

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DO AGENTE COMPLEXANTE TETRACICLINA PARA SEPARAÇÃO
DE ALGUNS ELEMENTOS INTERFERENTES NA ANÁLISE POR
ATIVAÇÃO DO URÂNIO

Rosemeire Petrauskas

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. Mitiko Saiki

SÃO PAULO
1984

APLICAÇÃO DO AGENTE COMPLEXANTE TETRACICLINA PARA SEPARAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS INTERFERENTES NA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DO URÂNIO

ROSEMEIRE PETRAUSKAS

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se um método analítico para separação de urânio, quando a sua determinação não pode ser feita pela análise por ativação não destrutiva, devido à presença de elementos interferentes.

Foram estudados, como interferentes, os elementos Th, Zn, Na, Ta, Fe, W, Mo, Ag e lantanídicos, pois alguns desses elementos, por reação (n, γ) , formam os mesmos radioisótopos produzidos na fissão do ^{235}U ; ou radioisótopos que emitem raios gama com energias próximas às emitidas pelo ^{239}Np ou pelos produtos de fissão. Além disso podem dar origem a radioisótopos cujo contínuo Compton torna difícil a detecção dos raios gama do ^{239}Np e dos produtos de fissão do ^{235}U .

O método de separação se baseia na extração de urânio dos interferentes usando uma solução de tetraciclina em álcool benzílico.

As condições mais favoráveis para a separação foram estabelecidas obtendo-se as curvas de extração do urânio e dos interferentes, isoladamente e na presença de uma solução de minério padrão da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA). Efetuando-se uma simples operação de extração e fazem

do-se o controle de pH da fase aquosa foi possível separar o urânio dos elementos Na, Ag e Zn. Usando o ácido dietilenotriaminopentaacético como mascarante obteve-se a separação de urânio do Fe, Th e lantanídeos.

Para os demais elementos a separação foi parcial, isto é, cerca de 11% de W, 32% de Mo e 5% de Ta acompanharam o urânio para a fase orgânica após duas operações de extração (extração e lavagem).

O rendimento da separação para o urânio foi de 97%. Uma vez feita a separação, uma alíquota da fase aquosa, contendo urânio, foi irradiada para a determinação do urânio e da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

O método de separação desenvolvido foi aplicado na análise dos seguintes minérios: padrão S-7 (pechblenda) da AIEA, monazita e um minério denominado de "goianita" oriundo do Estado de Goiás.

Discutem-se a exatidão e a precisão dos resultados das análises, e os resultados obtidos para razão isotópica indicaram que os minérios analisados apresentam a composição isotópica do urânio natural.

APPLICATION OF TETRACYCLINE AS COMPLEXING AGENT FOR SEPARATION OF SOME INTERFERING ELEMENTS IN ACTIVATION ANALYSIS OF URANIUM

ROSEMEIRE PETRAUSKAS

ABSTRACT

In the present work, a method was developed for uranium separation, when its determination could not be made by non-destructive neutron activation analysis due to presence of interfering elements.

The following elements Th, Zn, Na, Ta, Fe, W, Mo, Ag and lanthanides were considered "interferers" because some of these elements, by (n, γ) reactions, form the same radioisotopes produced in the fission of ^{235}U , or radioisotopes that emit gamma-rays with energies close to the ones emitted by ^{239}Np or by the fission products of ^{235}U . Besides they could form radioisotopes whose Compton continuum makes difficult the detection of the gamma-rays of ^{239}Np and the fission products of ^{235}U .

The separation method is based on the extraction of uranium from interfering elements using a solution of tetracycline in benzyl alcohol.

The adequate conditions for separation were studied obtaining the extraction curves of uranium and interfering elements, separately and in presence of a solution of uranium ore from the International Atomic Energy Agency (IAEA).

Separation of uranium from Na, Ag and Zn was achieved with a single extraction operation and by controlling the pH of the aqueous phase. Diethylenetriaminepentaacetic acid was used as masking agent for uranium separation from Fe, Th and lanthanides.

For other elements the separation was partial, meaning about 11% of W, 32% of Mo and 5% of Ta were extracted together with uranium after two extraction operation (extraction and washing).

Chemical separation presents a recovery of 97% for uranium. After separation, an aliquot of organic phase, containing uranium, was irradiated for uranium and isotopic ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinations.

This separation method was applied in analysis of the following ores: standard S-7 (pitchblende) provided from IAEA, monazite and an ore denominated "goianita" from the state of Goias, Brazil.

The accuracy and precision of results were discussed, and the isotopic ratio results indicated that the ores analyzed present isotopic abundance of natural uranium.

SUMÁRIO

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
PARTE EXPERIMENTAL	
CAPÍTULO II - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO USANDO TETRACICLINA	13
II.1. REAGENTES	13
II.2. EQUIPAMENTOS	14
II.3. PREPARO DE SOLUÇÕES	15
II.3.1. Solução de Traçadores Radioativos	15
II.3.2. Pré-Tratamento do Diluente Álcool Benzílico e da Água Destilada	18
II.3.3. Solução Padrão de Nitrato de Uranilo	18
II.3.4. Solução de Minério Padrão ..	19
II.3.5. Solução de Ácido Dietileno-triaminopentaacético (DTPA) .	19
II.3.6. Soluções Tampão	19
II.4. IDENTIFICAÇÃO DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS NA ATIVAÇÃO DO URÂNIO NATURAL COM FLUXO TOTAL DE NÊUTRONS	20
II.5. ESCOLHA DOS ELEMENTOS INTERFERENTES.	21

SUMÁRIO

PÁGINA

II.6.	ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ADEQUADAS PARA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS INTERFERENTES	27
II.6.1.	Modo de Operação Adotado nos Experimentos de Extração ..	27
II.6.2.	Cálculo da Porcentagem de Extração e do Fator de Recuperação	29
II.6.3.	Extração dos Elementos, Isoladamente, em Função do pH, Usando Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico	30
II.6.4.	Extração dos Elementos Adicionados a uma Matriz de Minério Padrão	35
II.6.5.	Extração dos Elementos Adicionados a uma Solução de Minério Padrão na Presença de Agentes Mascarantes	40
II.6.5.1.	Extração de U, Sm, Fe, Th, Zn, Mo, W e Ta na Presença de DTPA	40
II.6.5.2.	Extração de Ta e W na Presença de Misturas de Agentes Mascarantes	41

SUMÁRIO

PÁGINA

II.6.5.3. Separação dos Elementos Interferentes com Duas Operações de Extração na Presença de DTPA	47
II.6.5.4. Extração de Urânio do Minério Padrão na Presença de DTPA e de Elementos Interferentes	49
CAPÍTULO III - APLICAÇÕES ANALÍTICAS	52
III.1. PROCEDIMENTO ADOTADO NAS ANÁLISES	52
III.2. CONTAGENS	53
III.3. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO E DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	54
III.4. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	56
III.5. TESTES DE r_{\min} E r_{\max}	58
III.6. TESTE DA HIPÓTESE DE IGUALDADE ENTRE μ E \bar{x}	58
III.7. TESTE ESTATÍSTICO DE AVALIAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO	59
III.8. RESULTADOS DAS ANÁLISES	59
III.8.1. Análise de Pechblenda	60
III.8.2. Análise de Monazita	63

SUMÁRIO

	<u>PÁGINA</u>
III.8.3. Análise de Goianita	68
III.9. DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA ...	68
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	72
APÊNDICE I - CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIO ISÓTOPOS CONSIDERADOS NESTE TRABALHO	86
APÊNDICE II - CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ALGUNS CÂTIONS METÁLICOS COM DTPA E TETRACICLINA	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

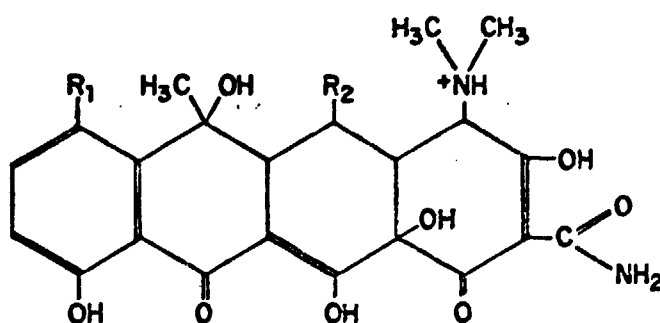
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O fato das substâncias denominadas genericamente de tetraciclinas serem excelentes agentes complexantes para vários íons metálicos, despertou interesse em muitos pesquisadores para estudarem a formação e as aplicações médicas e analíticas de seus complexos.

Dentre vários estudos, destaca-se a determinação das posições de complexação dos íons metálicos nas moléculas de tetraciclina e de seus derivados. Devido a estrutura complexa dessas substâncias, muitos estudos foram realizados com o objetivo de determinar quais seriam os átomos dessas moléculas que se ligariam aos íons metálicos para a formação de complexos (5,19,21,46,56).

A estrutura das tetraciclinas é a seguinte:



R ₁ = H	R ₂ = OH	oxitetraciclina
R ₁ = Cl	R ₂ = H	clorotetraciclina
R ₁ = H	R ₂ = H	tetraciclina

CAP. I

Com base na formação de complexos, foram feitas as investigações sobre a síntese e utilização de compostos de tetraciclina marcados com diferentes radionuclídeos, visando a aplicação desses compostos em medicina nuclear.

Nessas investigações destaca-se o trabalho de Robinson Jr. e Battaglia⁽⁴³⁾ que estudaram o uso dos compostos de tetraciclina marcados com tecnécio - 99m na visualização de infarctes do miocárdio. Fliegel e colaboradores⁽¹⁴⁾ estudaram as aplicações clínicas do composto formado entre a tetraciclina e o tecnécio - 99m para mapeamento humano de rins e bexiga. A tetraciclina marcada com iodo - 131 foi estudada por Chauncey e colaboradores⁽⁸⁾ para mapeamento de tumores em tecidos.

Aproveitando ainda a capacidade que as tetraciclinas apresentam para formar compostos com diferentes elementos, diversos métodos analíticos têm sido sugeridos onde esses compostos são utilizados como reagentes para a determinação de elementos ou da própria tetraciclina e ainda para a separação química de vários íons metálicos.

