes densidades, ocuparão volumes diferentes dentro do eletrodo; neste caso, o uso de um mesmo estilete dificilmente levará à preparação de pastilhas idênticas. Poderia se admitir o uso de uma bateria de estiletos, empregando-se o que melhor convenha em cada caso; o controle, todavia, não passaria de uma simples observação visual da superfície de cada pastilha (superfície lisa sem apresentação de rachaduras e orifício não obstruído). Uma solução mais adequada é a de passar as amostras por uma bateria de peneiras, como foi sugerido em IV.4. A queima de eletrodos contendo material, cujas partículas são previamente submetidas a uma seleção por tamanho, traz uma série de vantagens poderá favorecer a precisão de análise; parte deste aumento de precisão se relaciona com uma maior reprodutibilidade na preparação das pastilhas (dimensionamento e compactação); finalmente, há de se considerar o problema da variação de intensidade dos espectros das impurezas em função do tamanho das partículas do material a ser submetido à análise espectrográfica.

As observações anteriores, via de regra, não são abordadas ou levadas em consideração pela maioria dos autores durante a execução de uma análise espectrográfica em geral. No caso do tório, em particular, uma programação detalhada, correlacionando a formação de pastilhas, estiletos de perfuração, densidade do pó e tamanho de partícula, constitui uma sugestão para um trabalho adicional que contribuiria em muito para o refinamento do método.

Existem outros detalhes técnicos, relacionados com a excitação e utilização dos eletrodos, que poderiam ser ensaiados e eventualmente aproveitados na complementação deste trabalho, visando-se principalmente um aumento na intensidade do espectro de algumas impurezas. Certos autores vem utilizando, em trabalhos de diversas naturezas, eletrodos de grafita com crateras de dimensões bem superiores às normalmente empregadas e que permitem acomodar massas da ordem de, aproximadamente, 300 mg. Uma outra alternativa, menos utilizada, é a da superposição de espectros, por meio de uma dupla exposição, sem movimentação da chapa fotográfica. Como não existem informações ou resultados de aplicação destas técnicas em relação ao óxido de tório, pode-se considerar de interesse qualquer pesquisa que venha a ser feita nesse campo.

IV.9 – Intervalos de Concentrações

Os intervalos de concentrações apresentados na Tabela XLIV preenchem, de uma maneira geral, os requisitos de sensibilidade necessários para o controle analítico de compostos de tório de pureza nuclear.

O método analítico proposto não teve como meta principal um caráter competitivo, no sentido de se fazer determinações em níveis de concentração inferiores a outros métodos descritos na literatura. Em geral, as escalas de concentrações oscilam aproximadamente dentro dos mesmos valores; em alguns casos houve um deslocamento da escala para valores um pouco mais altos e, em outros, para concentrações inferiores.

A elaboração de uma tabela demonstrativa entre o método proposto e os descritos na literatura poderia gerar falsas comparações entre os diversos resultados; alguns métodos são semiquantitativos, outros são quantitativos, alguns autores apresentam os limites de detecção calculados teoricamente e outros consideram os limites de determinação (menor valor do intervalo útil de concentrações); existe também a possibilidade de um elemento ter sido determinado em outra região espectral, onde se apresenta uma linha analítica mais intensa; a estes fatores, acrescentam-se os casos de métodos mais restritos ou específicos a um menor número de impurezas e, finalmente, existem as determinações em outras ordens espectrais.

Um dos problemas que acarretou em um certo prejuízo para o método, em termos de uma determinação ao redor do limite inferior do intervalo de concentrações, foi a presença de teores residuais de diversos elementos, tanto na matriz de óxido de tório como nos eletrodos utilizados. Uma vez que,

em termos práticos, não é viável uma purificação dos eletrodos de grafita, deve-se exercer um controle muito mais rigoroso na qualidade do óxido de tório empregado, inclusive durante a preparação dos próprios padrões, a fim de evitar contaminações adicionais. O óxido de tório utilizado como matriz é de pureza espectrográfica (Johnson Matthey Chemicals Ltd.) mas apresenta traços de diversos elementos. Sugere-se a preparação, em escala de laboratório, de um óxido de tório de alta pureza, utilizando-se, por exemplo, uma resina trocadora de íons. A utilização de uma matriz (ThO_2) praticamente isenta de elementos contaminantes seria uma condição básica, embora não única, para explorar potencialmente o método espectrográfico proposto em relação aos limites inferiores de determinação. Deve-se também considerar que o estabelecimento dos chamados métodos específicos dependem em grande parte da pureza da matriz empregada. Um exemplo concreto é o da determinação de sódio, segundo as condições propostas neste trabalho; o cloreto de potássio a 4% se mostrou extremamente eficiente na determinação de sódio; pela Tabela XLIV nota-se, todavia, que a determinação se faz apenas até o nível de 5 partes por milhão.