A determinação da tetraciclina e de seus derivados é de grande importância em farmacologia para o estudo dos mecanismos de ação dessas drogas e também porque as tetraciclinas são bastante instáveis e os produtos de decomposição, apresentando baixa atividade biológica, reduzem a eficiência terapêutica das tetraciclinas.

Entre os métodos químicos usados para a determinação da tetraciclina destacam-se a espectrofotometria^(40,45), a fluorimetria^(2,16,17) e a cromatografia de papel⁽⁵⁵⁾.

Regosy e Zuk⁽⁴⁰⁾ estudaram a determinação espec

CAP. I

trofotométrica de tetraciclina e seus compostos de degradação: epitetraciclina, anidrotetraciclina e anidroepitetraciclina, baseada na diferença de absortividades molares desses compostos. Sakaguchi e Taguchi⁽⁴⁵⁾ determinaram a clorotetraciclina em amostras biológicas por meio da medida colorimétrica do complexo formado entre esse reagente e o tório.

O método fluorimétrico foi utilizado por Ali kova⁽²⁾ no estudo da interação da tetraciclina com os íons berílio, alumínio e zircônio; e também por Hall⁽¹⁶⁾ para determinação de tetraciclina em amostras de soro e plasma por meio de medidas fluorimétricas do complexo alumínio-tetraciclina. Recentemente, Hirschy e colaboradores⁽¹⁷⁾ desenvolveram um método bastante sensível para determinação da clorotetraciclina, obtendo medidas fluorimétricas do complexo formado entre a tetraciclina e o íon európio.

O método de cromatografia em papel foi aplicado por Youssef e colaboradores⁽⁵⁵⁾ para a determinação de clorotetraciclina e de tetraciclina na presença de seus produtos de degradação, em drogas sob várias formas.

A aplicação da tetraciclina na determinação e separação de íons metálicos, também tem sido objeto de grande interesse para vários pesquisadores.

A primeira aplicação da tetraciclina para uma separação química foi apresentada por Masters⁽³⁰⁾ para determinação de estrôncio-90 em amostras de grama, utilizando a técnica de extração com solventes. Ashton⁽³⁾ usou a tetraciclina como indicador fluorescente para a determinação complexométrica de

CAP. I

cálcio e estrôncio, concluindo que a tetraciclina é superior à murexida e ao negro de eriocromo T, ambos usados na titulação desses elementos com ácido etilenodiaminotetraacético. Mahgoub e colaboradores⁽²⁵⁾ investigaram a possibilidade de determinar tanto o urânio como a tetraciclina, obtendo medidas espectrofotométricas do complexo urânio-tetraciclina. Narayana⁽³⁴⁾ apresentou um método espectrofotométrico para determinação do elemento boro ao nível de traços usando clorotetraciclina.

Além desses trabalhos, os estudos de extração com solventes, usando a tetraciclina como agente extrator, apresentados por Masters⁽²⁹⁾ mostram uma boa perspectiva, principalmente, com relação a possibilidade de separação de elementos em grupos. Algumas separações interessantes foram apresentadas por esse autor, como por exemplo: a separação do mercúrio de zinco e cádmio, do lantânio de ítrio e escândio, do nióbio de tântalo, e do cromo de molibdênio e tungstênio.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP vem sendo desenvolvida uma linha de pesquisa utilizando a tetraciclina como agente extrator na separação de vários elementos.

Nastasi e Lima⁽³⁵⁾ estudaram o comportamento de extração de quinze elementos lantanídicos, bem como de escândio, urânio e tório para verificar a possibilidade de aplicação do sistema tetraciclina-álcool benzílico na separação dos elementos mencionados. Os resultados mostraram que a tetraciclina pode ser utilizada na separação dos lantanídeos entre si por meio da técnica de extração múltipla com distribuição em contra corrente descontínua, efetuada com um número adequado de transferências para cada separação considerada.

CAP. I

Saiki e colaboradores⁽⁴⁴⁾ determinaram os valores das constantes de formação dos complexos formados entre a tetraciclina e os elementos: tório e lantanídeos, e também examinaram a possibilidade de separar vários elementos individualmente ou em grupos por meio de uma simples operação de extração com solução de tetraciclina em álcool benzílico. Pela escolha de pH foram obtidas as separações entre neptúnio e urânio e entre escândio e zinco. Executando a extração na presença de agentes mascarantes foram obtidas as separações do urânio de tório e protactínio, do protactínio de tório e também do urânio de antimônio, tântalo, bromo, selênio, bário e tungstênio.

Em trabalho mais recente, Cunha⁽¹⁰⁾ examinou o comportamento da tetraciclina como agente extrator de alguns produtos de fissão e estabeleceu um esquema de operações para a separação do urânio, do ^{239}Np e dos seguintes produtos de fissão: ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{137}Cs , ^{140}La , ^{103}Ru , ^{140}Ba , ^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{99}Mo e ^{132}Te .

Figueiredo⁽¹³⁾, na análise de traços de chumbo pelo método denominado de radiorreagente, utilizou a tetraciclina para a separação de cobalto livre do complexo etilenodiaminotetraacetato de cobalto.

Em outro trabalho que está sendo desenvolvido na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP, Tarenzi e Saiki⁽⁵³⁾ têm como objetivo determinar as constantes de formação dos complexos formados entre a tetraciclina e o íon uranilo.

Dando prosseguimento a essa linha de pesquisa procurou-se, neste trabalho, utilizar a tetraciclina na separa

CAP. I

ção de alguns elementos interferentes na análise por ativação do urânio, tendo como finalidade a determinação da concentração de urânio e da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em minérios.

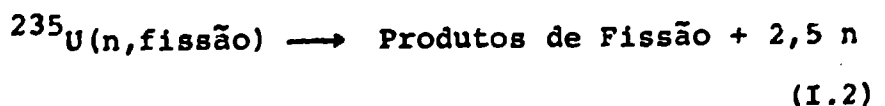
A ativação do urânio com nêutrons permite a análise desse elemento por vários métodos: o método que utiliza a emissão de nêutrons retardados de fissão, o método que se baseia na medida da atividade dos produtos de fissão e os métodos que analisam urânio por meio das atividades do ^{239}U ou do ^{239}Np .

O método de análise por ativação por contagem de nêutrons retardados de fissão é bastante utilizado, como mostra a recente revisão de Binney e Scherpelz⁽⁶⁾. Esse método além de rápido, é bastante específico, uma vez que dentre os elementos presentes na natureza apenas o urânio e o tório sofrem fissão. Desse modo somente o tório poderá interferir na determinação do urânio, quando a sua concentração for bastante superior a do urânio.

Quando a determinação do urânio é feita pela medida das atividades do ^{239}U , do ^{239}Np ou dos produtos de fissão, esses radioisótopos são produzidos por meio das seguintes reações nucleares:



$$T_{1/2} = 23,5 \text{ min} \quad T_{1/2} = 2,35 \text{ d}$$



CAP. I

A reação (I.1) ocorre tanto com nêutrons térmicos (energia média dos nêutrons de 0,025 eV) como com nêutrons epitérmicos (energia de 0,1 a 1000 eV).

A ativação seletiva com nêutrons epitérmicos é feita irradiando-se a amostra em um invólucro de cádmio de espessura adequada, de modo que os nêutrons térmicos são absorvidos pelo cádmio e somente os epitérmicos atingem a amostra.

A ativação com nêutrons epitérmicos apresenta uma vantagem em relação a ativação com fluxo total de nêutrons, pois nem todos os elementos se ativam com nêutrons de energia superior a 0,1 eV, isto é, somente alguns elementos apresentam picos de ressonância para nêutrons com essa energia. Deste modo a ativação com nêutrons epitérmicos está menos sujeita a interferência, permitindo em muitos casos uma análise puramente instrumental como mostram vários trabalhos da literatura^(4,7,23,32, 52).

A análise por ativação instrumental é, sem dúvida a mais interessante do ponto de vista de rapidez e simplicidade, entretanto verifica-se que nem sempre pode ser aplicada. Dependendo da relação entre as concentrações do urânio e dos elementos interferentes, tais como tório e lantânídios, torna-se necessária uma separação química, mesmo quando se utiliza a ativação com nêutrons epitérmicos, e detectores de Ge(Li) de alta resolução.

Atalla e Lima⁽⁴⁾ analisaram urânio em vários tipos de matrizes pelo fotopico de 74 keV do ²³⁹U, por meio do método de análise por ativação com nêutrons epitérmicos instru

CAP. I

mental, e em alguns casos com separação química. Na análise de baixas concentrações de urânio em matrizes de tório, esses pesquisadores separaram o ^{239}U retendo os complexos aniônicos do íon uranilo com o ligante SO_4^{2-} em uma resina aniônica para evitar a interferência do ^{233}Th .

Requejo⁽⁴²⁾ estudou a separação radioquímica dos radioisótopos ^{79m}Se , ^{81m}Se , ^{80m}Br , ^{82m}Br , ^{99}Mo , ^{187}W , ^{197}Hg , ^{131}Ba , ^{122m}Sb e ^{198}Au , que interferem na determinação do urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos, por emitirem raios gama com energias próximas das emitidas pelo ^{239}U .

Um outro trabalho bastante interessante sob o ponto de vista de rapidez é o de Steinnes⁽⁵¹⁾ que determinou o urânio presente em amostras de água, após a separação do ^{239}U por meio da extração com tributilfosfato (TBP).

No caso da determinação do urânio pela medida do ^{239}Np de 2,35 dias de meia vida, são geralmente feitas irradiações longas de amostras em invólucros de cádmio e as medidas de radioatividade são feitas usando fotopicos de diferentes energias desse radioisótopo. O fotopico de maior intensidade do ^{239}Np é o de 106 keV, mas na análise de materiais geológicos esse pico sofre frequentemente a interferência do pico de 103 keV do ^{153}Sm . Para evitar essa interferência Kuleff e Kostadinov⁽²³⁾ propuseram uma maneira para calcular a atividade do ^{239}Np usando somente a metade da área sob o pico, livre de interferência.

Vários pesquisadores^(7,52) recomendam o pico

CAP. I

de 278 keV para o cálculo da atividade do ^{239}Np , pois este pico está menos sujeito à interferência. Entretanto na ativação com nêutrons térmicos, dependendo da amostra este pico pode sofrer interferência do ^{175}Yb , ^{147}Nd e ^{152}Eu , como mostra o trabalho de Potts⁽³⁹⁾.

Mahlman e Leddicotte⁽²⁶⁾ e Requejo⁽⁴¹⁾ para eliminar as possíveis interferências nos picos do ^{239}Np , fizeram a separação radioquímica desse radioisótopo. Mahlman e Leddicotte analisaram urânio em amostras sintéticas, minérios e solo, separando o ^{239}Np por meio da sua coprecipitação em LaF_3 . Requejo também usou esse coprecipitante na análise de urânio em amostras de pirocloro, por análise por ativação com nêutrons epitérmicos.

O método que se baseia na medida da atividade dos produtos de fissão como ^{140}Ba , ^{99}Mo , ^{97}Zr , ^{143}Ce , ^{133}I , ^{132}I e outros, é também utilizado para a análise do urânio em amostras de composição isotópica natural ou conhecida.

Neste caso a ativação é feita com fluxo total de nêutrons de maneira que pode ocorrer a ativação de outros elementos da amostra e o problema de interferência torna-se bastante sério.

Como será mostrado no próximo Capítulo deste trabalho, na análise por ativação do urânio com fluxo total de nêutrons, vários elementos da matriz podem atrapalhar na medida do ^{239}Np e dos produtos de fissão. Os elementos da matriz, quando irradiados com nêutrons podem formar os mesmos radioisó-

CAP. I

topos produzidos na fissão do urânio ou radioisótopos que interferem no espectro de raios gama do ^{239}Np ou dos produtos de fissão.

Por outro lado, a ativação com fluxo total de nêutrons permite, além da determinação quantitativa do urânio, a determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, que é de grande importância na tecnologia de materiais nucleares.

Quando as amostras são praticamente livres de interferência, pode ser feita uma análise puramente instrumental, como mostra o trabalho de John e colaboradores⁽²²⁾ que apresentam um estudo comparativo das possibilidades de análise isotópica do urânio por ativação com nêutrons. Mas muitos métodos ou esquemas de separação têm sido desenvolvidos com o objetivo de resolver os casos em que a determinação da razão isotópica e análise do urânio pelos produtos de fissão não podem ser feitas pelo método não destrutivo.

Vasconcellos e colaboradores⁽⁵⁴⁾ isolaram o urânio por meio da extração com solução de tributilfosfato (TBP) em isoctano, seguida de retroextração em solução de carbonato de amônio para a determinação da porcentagem isotópica de ^{235}U em rochas de composição bastante complexa, oriundas da Região Nordeste do Brasil. Também na determinação da razão isotópica de urânio em águas naturais, Gladney e colaboradores⁽¹⁵⁾ fizeram a pré-concentração dos elementos em uma resina quelante do tipo Chelex 100. Após a eluição do urânio da resina, o bromo foi eliminado por meio da extração com hexona e o sódio residual por meio da retenção do urânio em uma resina aniônica. Es

CAP. I

ses pesquisadores⁽¹⁵⁾ mediram as atividades do ^{143}Ce e do ^{239}Np obtidos na irradiação do urânio isolado.

Diante dessas dificuldades apresentadas para a determinação do urânio, bem como da razão isotópica por análise por ativação instrumental, julgou-se importante desenvolver um método de separação dos interferentes para essas determinações.

No presente trabalho, a técnica adotada para separação desses elementos interferentes foi a extração com solventes, constituindo-se a fase orgânica por uma solução de tetraciclina em álcool benzílico. Obtiveram-se as curvas de extração do urânio e dos seguintes elementos interferentes: samário, tório, ferro, molibdênio, tântalo, prata, tungstênio, sódio e zinco, isoladamente e quando presentes em uma solução de minério padrão de pechblenda com o objetivo de estudar o comportamento da extração desses elementos, em função do pH, bem como a influência da presença de uma matriz de minério na extração dos elementos.

As condições experimentais adequadas para essa separação foram escolhidas fazendo-se o controle de pH da fase aquosa e utilizando-se agentes mascarantes para a reação dos elementos interferentes com a tetraciclina.

Uma vez feita a eliminação dos interferentes, a fase orgânica contendo urânio, foi irradiada com nêutrons para determinação da concentração e da razão isotópica do urânio.

Conforme será visto nos Capítulos seguintes o

CAP. I

método de separação desenvolvido pôde ser aplicado satisfatoriamente para determinação da concentração e da razão isotópica do urânio em amostras do minério padrão S-7 (pechblenda), fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em monazita e em um minério designado por "goianita", proveniente do Estado de Goiás.

A seguir será apresentada a Parte Experimental, que foi dividida em dois Capítulos: II e III. No Capítulo II será apresentada a parte experimental realizada para escolha das condições de separação dos interferentes e no Capítulo III serão apresentadas as aplicações analíticas do método de separação desenvolvido.

No Capítulo IV discutem-se os resultados obtidos e apresentam-se as conclusões do trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO USANDO TETRACICLINA

II.1. REAGENTES

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico, tendo sido empregados:

De procedência Merck:

- Ácido Sulfúrico
- Ácido Perclórico
- Perclorato de Sódio
- Álcool Benzílico
- Molibdato de Amônio
- Zinco Metálico em Pó
- Ferro Metálico
- Óxido de Alumínio Padronizado para Análises Cromatográficas

De procedência Carlo Erba:

- Ácido Nítrico
- Ácido Clorídrico
- Hidróxido de Sódio
- Fluoreto de Sódio
- Água Oxigenada 31,5%
- Tungstato de Amônio
- Nitrato de Prata
- Ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

CAP. II

De procedência "The British Drug Houses Limited"

(BDH)

- Óxido de Samário
- Tântalo Metálico em Pó

De procedência "Baker's Analysed Reagent"

- Biftalato de Potássio
- Fosfato Monobásico de Potássio
- Nitrato Férnico

De procedência Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP

- Óxido de Urânio Nuclearmente Puro (U_3O_8)
- Nitrato de Tório

De outras procedências:

- Cloridrato de Tetraciclina - Laborterápica Bristol de São Paulo, SP
- Carbonato de Sódio - Allied Chemical Corporation (ACS)
- Ácido Fluorídrico 48% - Mallinckrodt
- Cloreto de Potássio - Reanal
- Resina Aniônica Amberlite CG 400 (Cl)-100-200 "mesh"

II.2. EQUIPAMENTOS

1. Multianalisador da "Technical Measurement Corporation" (TMC) de 400 canais, modelo 404-6, acoplado

CAP. II

a um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo "poço", de 7,5 cm x 7,5 cm.

2. Espectrômetro de Raios Gama, monocanal, fabricado no IPEN-CNEN/SP, associado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo "poço" de 5,1 cm x 4,5 cm.
3. Multianalisador da marca Ortec de 4096 canais, modelo 6240B acoplado a um detector de Ge(Li) Ortec, modelo 8001-1521W com resolução de 2,45 keV para o pico de 1,33 MeV do ^{60}Co .

Esses equipamentos de contagem foram calibrados usando fontes-padrões convenientes, de modo a abranger o intervalo de energia dos raios gama dos radioisótopos em estudo.

4. Medidor de pH da marca Methrohm-Herisau, modelo E-350B com escala de leitura de 0,1 unidades de pH e eletrodo combinado de vidro tipo EA-120 da Methrohm.

II.3. PREPARO DE SOLUÇÕES

II.3.1. Soluções de Traçadores Radiativos

As soluções de traçadores de elementos ^{24}Na , ^{59}Fe , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{182}Ta , ^{99}Mo , ^{65}Zn , ^{153}Sm e ^{187}W foram preparadas dissolvendo-se os elementos, ou os compostos dos elementos, irradiados no reator IEA-R1.

Na Tabela II.1 apresentam-se as concentrações

TABELA II.1 - Preparo das Soluções de Traçadores Radioativos

Radioisótopo	Substância Irradiada	Tempo de Irradiação	Fluxo (n cm ⁻² s ⁻¹)	Dissolução, a quente, com	Concentração da Solução Estoque (M)
²⁴ Na	Na ₂ CO ₃	30 min	3,5 x 10 ¹¹	H ₂ O*	1,6 x 10 ⁻³
⁵⁹ Fe	Fe metálico	72 h	10 ¹²	HCl 37%	1,0 x 10 ⁻²
^{110m} Ag	AgNO ₃	8 h	10 ¹²	HNO ₃ diluído	1,3 x 10 ⁻³
¹⁸² Ta	Ta metálico	8 h	10 ¹²	HF 48% e HCl 37%	1,0 x 10 ⁻³
⁹⁹ Mo	Molibdato de Amônio	16 h	10 ¹³	H ₂ O	1,0 x 10 ⁻³
⁶⁵ Zn	Zn metálico	32 h	10 ¹²	HCl 37%	1,0 x 10 ⁻³
¹⁵³ Sm	Sm ₂ O ₃	8 h	10 ¹²	HClO ₄	1,1 x 10 ⁻³ .
¹⁸⁷ W	Tungstato de Amônio	8 h	10 ¹²	H ₂ O	1,0 x 10 ⁻³

(*) Dissolução Feita a Frio

CAP. II

das soluções estoque, bem como as condições de irradiação e dissolução das substâncias irradiadas. O tempo de resfriamento para dissolução dessas amostras foi de aproximadamente 15 horas. O excesso de ácido usado na dissolução de alguns compostos foi eliminado por evaporação da solução até quase a secura e o resíduo foi retornado em água destilada.

A solução traçadora de ^{234}Th foi obtida a partir de uma solução de nitrato de urânio usando o método apresentado por Abrão ⁽¹⁾. Este método baseia-se na percolação de uma solução de nitrato de urânio em HF 0,3M através de uma coluna de alumina. O ^{234}Th retido na coluna foi removido para a solução tratando-se a alumina com ácido clorídrico 1,0M. A seguir foi feita a coprecipitação do ^{234}Th em hidróxido férrico para separá-lo do alumínio que o acompanha. O precipitado de hidróxido férrico contendo ^{234}Th foi dissolvido com ácido clorídrico concentrado e a solução obtida foi percolada através de uma resina aniônica Amberlite CG 400, previamente tratada com ácido clorídrico 8M, para retenção do ferro. A resina foi depois lavada com ácido clorídrico 8M para eluir o tório eventualmente retido na coluna. A solução efluente foi adicionada solução de carregador de tório e eliminado o ácido por evaporação. A diluição foi feita de modo a obter-se uma solução $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de tório, contendo traçador de ^{234}Th .