Quanto aos valores superiores dos intervalos de concentração, os problemas são facilmente solucionáveis, embora também existam limitações. Um elemento que é determinado até um valor de 50 partes por milhão, poderá ter, por exemplo, sua escala de concentrações dilatada a 500 ppm; os meios mais simples são a utilização de linhas espectrais mais fracas e o uso de filtros ópticos. Deve-se considerar, todavia, que uma técnica de excitação que faz uso de um arco de corrente contínua é mais adequada, de uma maneira geral, para a determinação de traços.

IV.10 – Efeito Matriz entre os Padrões Sintetizados pela Técnica de Homogeneização Sólido-Sólido e o ThO_2 A

Segundo o método proposto, sugeriu-se o emprego de padrões e amostras com estória química normalizada pelo tratamento via ácido nítrico (ThO_2 A). Os elementos Ag, Be, Sb, As, Si e B são determinados por meio de padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido, embora tenham sido incluídos todos os outros elementos considerados (item III.4.1.3.).

Todos os estudos demonstrativos do efeito matriz, descritos no Capítulo III, relacionaram intensidades relativas das linhas espectrais entre os ThO_2 A, B e C.

Um recurso muito comum, adotado na execução de análises espectrográficas das mais variadas naturezas, é o emprego de padrões sintéticos preparados pela já bem conhecida técnica de homogeneização sólido-sólido. O uso de tais padrões obedece a várias razões: em alguns casos não é possível considerar a estória físico-química da amostra pela dificuldade de aplicação de um tratamento químico adequado (amostras de composição complexa, substâncias de baixa solubilidade); deve-se considerar também os casos em que não se requer grande exatidão de resultados; outras vezes o problema se relaciona com a necessidade de uma maior rapidez na execução da análise. Quanto aos erros que o uso desses padrões pode introduzir, devido a um efeito matriz, é relativo. Pode-se obter resultados com uma exatidão relativamente boa, dependendo do elemento e da estória físico-química da amostra.

A Tabela XLV apresenta alguns resultados comparativos, onde as concentrações correspondentes aos padrões de tório A (nitrato) foram obtidas por interpolação nas curvas construídas a partir dos padrões sólido-sólido (os valores obtidos correspondem à média aritmética de três concentrações).

Os resultados apresentados na Tabela XLV sugerem várias observações.

O elemento boro é um caso a ser considerado aparte. Em meio ácido ocorrem perdas deste elemento, o que explica a grande diversidade entre o valor nominal do padrão sólido-sólido (10 ppm) e o valor encontrado (1,4 ppm). Para um elemento de elevada seção de choque de absorção para nêutrons térmicos, como é o caso do boro, o erro apresentado deve ser considerado grave.

Tabela XLV

Valores de Concentrações dos Padrões de Tório Tipo A (de Valor Nominal Idêntico aos Padrões Sólido-Sólido, para Cada Elemento) Obtidos por Interpolação nas Curvas Construídas a Partir dos Padrões Sólido-Sólido

Elemento	Concentração ($\mu\text{g/g}$)	
	Padrões Sólido-Sólido	Padrões ThO ₂ A
B	10	1,4
Cu	1	9,2
Pb	20	70
Bi	20	64
Al	10	28
Mg	20	42
Ti	5	2
Cr	5	8
Ni	20	14
Sn	5	7,2
Co	20	26
Ca	20	23
Sr	50	52
V	10	9,6
Mn	0,5	0,5

Outros elementos também apresentaram desvios consideráveis em relação aos valores nominais dos padrões sólido-sólido. Os principais foram Al, Mg, Pb, Bi e Cu.

Embora não tenham sido realizados estudos mais detalhados a respeito, tais desvios dificilmente poderiam estar associados unicamente a erros de precisão: em geral, os coeficientes de variação se enquadraram na faixa de 5-20%, quando da aplicação da técnica da destilação fracionada.

Para elementos como Sn, Co, Ca, Sr, V e Mn os resultados foram bastante concordantes.