CAP. IIII.3.2. Pré-Tratamento do Diluente Álcool Benzílico e da Água Destilada

No preparo das soluções usadas nos experimentos de extração foram utilizados o diluente álcool benzílico e a água destilada, respectivamente, pré-equilibrados com água e álcool benzílico.

O pré-equilíbrio das fases orgânica e aquosa evita que, ocorra uma variação de volume das fases durante a extração.

O pré-equilíbrio da fase orgânica foi feito agitando-se volumes iguais de álcool benzílico e água destilada e depois separando-os por decantação seguida de centrifugação. A fase orgânica foi utilizada para a extração e a aquosa foi desprezada.

Do mesmo modo, foi feito o pré-equilíbrio da água destilada, usando o álcool benzílico previamente saturado com água.

II.3.3. Solução Padrão de Nitrato de Uranilo

A solução padrão de nitrato de uranilo foi preparada por dissolução de óxido de urânio (U_3O_8), previamente calcinado a $800^\circ C$, em ácido nítrico, a quente. O excesso de ácido nítrico foi eliminado por evaporação da solução até a secura e o resíduo retomado em um volume conveniente de água destilada, de modo a obter-se uma solução de concentração da ordem de $10^{-3} M$ em urânio.

CAP. IIII.3.4. Solução de Minério Padrão

A solução de minério padrão usada no estudo da influência da matriz na separação, foi obtida por dissolução de 230 miligramas de minério padrão S-7 da AIEA (pechblenda) com 0,527% de U_3O_8 com cerca de 10 mililitros de uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico concentrados e algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado, a quente. Após a dissolução do minério, o excesso de ácidos foi eliminado por evaporação e o resíduo foi dissolvido e diluído a 25 mililitros usando água destilada.

II.3.5. Solução de Ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

A solução de DTPA 1,0M foi obtida por dissolução do DTPA com água destilada e algumas gotas de hidróxido de sódio 1,0M.

II.3.6. Soluções Tampão

Para calibração do medidor de pH foram preparadas as soluções tampão de pH 2,0, 4,0 e 7,0, segundo método descrito por Lange⁽²⁴⁾. Para isso utilizaram-se sais de cloreto, biftalato e fosfato monobásico de potássio e soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio padronizadas segundo método de titulação descrito por Olhweiller⁽³⁶⁾.

CAP. IIII.4. IDENTIFICAÇÃO DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS NA ATIVAÇÃO DO URÂNIO NATURAL COM FLUXO TOTAL DE NÊUTRONS

Para estudar as interferências na determinação do urânio por meio da contagem de seus produtos de fissão e do ^{239}Np , procurou-se, inicialmente, identificar os radioisótopos formados na irradiação de um padrão de urânio natural no reator IEA-R1 por 8 horas e num fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

O padrão, contendo 1,6 microgramas de urânio natural, foi preparado pipetando-se uma alíquota de solução padrão de nitrato de urânio sobre um pedaço de papel de filtro Whatman nº 41 e evaporando-se o solvente usando uma lâmpada de raios infravermelhos.

Decorridas cerca de 15 horas de resfriamento foi feita a primeira contagem desse padrão por 2000 segundos num detector de Ge(Li).

As contagens foram feitas em diversos tempos de resfriamento para identificação dos radioisótopos, não somente pela energia dos fotopicos, mas também pela meia vida, de modo que fosse possível examinar a interferência entre os radioisótopos formados na irradiação do próprio padrão de urânio puro.

Comparando os valores de meia vida determinados e as energias dos fotopicos, com os apresentados na referência ⁽⁹⁾, foram identificados os radioisótopos apre

CAP. II

sentados na Tabela II.2. A Figura II.1 mostra o espectro obtido na primeira contagem do padrão de urânio irradiado.

Como a solução padrão de urânio foi pipetada sobre papel de filtro, foi necessário efetuar a análise desse papel, a fim de determinar as impurezas nele presentes e que pudessem afetar os resultados da análise.

Para isso foi feita uma prova em branco, irradiando-se um pedaço de papel de filtro nas mesmas condições da amostra padrão. No papel de filtro irradiado foram identificados ^{82}Br (de 35,6 horas de meia vida) e ^{24}Na (de 15 horas de meia vida) pelos fotopicos de 554,3 keV e 1368 keV, respectivamente.

O ^{82}Br interfere na medida do ^{91m}Y pelo fotopico de maior intensidade, de 555,8 keV, impossibilitando, deste modo, a utilização deste radioisótopo para determinação de urânio, quando se utiliza o papel de filtro como suporte de fixação para irradiação.

II.5. ESCOLHA DOS ELEMENTOS INTERFERENTES

Na determinação da concentração de urânio e da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ por meio da análise por ativação com fluxo total de nêutrons é muito importante a pureza do urânio separado, para evitar interferências causadas pela ativação de elementos da matriz.

Os elementos da matriz, quando irradiados com

CAP. IITABELA II.2 - Radioisótopos Identificados na Irradiação do Urânio Natural

Massa de Urânio Irradiada = 1,6 µg

Tempo de Irradiação = 8 horas

Fluxo = 10^{12} n cm⁻²s⁻¹

Tempo de Resfriamento = cerca de 15 horas

Radioisótopo Identificado	Meia Vida (*)	Energia do Raio Gama (keV) (*)
²³⁹ Np	2,35 d	106,1 ; 277,5
⁹⁹ Mo - ^{99m} Tc	66,2h - 6,02h	140,6
¹³² Te - ¹³² I	78,0h - 2,38h	667,8
¹⁴³ Ce	33,7 h	293,1
⁹¹ Sr - ^{91m} Y	9,67h - 50,3 min	555,8
¹³³ I	20,3 h	530
⁹⁷ Zr - ⁹⁷ Nb	17,0h - 72,0 min	658,1 ; 743,3

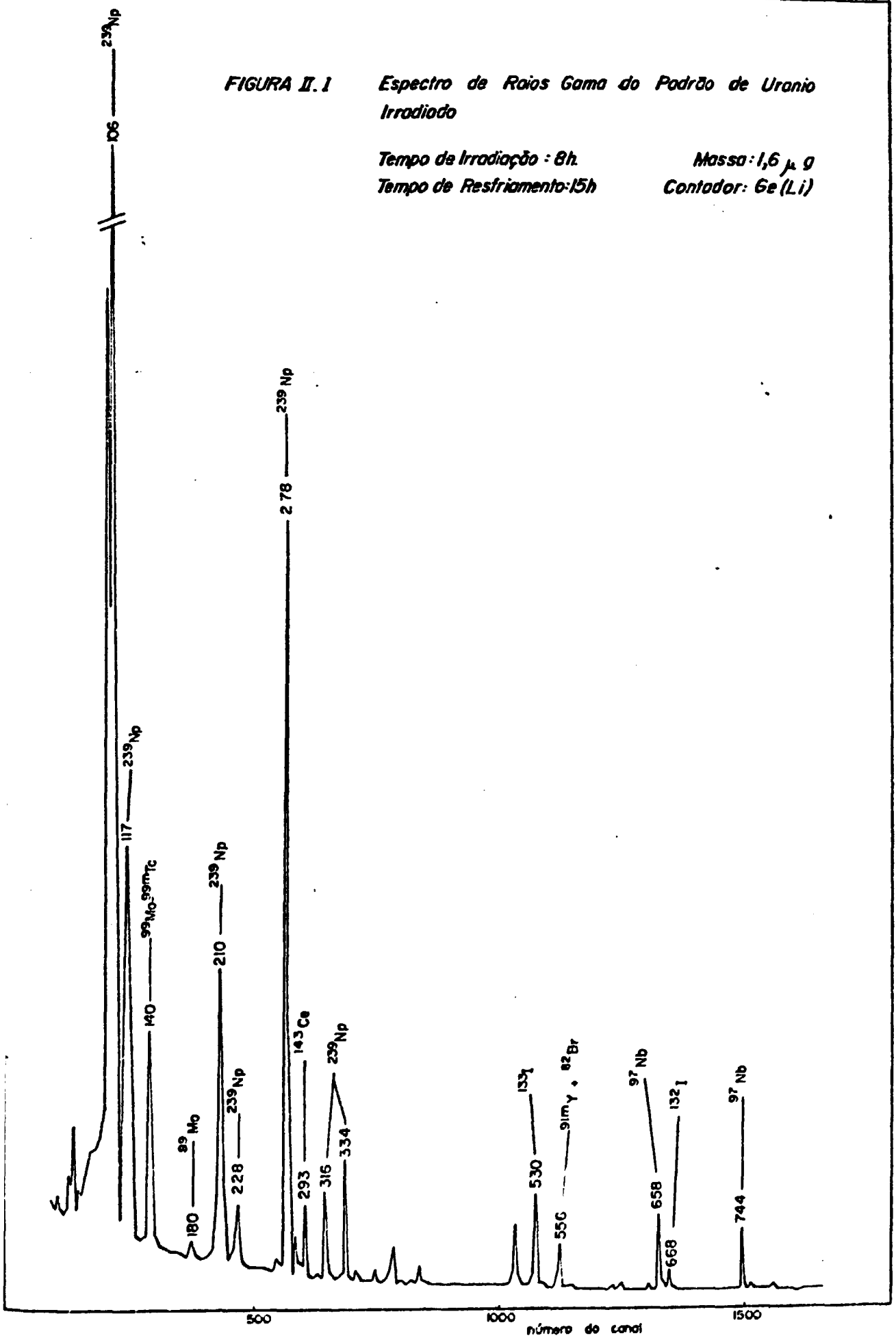
(*) Valores de Meia Vida e de Energia dos Raios Gama Tirados da Referência (9).

Nesta Tabela são apresentadas somente as energias dos raios gama utilizadas na identificação dos radioisótopos.

FIGURA II.1 Espectro de Raios Gama do Padrão de Urânio Irrradiado

Tempo de Irradiação : 8h
 Tempo de Resfriamento: 15h

Massa: 1,6 μ g
 Contador: Ge (Li)



CAP. II

nêutrons, podem interferir no espectro de raios gama do urânio de três maneiras:

- a) formando os mesmos radioisótopos produzidos na fissão do urânio;
- b) formando radioisótopos com energia dos raios gama muito próximas à do ^{239}Np ou dos produtos de fissão;
- c) formando radioisótopos que mesmo não apresentando fotopicos com energias próximas àquelas que estão sendo medidas interferem devido à alta atividade, que impede a sua contagem, e ao contínuo Compton que encobre os picos de baixa atividade.

Neste trabalho escolheram-se os elementos que interferem no espectro de raios gama do urânio irradiado por 8 horas num fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e contado no detector de Ge(Li) após 15 horas de resfriamento. Portanto os elementos que formam radioisótopos interferentes de meias vidas muito curtas não foram considerados. Foram estudadas as interferências dos seguintes elementos: lantanídeos, tântalo, tório, ferro, tungstênio, molibdênio, prata, sódio e zinco. As características nucleares dos radioisótopos considerados neste trabalho são apresentadas no Apêndice I.

O molibdênio foi considerado interferente porque se ele estiver presente na matriz, forma-se o ^{99}Mo por meio da reação $^{98}\text{Mo}(n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$, que não pode ser distinguido do ^{99}Mo produzido na fissão do ^{235}U .

CAP. II

Foi estudada a separação do tório porque na sua irradiação forma-se o ^{233}Th que por decaimento beta dá origem ao ^{233}Pa conforme a reação:



O fotopico de 103,6 keV do ^{233}Pa interfere no pico de 106 keV do ^{239}Np .

A interferência do sódio foi levada em consideração porque este elemento está presente em rochas em concentrações relativamente altas e se ativa com muita facilidade. O ^{24}Na formado na irradiação do sódio, apesar de não apresentar picos interferentes no espectro de raios gama do urânio irradiado, encobre os picos de baixa intensidade devido ao efeito Compton.

Se o zinco estiver presente na amostra, na sua ativação forma-se o ^{65}Zn e dependendo da sua atividade pode apresentar interferência, devido ao seu contínuo Compton.

Os lantanídeos foram considerados porque vários radioisótopos interferentes se formam a partir dos elementos dessa série, como se vê na Tabela II.3. Além disso os lantanídeos aparecem com grande frequência em minérios de urânio e apresentam alta secção de choque para nêutrons térmicos. Como os lantanídeos apresentam propriedades químicas semelhantes, escolheu-se o radioisótopo de samário (^{153}Sm) para estudar o comportamento dos lantanídeos na separação com tetraciclina.

CAP. II

TABELA II.3 - Radioisótopos Interferentes nos Fotopicos de ^{239}Np e dos Produtos de Fissão do ^{235}U

Energia dos Raios Gama do ^{239}Np e dos Produtos de Fissão do ^{235}U (keV)	Energia dos Raios Gama dos Radioisótopos Interferentes (keV)
106,1 (^{239}Np)	103,2 (^{153}Sm); 100,3 (^{182}Ta); 103,6 (^{233}Pa); 106,2 (^{162}Tb)
140,5 ($^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$)	145,4 (^{141}Ce); 142,5 (^{59}Fe)
277,5 (^{239}Np)	279,5 (^{165}Dy); 282,5 (^{175}Yb); 275,1 (^{147}Nd); 275,4 (^{152}Eu)
658,1 ($^{97}\text{Zr} - ^{97}\text{Nb}$)	657,8 ($^{110\text{m}}\text{Ag}$)
743,3 ($^{97}\text{Zr} - ^{97}\text{Nb}$)	744 ($^{110\text{m}}\text{Ag}$); 745 (^{187}W)

Os Valores de Energia dos Raios Gama Foram Tirados da Referência (9).

CAP. II

Os demais, ferro, tântalo, prata e tungstênio, interferem porque na irradiação desses elementos são produzidos, respectivamente, os radioisótopos ^{59}Fe , ^{182}Ta , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ e ^{187}W com energia dos raios gama próximas às do ^{239}Np e dos produtos de fissão como pode ser visto na Tabela II.3.

Apesar dos elementos zinco e prata não ocorrerem, frequentemente, em altas concentrações em minérios, propôs-se eliminar essas interferências no caso da análise de materiais que contenham esses elementos.

II.6. ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ADEQUADAS PARA A SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS INTERFERENTES

II.6.1. Modo de Operação Adotado para a Realização dos Experimentos de Extração

Foram preparadas, inicialmente, as fases aquosa e orgânica.

A fase orgânica foi preparada dissolvendo-se o cloridrato de tetraciclina em álcool benzílico previamente equilibrado com água destilada de modo a obter-se uma solução de concentração $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ em tetraciclina.

A fase aquosa consistiu de uma solução contendo o traçador do elemento, numa concentração que variou de $1,3 \times 10^{-3}$ a $5,2 \times 10^{-5}\text{M}$ e perclorato de sódio 0,10M. Para o caso do urânio, a fase aquosa foi preparada usando a solução desse elemento não radioativo.

CAP. II

Foram pipetados 5 mililitros de cada uma das fases em um funil de separação e a seguir o valor de pH da fase aquosa foi ajustado usando-se soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido perclórico. Os funis foram agitados em um agitador mecânico por 30 minutos, tempo este determinado por Tarenzi e Saiki⁽⁵³⁾, para estabelecer o equilíbrio para a extração do urânio. As fases foram separadas por decantação seguida de centrifugação por 5 minutos a 3000 rpm.

Após a separação das fases, o pH foi medido novamente e esse valor foi tomado como sendo o valor de pH no equilíbrio.

Para a determinação da concentração dos elementos, em cada uma das fases, foram tomadas alíquotas destas fases e contadas em equipamentos convenientes.

Para a contagem de ^{182}Ta , ^{153}Sm , ^{187}W , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{65}Zn , ^{24}Na e ^{234}Th , isoladamente, pipetou-se 1,0 ml de cada uma das fases, as quais foram contadas em um analisador de raios gama monocanal, obtendo-se uma contagem integral para fotopicos com energia superior a 50 keV.

O ^{59}Fe foi contado no detector Ge(Li), porque durante a sua irradiação forma-se o ^{54}Mn , por meio da reação $^{54}\text{Fe} (n,p) ^{54}\text{Mn}$, que interfere nas medidas quando se usa um analisador monocanal.

Do mesmo modo a contagem do ^{99}Mo foi feita no

CAP. II

detector Ge(Li), pois o ^{99}Mo por decaimento beta forma o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ que interfere na contagem quando se usa um detector de NaI(Tl), ligado a um multianalisador. No cálculo da atividade do ^{99}Mo foi usado o fotopico de 180 keV.

Para a determinação do urânio presente em cada uma das fases foi adotada a técnica de ativação com nêutrons epitérmicos⁽⁴⁾. Para isso alíquotas de 25 microlitros de cada uma das fases foram pipetadas sobre pequenos pedaços de papel de filtro Whatman nº 41, sendo o solvente evaporado com a utilização de uma lâmpada de raios infravermelhos. As amostras, assim preparadas, foram colocadas em envelopes de plástico e cápsulas de cádmio para irradiação por 15 minutos em um fluxo de $3,5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A atividade do ^{239}U foi medida no detector de NaI(Tl) ligado a um multianalisador TMC 400-6, pelo fotopico de 74,5 keV.

Em todos os experimentos de extração realizados foi tomada uma alíquota da solução inicial para verificação de perdas dos elementos durante a extração.

II.6.2. Cálculo da Porcentagem de Extração e do Fator de Recuperação

A porcentagem de extração (E) é definida como a relação entre a quantidade de soluto na fase orgânica após a operação de distribuição e a quantidade total presente no sistema em equilíbrio.

Sendo a radioatividade induzida em um determina

CAP. II

do elemento, proporcional à massa desse elemento na amostra, pode-se escrever:

$$E = \frac{I_o}{I_a + I_o} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

onde: I_o e I_a são, respectivamente, as atividades das fases orgânica e aquosa dadas em cpm/ml.

Foram feitas as correções devido à radiação de fundo e ao decaimento dos radioisótopos, quando necessário. Para a atividade da fase aquosa foi feita também a correção devido a alteração de volume no ajuste de pH

O fator de recuperação (R) foi calculado para determinar a quantidade de substância extraída para a fase orgânica em relação a quantidade inicialmente presente. O fator de recuperação é definido como a relação entre as quantidades final e inicial da substância a ser extraída. Como a atividade é proporcional a massa, tem-se:

$$R = \frac{I_o}{I_i} \quad (\text{II.2})$$

onde: I_i é a atividade da solução inicial (cpm/ml).

II.6.3. Extração dos Elementos, Isoladamente, em Função do pH, Usando Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico

Inicialmente foi estudado o comportamento de extração dos elementos U, Sm, Fe, Th, Zn, W, Ag, Mo, Ta e

CAP. II

Na, isoladamente, com tetraciclina dissolvida em álcool benzílico para diferentes valores de pH. O procedimento experimental adotado para a extração desses elementos foi descrito no item II.6.1.

Os resultados das porcentagens de extração dos elementos U, Sm, Fe, Th, Zn, W, Na, Mo, Ta e Ag em função do pH estão na Tabela II.4.

Na Figura II.2 estão apresentadas as curvas de extração relativas a cada um dos elementos considerados com exceção de Ta e Ag. O Ta e a Ag apresentaram perdas durante a extração e os resultados da porcentagem de extração desses dois elementos, como mostra a Tabela II.4, foram muito irregulares.

A perda de elementos durante a extração foi verificada pela concordância entre a atividade da solução inicial (não submetida ao processo de extração) e a soma das atividades das fases orgânica e aquosa.

Calcularam-se os fatores de recuperação de tântalo e prata aplicando a expressão II.2. Na Tabela II.5 são apresentados os valores de fator de recuperação para estes elementos, onde pode-se verificar que somente uma pequena quantidade de tântalo e prata acompanham o urânio para a fase orgânica.

Por meio dos resultados da Figura II.2 e da Tabela II.4 pode-se verificar que escolhendo conveniente

TABELA II.4 - Porcentagem de Extração dos Elementos U, Th, Sm, Zn, Fe, Na, W, Ta, Mo e Ag em Função da Variação de pH.