Observa-se que o efeito matriz variou, dependendo do elemento considerado. De uma maneira geral, para um número relativamente elevado de impurezas, dentre as estudadas, o efeito matriz praticamente não existiu. É importante observar que tal conclusão se refere aos resultados apresentados na Tabela XLV, relacionando padrões sólido-sólido e padrões ThO₂ A. O comportamento do efeito matriz poderá ser totalmente diferente, em relação a outros tipos de tório, como o ThO₂ C onde ficou demonstrada a ocorrência de um aumento na volatilização das impurezas. O próprio ThO₂, obtido a partir da calcinação de nitrato de tório, pode se comportar de maneira diferenciada, com diminuição na volatilização dos elementos, dependendo do tratamento químico empregado (IV.3.).

Quanto aos elementos químicos que foram incluídos unicamente aos padrões sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido não se dispõe, evidentemente, de qualquer informação.

IV.11 – Considerações Finais

O estudo de carreadores apresentado, embora limitado em alguns aspectos, pode ser considerado como uma ferramenta auxiliar para a proposição e desenvolvimento de outros métodos, em especial os que se destinam à determinação de pequenos grupos de elementos. Procurou-se estudar um número relativamente elevado de carreadores com o intuito de acumular uma boa quantidade de informações e constituir, em suma, um pequeno manual de orientação prática. Finalmente, o estudo realizado pretende preencher uma lacuna, entre os trabalhos publicados na literatura, pois os mesmos não fazem qualquer enfoque sobre estudos comparativos de carreadores e sua eficiência na determinação espectrográfica de impurezas gerais em compostos de tório; além disso, o emprego da técnica de medida da eficiência relativa de um carreador, por meio do cálculo das áreas relativas das curvas de volatilização, introduz um caráter quantitativo à interpretação das referidas curvas.

Quanto aos estudos de efeito matriz os problemas são mais complexos, devido ao grande número de variáveis envolvidas na estória físico-química de uma amostra. Demonstrou-se a existência do efeito matriz nos casos apresentados, por meio da variação da intensidade do espectro das impurezas. Resumidamente, as conclusões mais importantes foram:

- a) Não há ocorrência de efeito matriz entre várias amostras idênticas, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos (400°C, 600°C, 800°C e 900°C X 1 h, 2 h e 3 h) para preparação do óxido ThO₂.
- b) Demonstrou-se a existência do efeito matriz entre óxidos de tório ThO₂ A, ThO₂ B e ThO₂ C, obtidos por decomposição térmica do nitrato de tório, do oxalato de tório e do oxalato de tório com o sobrenadante alcalinizado a um pH 10, respectivamente.

Conseqüências: amostras e padrões que possuam entre si estórias físico-químicas distintas, afetarão a precisão e a exatidão da análise, em maior ou menor grau, dependendo, inclusive, do elemento a ser analisado.

Aplicações: a maior sensibilidade conseguida com o ThO₂ C poderá ser explorada como um meio de ampliar os limites de determinação das impurezas.

- c) Demonstrou-se a existência do efeito matriz entre óxidos de tório (ThO_2) obtidos de duas amostras idênticas de nitrato de tório, uma das quais foi secada e calcinada diretamente e a outra, previamente convertida a ThO_2 , foi dissolvida com HNO_3 e recalcinada outra vez a ThO_2 .

Conclusões: a normalização da estória físico-química entre amostras e padrões, obtida por decomposição térmica do nitrato de tório, não é condição suficiente para eliminação do efeito matriz. Demonstrou-se experimentalmente que o efeito matriz pode ser minimizado secando-se e redissolvendo-se com água as soluções de nitrato de tório (padrões e amostras) até aproximadamente pH 2 e, somente então, procedendo-se à calcinação.

- d) Demonstrou-se que pode-se obter resultados mais precisos com o ThO_2 A que com os ThO_2 B ou C.

Os estudos realizados sobre o efeito matriz pretendem, antes de tudo, alertar o pesquisador sobre o problema da variação das propriedades físicas de amostras e padrões submetidos à análise espectrográfica de uma maneira geral; além do mais, muito pouco se sabe a esse respeito, ao contrário do efeito matriz oriundo de variações na composição química do material. Em relação aos compostos de tório, o presente trabalho teve inclusive, a finalidade de dar uma contribuição inicial ao estudo de tais fenômenos.