Urânio U=6,4x10 ⁻⁵ M		Tório Th=1,0x10 ⁻⁴ M		Samário Sm=4,4x10 ⁻⁵ M		Zinco Zn=4,0x10 ⁻⁴ M		Ferro Fe = 1,3 a 2,0 x 10 ⁻³ M		Sódio Na=1,6x10 ⁻³ M		Tungstênio W=1,0 x 10 ⁻⁴ M		Tântalo Ta=2,0x10 ⁻⁵ M		Molibdênio Mo=1,0x10 ⁻⁴ M		Prata Ag=5,2x10 ⁻⁵ M	
pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %
0,85	24,8	0,90	19,2	1,74	2,4	2,65	1,1	0,45	44,2	1,65	0,7	1,45	18,9	1,35	53,7	1,55	75,4	1,50	20,7
1,09	42,1	0,95	28,6	2,55	59,5	2,80	1,7	0,68	48,9	2,00	0,6	1,70	19,5	1,60	70,0	2,00	79,5	2,35	27,9
1,46	81,5	1,20	43,7	2,89	90,4	3,15	4,5	0,79	84,8	2,25	0,5	2,00	19,2	2,00	65,0	2,55	86,6	3,05	24,2
1,78	88,5	1,40	70,1	3,22	97,0	3,25	8,0	1,15	93,0	3,00	0,8	2,40	19,8	2,40	74,9	3,10	87,1	3,35	48,5
2,22	95,8	1,70	90,2	3,97	99,1	3,65	33,0	1,30	96,4	4,25	0,7	2,85	20,1	3,05	70,8	3,50	86,6	4,05	23,2
2,87	99,2	1,80	92,8	5,16	99,4	3,95	60,3	1,90	99,1	5,60	1,0	3,10	18,3	3,90	80,1	4,10	84,1	4,35	32,9
4,87	99,3	2,00	96,8	6,71	99,4	4,15	76,8	2,45	99,6	6,80	1,6	3,25	20,7	5,00	72,6	4,55	79,4	4,80	17,5
5,46	99,7	2,20	98,9	7,53	99,1	4,75	94,3	2,90	99,7	7,00	1,7	3,65	17,2	6,65	7,5	5,15	37,4		
6,92	97,0	2,40	99,5			5,25	97,3	3,60	100,0			3,95	18,0						
7,39	33,9	2,50	99,8			5,50	97,7	4,05	99,9			4,25	15,9						
7,76	5,7					5,80	98,1	4,25	99,9			4,50	12,6						

Condições Experimentais: [Tetraciclina] = 0,010M ; [NaClO₄] = 0,10M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

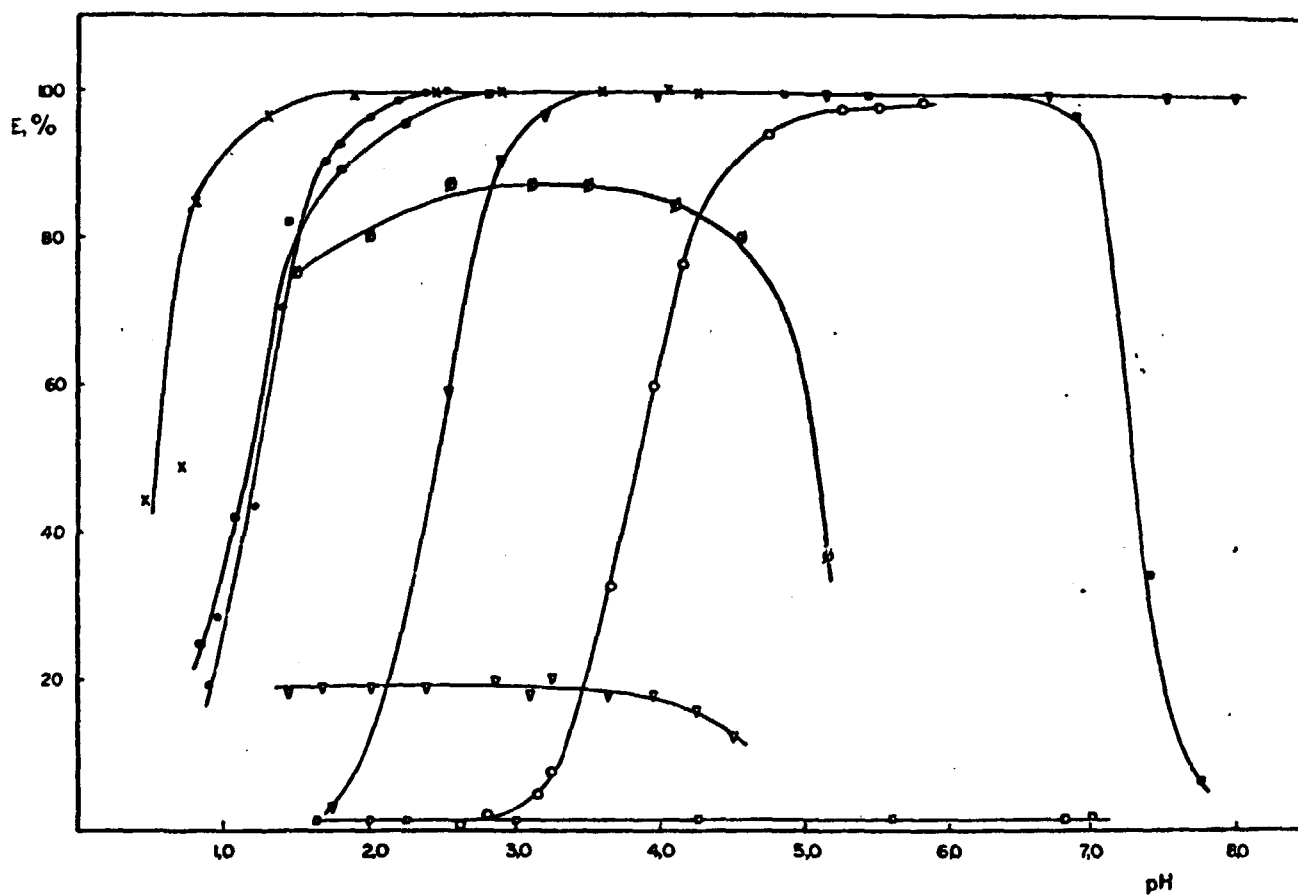


FIGURA II.2 Curvas de Extração dos Elementos U, Fe, Th, Sm, Zn, Na, W e Mo Isoladamente

[Tetraciclina] = 0,010 M

[NaClO₄] = 0,10 M

(x) - Fe = $1,3 - 2,0 \times 10^{-3}$ M

(*) - Mo = $1,0 \times 10^{-4}$ M

(•) - U = $6,4 \times 10^{-5}$ M

(◦) - Na = $1,6 \times 10^{-3}$ M

(v) - Sm = $4,4 \times 10^{-5}$ M

(◊) - W = $1,0 \times 10^{-4}$ M

(◊) - Th = $1,0 \times 10^{-4}$ M

(◊) - Zn = $4,0 \times 10^{-4}$ M

CAP. II

TABELA II.5 - Fator de Recuperação dos Elementos Tântalo e Prata em Função da Variação de pH.

Condições Experimentais:

[Tetraciclina] = 0,010M

[NaClO₄] = 0,10 M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

Tântalo Ta = $2,0 \times 10^{-5}M$		Prata Ag = $5,2 \times 10^{-5}M$	
pH	R	pH	R
1,35	0,02	1,50	0,004
1,60	0,03	2,35	0,006
2,00	0,02	3,05	0,004
2,40	0,03	3,35	0,010
3,05	0,02	4,05	0,005
3,90	0,02	4,35	0,006
5,00	0,02	4,80	0,004
6,65	0,01		

CAP. II

mente uma faixa de pH, os elementos U, Sm, Fe, Zn e Th podem ser completamente extraídos para a fase orgânica, enquanto que o Mo e W são extraídos parcialmente e o Na não é extraído.

II.6.4. Extração dos Elementos Adicionados a uma Matriz de Minério

Para verificar a influência da matriz na extração dos elementos Sm, Th, Fe, Zn, Mo, W e Ta foram obtidas curvas de extração, adicionando-se traçadores de cada um dos elementos à uma solução obtida dissolvendo-se o minério padrão S-7 (pechblenda) da AIEA. Para este estudo a concentração dos elementos adicionados variou de $2,0 \times 10^{-3}$ a $4,4 \times 10^{-5}$ M e a concentração do eletrólito NaClO_4 foi de 0,10M. Para o preparo de 50 mililitros de fase aquosa foram utilizados 5 mililitros de solução do minério obtida conforme descrito em II.3.4.

A concentração da solução de tetraciclina foi de 0,010M e o procedimento experimental foi o mesmo descrito no item II.6.1.

Os resultados obtidos na extração de Sm, Fe, Zn, Th, Mo, W e Ta adicionados a uma solução de minério, em função do pH são apresentados na Figura II.3 e na Tabela II.6.

Pode-se observar na Figura II.3 que as curvas de extração do Sm, Fe e Zn foram ligeiramente deslocadas