Faz-se necessário algumas críticas e sugestões para o desenvolvimento de diversos experimentos complementares; um maior número de dados e informações poderá esclarecer certos fenômenos, além de permitir o estabelecimento mais rigoroso de certos parâmetros que regulam ou determinam as propriedades físico-químicas de uma amostra. Apenas como exemplo, consideremos o caso do ThO_2 A, obtido por decomposição térmica do nitrato de tório; embora as amostras e padrões tenham sido normalizados segundo um procedimento de preparação pré-estabelecido, existem algumas variáveis que não foram controladas rigorosamente, algumas delas decorrentes das diferenças que existem entre as próprias amostras e entre amostras e padrões. Pode-se, pois, introduzir alguns estudos programados para caracterizar fisicamente os óxidos obtidos, determinar as variações na intensidade do espectro das impurezas e correlacionar tais variações com cada um dos óxidos estudados; finalmente, estabelecer dados estatísticos de precisão e exatidão que permitam analisar comparativamente as variações ocorridas.

ABSTRACT

The relative effectiveness of twenty spectrochemical carriers related to the volatilization behavior of twenty seven general impurities from thorium oxide matrices was studied by means of the moving plate technique. Each carrier was employed in three different concentrations, 2%, 4% and 6%. The relative areas of the volatilization curves have been used for comparing the results.

Many experiments were also done to demonstrate the "matrix effect" in samples having the same chemical composition. The importance of chemical and physical treatments, prior and during the preparation of the thorium oxide, was investigated through a large number of samples by submitting them to spectrochemical analysis. Thorium nitrate and two different thorium oxalate samples, one of which dried in a medium of pH 10, were ignited to ThO_2 according to a temperature versus time program. The presence of nitric acid in thorium nitrate solutions was also studied in connection with the matrix effect.

A carrier-distillation method for the determination of twenty five trace elements in thorium compounds was also suggested. Several types of standards had been investigated but the best results were achieved with those prepared from thorium nitrate solutions. Some elements can be determined only by standards synthesized by the dry-mixing technique. The suggested carriers are: 2% NaF (for Be, Cr, Mg, Sn, V, Cu, Ti, Sr, Mn, Al, Pb, Bi, Ca, Ag, Ba, Sb, As, Si and B), 4% NaCl (for Cd, Co, Fe, Zn and Ni) and 4% KCl (for Na). The method fulfills the requirements of sensitivity for the analysis of trace elements in nuclear grade thorium compounds. (author)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1961.
2. ATWELL, M. G. & HELLER, H. A. *The determination of microquantities of Hf and Zr in uranium and thorium materials*. |s.l. | |s.ed |, 1961. (TID-11209).
3. AVNI, R. Direct method for spectrochemical determination (d.c.arc) of 39 impurities in uranium matrix. *Spectrochim. Acta, Part B, Atomic Spectroscopy*, 23:619-34, 1968.
4. AVNI, R. Direct spectrochemical method (d.c.arc cathode region) for determination of 35 impurities in thoria and zirconia matrices. *Spectrochim. Acta, Part B, Atomic Spectroscopy*, 24:133-46, 1969.
5. BELYAEV, Yu. I. & ZAIDEL, A. N. *Zh Akh*, 12:30, 1957 apud ZAIDEL, A. N.; KALITEEVSKII, N. I.; LIPIS, L. V.; CHAIKA, M. P. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. |s.l. |, |s.ed |, 1963. p.366. (AEC-tr-5745 Vol. 2)).
6. BLANK, G. R. & REUSCH, J. K. *Simultaneous determination of 22 impurity elements in thorium materials using a production control quantumeter*. Cincinnati, Ohio, National Lead Company of Ohio, Oct. 1970. (NLCO-1078).
7. BURELBACH, J. P. & MARCH, R. J., comps. *Summary report on the determination of impurity elements in Ames thorium billet A-520*. Lemont, Ill., Argonne National Lab., Sep. 1953. (ANL-5240).
8. DANIEL, J. L. *A detailed study of the carrier concentration method of spectrochemical analysis*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, Mar. 1960. (HW-64299).
9. DAVIS, B. H. *Preparation and adsorptive properties of thorium oxide*. |s.l. |, University of Florida, 1965. (Ph.D. Thesis).
10. DEL GROSSO, D. A. & LANDIS, F. P. *LSBR/LWB development program: the spectrographic analysis of thoria*. Schenectady, N. Y., Knolls Atomic Power Lab., May 1967. (KAPL-M-6702 (Rev.)).
11. FRED, M. & SCRIBNER, B. F. Spectrochemical methods. In: RODDEN, C. J., ed. *Analytical chemistry of the Manhattan project*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1950. p.634. (National nuclear energy series. Manhattan project technical section. Vol. 8).
12. GOLEB, J. A. Spectrographic determination of impurities in thorium oxide. In: GILBREATH, J. R. & SIMPSON O. C., comps. *Summary report for July, August and September, 1952: Chemistry Division, Section C-11*. Lemont, Ill., Argonne National Lab., 1953. p.69-72 (ANL-5000. DEL).
13. GOMES, R. P. *Eficiência de algumas substâncias como carreadores espectroquímicos. Aplicação na análise quantitativa de dezoito elementos traços em urânio e seus compostos*. São Paulo, 1976. (Dissertação de mestrado).
14. GRAFF, R. L. Effect of variability in electrode dimensions on spectrochemical carrier distillation analyses. In: RODDEN, C. J., ed. *Annual progress report for the period July 1967 through June 1968. AEC research and development report*. New Brunswick, N. J., New Brunswick Lab., Apr. 1969. p.33-45. (NBL-247).

15. HILDEBRAND, F. B. *Introduction to numerical analysis*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1956. p.75.
16. MELAMED, Sh. G. & SALTYSKOVA, A. M. *Zav. lab.*, 23:573, 1957 apud ZAIDEL, A. N.; KALITSEVSKII, N. I.; LIPIS, L. V.; CHAIKA, M. P. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. [s.l.], [s.ed.], 1963. p.324. (AEC-tr-5745 (Vol. 1)).
17. NACHTRIEB, N. H. *Principles and practice of spectrochemical analysis*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1950.
18. NAKAZIMA, T. & FUKUSHIMA, H. The quantitative spectrographic determination of trace elements in thorium. *Japan analyst*, 9:830-6, 1960 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 15:10881, 1961.
19. NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO. *Analytical chemistry manual of the Feed Materials Production Center*. Cincinnati, Ohio, Dec. 1964. (TID-7022 (V. 2)).
20. NELMS, J. R. & VOGEL, R. S. Simultaneous determination of calcium, lithium and potassium in high-purity thorium dioxide. *Appl. Spectrosc.*, 20(5):339, Sep./Oct. 1966.
21. PEPPER, C. E.; DUFF, C. E.; PARDI, A. J. *The effects of various grades of graphite electrodes on the carrier distillation of impurities in U₃O₈: supplemental report-MB-100 and Ex-11 graphites*. Cincinnati, Ohio, National Lead Company, Sep. 1966. (NLCO-976).
22. PEPPER, C. E.; PARDI, A. J.; DINGELDEIN, W. H. *The effects of various grades of graphite electrodes on the carrier distillation of impurities in U₃O₈: supplemental report-POCO EP-192, EP-192C, and EP-1924 and general graphites*. Cincinnati, Ohio, National Lead Company, Dec. 1965. (NLCO-967).
23. ROCA, M. *Relatório interno. Junta de Energia Nuclear, División de Química Analítica, Sección de Espectroscopia*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, [s.d.]. (ES0106/I-1).
24. SCRIBNER, B. F. & MULLIN, H. R. Carrier-distillation method of spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium base materials. *J. Res. natn. Bur. Stand*, 37:379-89, 1946.
25. STRZYZEWSKA, B. The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin-II. The action of oxide carriers. *Spectrochim. Acta, Part B, Atomic Spectroscopy*, 26:51-8, 1971.
26. STRZYZEWSKA, B. The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin-III. The action of halogen carriers. *Spectrochim. Acta, Part B, Atomic Spectroscopy*, 26:59-68, 1971.
27. STRZYZEWSKA, B. & MINCZEWSKI, J. The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin-I. The choice of the I^{*}/I magnitude as an excitation indicator. *Spectrochim. Acta, Part B, Atomic Spectroscopy*, 26:39-49, 1971.
28. VAINSHTEIN, E. E. & BELYAEV, Y. I. *Zh Akh.* 13:388, 1958. apud ZAIDEL, A. N.; KALITSEVSKII, N. I.; LIPIS, L. V.; CHAIKA, M. P. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. [s.l.], [s.ed.], 1963. p.327 (AEC-tr-5745 (Vol. 1)).
29. ZAIDEL, A. N.; KALITSEVSKII, N. I.; LIPIS, L. V.; CHAIKA, M. P. *Emission spectrum analysis of atomic materials*. [s.l.], [s.ed.], 1963. (AEC-tr-5745 (Vol. 2)).

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex -- 011-23592 IENA BR