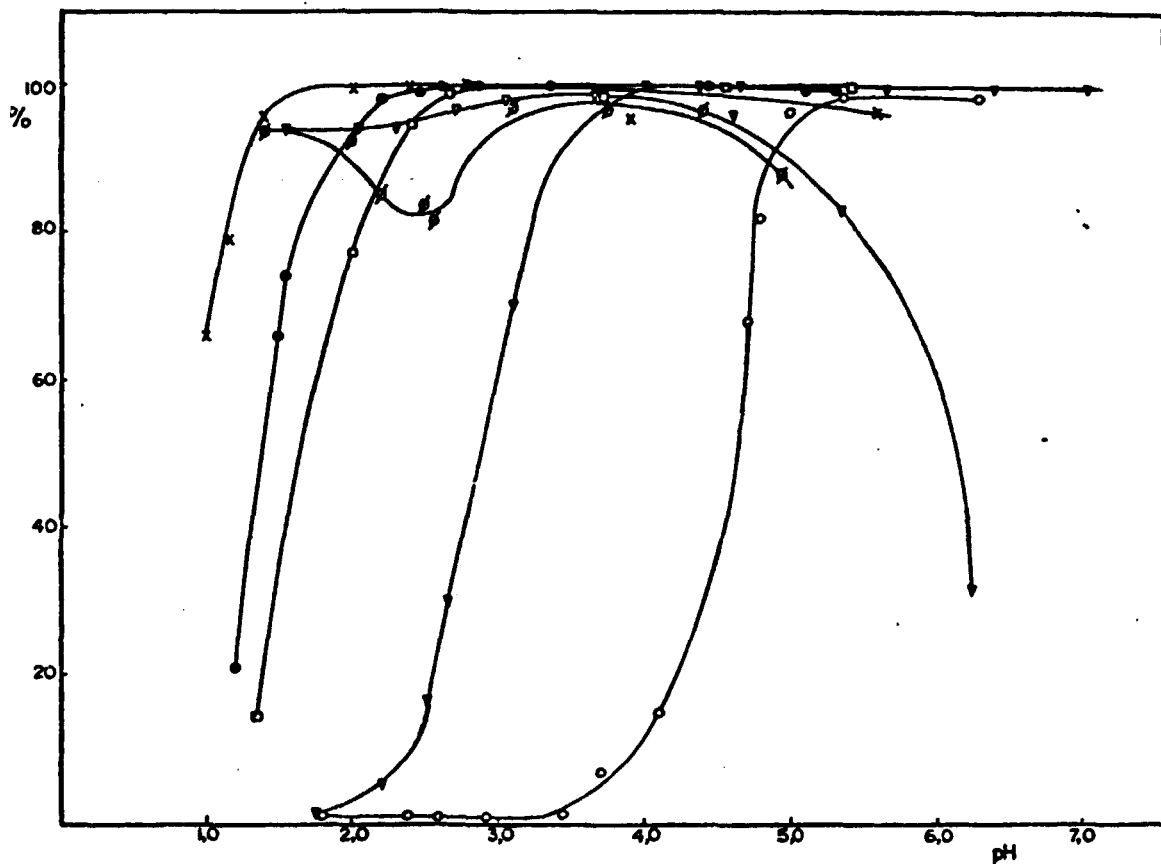


FIGURA II.3 Curvas de Extração dos Elementos Fe, Mo, W, Sm, Ta, Th, e Zn Adicionados a uma Solução de Minério Padrão

[Tetraciclina] = 0,010 M

[NaClO₄] = 0,10 M

(x) - Fe = $2,0 \times 10^{-3}$ M

(e) Mo = $1,0 \times 10^{-4}$ M

(v) - W = $1,1 \times 10^{-4}$ M

(v) Sm = $4,4 \times 10^{-5}$ M

(•) Th = $1,0 \times 10^{-4}$ M

(◊) Zn = $4,0 \times 10^{-4}$ M

(□) Ta = $1,0 \times 10^{-5}$ M

TABELA II.6 - Porcentagem de Extração dos Elementos Fe, Th, Sm, Zn, Mo, W e Ta Adicionados a uma Solução de Minério Padrão de Urânio, em Função do pH.

Ferro Fe = $2,0 \times 10^{-3}M$		Tório Th = $1,0 \times 10^{-4}M$		Samário Sm = $4,4 \times 10^{-5}M$		Zinco Zn = $4,0 \times 10^{-4}M$		Molibdênio Mo = $1,0 \times 10^{-4}M$		Tungstênio W = $1,1 \times 10^{-4}M$		Tântalo Ta = $1,0 \times 10^{-5}M$	
pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %
1,00	65,6	1,20	20,2	1,75	1,2	1,75	0,4	1,45	93,8	1,55	94,6	1,35	14,6
1,15	78,7	1,50	65,4	2,13	4,6	2,40	0,4	2,00	92,6	2,05	94,8	2,00	77,2
1,40	96,1	1,55	74,0	2,48	16,4	2,60	0,5	2,20	84,7	2,30	94,4	2,40	94,9
2,00	99,3	2,20	98,4	2,67	30,3	2,90	0,4	2,50	83,7	2,70	97,1	2,65	99,4
2,40	99,8	2,45	99,3	3,10	80,5	3,45	1,3	2,55	81,8	3,05	98,0	2,85	99,5
2,80	99,7	2,60	99,5	4,00	99,8	3,70	7,3	3,10	97,3	3,65	98,1	3,70	99,1
3,90	95,6	2,85	99,7	4,35	99,8	4,10	14,8	3,75	96,6	4,60	96,2	4,55	99,9
5,60	97,2	3,35	99,8	4,57	99,8	4,70	68,6	4,40	96,8	5,35	83,6	5,40	99,9
		4,40	99,8	5,65	100,0	4,80	81,9	4,95	88,2	6,25	32,1		
		5,10	99,2	6,38	100,2	4,95	97,0						
		5,30	99,3	7,06	99,7	5,40	98,0						
						6,30	99,0						

Condições Experimentais: [Tetraciclina] = 0,010M ; [NaClO₄] = 0,10M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

CAP. II

das no sentido de valores de pH maiores, quando comparadas com as curvas obtidas para estes elementos isoladamente (Figura II.2). Este deslocamento pode ser causado provavelmente pela presença de outros ânions inorgânicos (F^- , SO_4^{-2}) provenientes da dissolução do minério. Além disso o tungstênio e o molibdênio apresentaram curvas de extração bastante diferentes daquelas apresentadas na Figura II.2, indicando que a presença da solução de minério influe no comportamento de extração desses elementos.

Nesta série de experimentos foram verificadas perdas de tântalo em todo intervalo de pH estudado por adsorção nas paredes de vidro e também de tório devido a sua hidrólise em soluções de pH maior que 3,0.

Os valores de fator de recuperação para estes dois elementos estão apresentados na Tabela II.7.

O tântalo quando presente na solução de minério (Tabela II.7) apresentou um fator de recuperação maior do que quando foi estudado isoladamente (Tabela II.5), provavelmente devido a alteração nas condições de adsorção desse elemento nas paredes dos recipientes.

Analisando as curvas de extração dos elementos apresentadas nas Figuras II.2 e II.3 e os valores de fator de recuperação da Tabela II.5, pode se ver que por uma simples escolha de pH e efetuando-se uma única operação de extração não é possível isolar o urânio de to

CAP. II

TABELA II.7 - Fator de Recuperação dos Elementos Tântalo e Tório, Obtido na Presença de Minério Padrão, em Função da Variação de pH.

Condições Experimentais:

[Tetraciclina] = 0,010M

[NaClO₄] = 0,10 M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

Tântalo [Ta] = 1,0 x 10 ⁻⁵ M		Tório [Th] = 1,0 x 10 ⁻⁴ M	
pH	R	pH	R
1,35	0,05	2,60	0,99
2,00	0,17	2,85	0,98
2,40	0,28	3,35	0,97
2,65	0,44	4,40	0,96
2,85	0,54	5,10	0,89
3,70	0,23	5,30	0,88
4,55	0,42		
5,40	0,67		

CAP. II

dos os elementos interferentes estudados. Escolhendo uma faixa de pH entre 2,5 e 3,0 somente sódio, prata e zinco podem ser separados do urânio.

II.6.5. Extração dos Elementos Adicionados a uma Solução de Minério Padrão, na Presença de Agentes Mascarantes

II.6.5.1. Extração de U, Sm, Fe, Th, Zn, Mo, W e Ta na Presença de Ácido Dietileno-triaminopentaacético (DTPA)

Como o simples ajuste de pH não possibilita a separação do urânio de todos os interferentes estudados, resolveu-se usar um complexante que mascarasse a reação desses interferentes com a tetraciclina, mas não a do urânio.

Foi escolhido o DTPA porque os complexos deste reagente com os lantanídeos, ferro, tório e zinco apresentam constantes de estabilidade maiores que os complexos destes elementos com a tetraciclina (ver Apêndice II).

Os experimentos com agentes mascarantes foram realizados para cada um dos elementos seguindo o mesmo modo de operação descrito em II.6.1, diferindo apenas na preparação da fase aquosa.

A fase aquosa foi preparada adicionando-se à solução de minério padrão, soluções de DTPA,

CAP. II

NaClO_4 e de traçadores de cada um dos elementos em estudo. A concentração desta solução foi de 0,10M em NaClO_4 e 0,010M em DTPA, e a concentração dos elementos variou de $2,0 \times 10^{-3}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ M.

Os resultados das porcentagens de extração, em função do pH, para os elementos U, Sm, Fe, Th, Zn, Mo, W e Ta, adicionados à solução de minério padrão na presença de DTPA, são mostrados na Figura II.4 e na Tabela II.8.

Pode-se observar na Figura II.4 que no intervalo de pH 1,0 a 6,0 os elementos Sm, Th, Fe e Zn não são extraídos para a fase orgânica (porcentagem de extração inferior a 6%), portanto, esses elementos podem ser separados do urânio. Porém, parte do Ta, Mo e W foi extraído para a fase orgânica juntamente com o urânio, não sendo possível eliminar esses elementos, com uma única operação de extração.

Nestes experimentos também foram verificadas perdas de Ta e Ag. A Tabela II.9, dos valores de fator de recuperação destes elementos, mostra que para soluções de pH maior que 2,4 parte do tântalo acompanha o urânio para a fase orgânica, e que a recuperação da prata para a fase orgânica é desprezível.

II.6.5.2. Extração dos Elementos Ta e W na Presença de Misturas de Agentes Mascaramentes

Como o DTPA não foi eficiente para iso

CAP. II

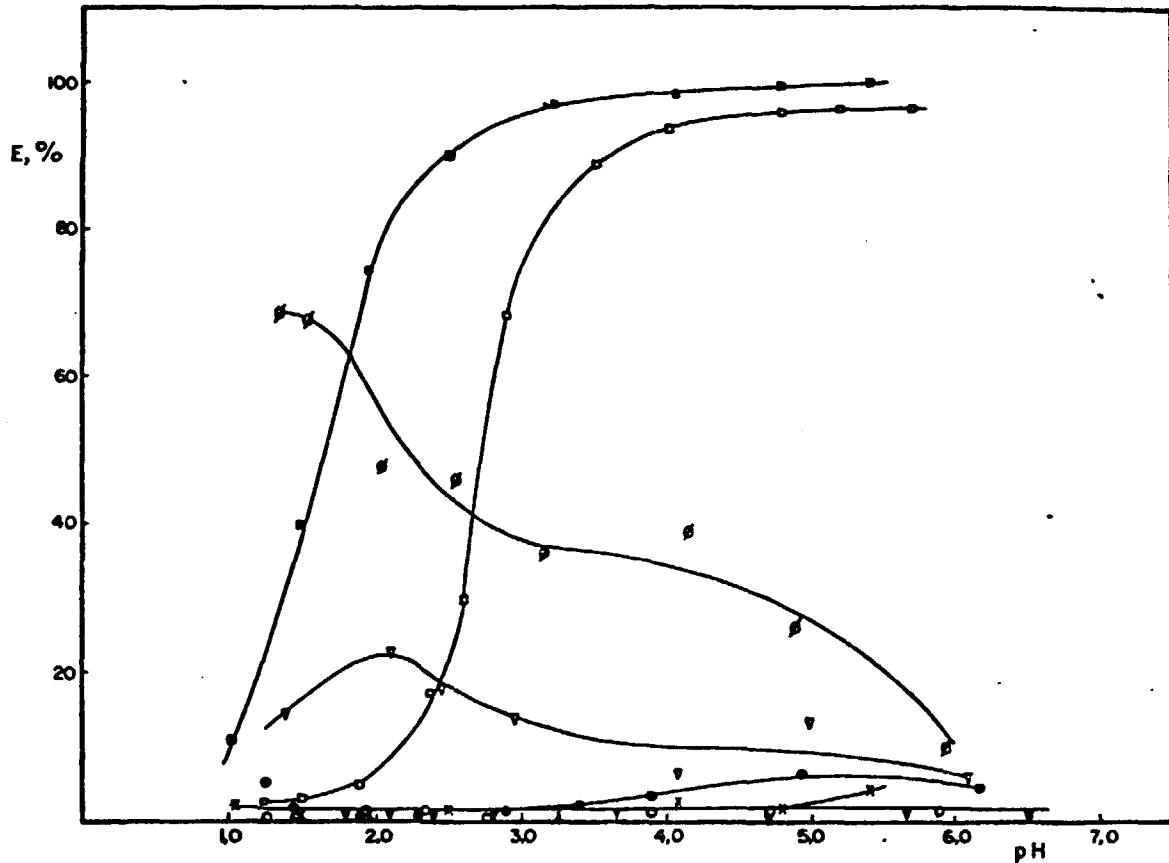


Figura II.4 Curvas de Extração dos Elemento U, Th, Fe, Sm, Zn, Ta, W e Mo Adicionados a uma Solução de Minerio Padrão na Presença de DTPA

[Tetraciclina] = 0,010 M [NaClO₄] = 0,10M [DTPA] = 0,010 M

(•) U = $4,0 \times 10^{-5}$ M

(◦) Th = $6,0 \times 10^{-5}$ M

(◑) Ta = $1,0 \times 10^{-5}$ M

(◐) Zn = $4,0 \times 10^{-4}$ M

(∇) Sm = $4,4 \times 10^{-5}$ M

(x) Fe = $2,0 \times 10^{-3}$ M

(∩) W = $1,2 \times 10^{-4}$ M

(ϕ) Mo = $1,0 \times 10^{-4}$ M

TABELA II.8 - Porcentagem de Extração dos Elementos U, Th, Sm, Fe, Zn, Ag, Mo, Ta e W Adicionados a uma Solução de Minério de Urânio na Presença de DTPA, em Função do pH.

Urânio $U = 4,0 \times 10^{-5} M$		Tório $Th = 6,0 \times 10^{-5} M$		Samário $Sm = 4,4 \times 10^{-5} M$		Ferro $Fe = 2,0 \times 10^{-3} M$		Zinco $Zn = 4,0 \times 10^{-4} M$		Prata $Ag = 5,2 \times 10^{-5} M$		Molibdênio $Mo = 1,0 \times 10^{-4} M$		Tântalo $Ta = 1,0 \times 10^{-5} M$		Tungstênio $W = 1,2 \times 10^{-4} M$	
pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %	pH	E, %
1,05	11,0	1,25	4,5	1,80	0,9	1,05	2,5	1,25	0,5	1,35	18,5	1,35	68,6	1,25	2,3	1,40	14,7
1,50	40,5	1,45	1,3	2,10	0,4	1,50	1,3	1,45	0,8	1,55	21,9	1,55	67,4	1,50	3,5	2,10	23,4
1,95	73,7	1,90	1,0	2,40	0,3	1,95	1,0	1,90	0,8	1,85	29,3	2,05	47,7	1,90	4,8	2,45	18,6
2,50	90,6	2,30	0,6	2,80	0,4	2,50	1,3	2,35	1,1	2,35	31,3	2,55	45,7	2,40	17,2	2,95	14,7
3,25	97,2	2,90	1,1	3,65	0,2	3,25	0,8	2,75	0,5	3,00	27,3	3,20	35,4	2,60	28,5	4,10	7,0
4,10	98,5	3,40	2,4	4,70	0,2	4,10	2,6	3,90	0,8	3,60	39,0	4,15	39,2	2,90	68,6	5,00	14,7
4,80	99,3	3,95	4,0	5,65	0,1	4,80	1,4	4,70	0,9	3,95	86,2	4,90	26,3	3,50	89,8	6,10	5,2
5,40	100,8	4,95	6,2	6,50	0,0	5,40	4,2	5,90	1,0	4,45	70,6	5,95	10,1	4,00	93,6		
		6,20	4,5							4,90	91,0			4,80	95,2		
										5,50	74,0			5,20	95,8		
										6,10	79,5			5,70	96,2		

Condições Experimentais: [Tetraciclina] = 0,010M ; [DTPA] = 0,010M ; [NaClO₄] = 0,10M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

CAF. II

TABELA II.9 - Fator de Recuperação dos Elementos Tântalo e Prata Adicionados a uma Solução de Minério Padrão na Presença de DTPA para Diferentes Valores de pH.

Condições Experimentais:

[Tetraciclina] = 0,010M

[NaClO₄] = 0,10 M

[DTPA] = 0,010M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

Tântalo [Ta] = $1,0 \times 10^{-5}M$		Prata [Ag] = $5,2 \times 10^{-5}M$	
pH	R	pH	R
1,25	0,02	1,35	0,003
1,50	0,03	1,55	0,004
1,90	0,03	1,85	0,006
2,40	0,09	2,35	0,006
2,60	0,13	3,00	0,006
2,90	0,21	3,60	0,010
3,50	0,42	4,45	0,040
4,00	0,33	5,50	0,060
4,80	0,22		
5,20	0,18		
5,70	0,24		
6,10	0,19		

CAP. II

lar o urânio de tântalo e tungstênio estudou-se a extração desses dois elementos usando misturas de DTPA com NaF e de DTPA com H₂O₂. O NaF foi usado para mascarar o tântalo e o H₂O₂ para mascarar o tungstênio.

A fase aquosa para esses experimentos consistiu de uma solução de minério de urânio, a qual adicionou-se NaClO₄, DTPA, traçador de tântalo ou tungstênio e NaF ou H₂O₂. A concentração final da solução foi 0,10M em NaClO₄, 0,010M em DTPA, $1,0 \times 10^{-4}$ M em traçador e $2,5 \times 10^{-3}$ M em NaF ou 5,3% em H₂O₂.

Foi escolhido o pH 3,5 para a extração, pois nesse valor de pH tem-se 100% de extração de urânio como se observa na Figura II.4.

A fase orgânica consistiu de uma solução 0,010M de tetraciclina em álcool benzílico e os experimentos foram realizados conforme descrito no item II.6.1.

A Tabela II.10 apresenta os resultados de fator de recuperação de Ta e W na presença de DTPA sozinho e das misturas de DTPA com NaF e DTPA com H₂O₂. Esses resultados mostram que, quando se usa a mistura de DTPA com NaF há uma diminuição na extração do Ta, isto é, apenas 6% de Ta passam para a fase orgânica, mas ainda cerca de 26% de W passa a ser extraído com o urânio. Quando se utiliza a mistura de DTPA com H₂O₂ a extração do Ta diminui mas a do W não se altera.

CAP. II

TABELA II.10 - Fator de Recuperação de Tântalo e Tungstênio na Presença do Agente Mascarante DTPA e das Misturas de DTPA com NaF e DTPA com H₂O₂

Condições Experimentais:

[Tetraciclina] = 0,010M

[DTPA] = 0,010M

[NaF] = $2,5 \times 10^{-3}M$

[H₂O₂] = 5,3%

[NaClO₄] = 0,10M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

pH = 3,50

Mascarante	Fator de Recuperação	
	Tântalo	Tungstênio
DTPA	0,43	0,10
DTPA com H ₂ O ₂	0,22	0,11
DTPA com NaF	0,06	0,26

CAP. IIII.6.5.3. Separação dos Elementos Interferentes com Duas Operações de Extração na Presença de DTPA

Visto que a água oxigenada, recomendada como mascarante para tungstênio por Perrin⁽³⁸⁾, não foi eficiente para eliminar esse elemento, resolveu-se separar o urânio dos interferentes efetuando duas operações de extração (extração e lavagem). Para isso realizou-se uma operação de extração em pH 3,5 com solução de tetraciclina em álcool benzílico na presença de DTPA, seguida de uma operação de lavagem da fase orgânica, obtida na primeira extração, com uma nova fase aquosa contendo NaClO_4 0,10M e DTPA 0,010M, também em pH 3,5.

A fase aquosa inicial foi preparada adicionando-se à solução de minério padrão, traçadores dos elementos, DTPA e NaClO_4 . A concentração final da solução foi de $2,0 \times 10^{-3}$ a $6,0 \times 10^{-5}$ M em traçadores radioativos, DTPA 0,010M e NaClO_4 0,10M.

Na primeira extração tomou-se 10 mililitros de cada fase e na segunda 5 mililitros. Em ambos os casos as fases foram agitadas por 30 minutos e separadas por decantação seguida de centrifugação.

Na Tabela II.11 encontram-se os valores de fator de recuperação obtidos para cada elemento antes e depois da lavagem. A Tabela mostra que a lavagem reduz a interferência dos elementos Fe, Ag, Th, Ta,

CAP. II

TABELA II.11 - Fator de Recuperação dos Elementos U, Sm, Fe, Zn, Ag, Th, Na, Ta, W e Mo Antes e Depois da Lavagem da Fase Orgânica.

Condições Experimentais:

[Tetraciclina] = 0,010M

[DTPA] = 0,010M

[NaClO₄] = 0,10 M

[Traçador] = 2,0 x 10⁻³ a 6,0 x 10⁻⁵M

pH da Extração e da Lavagem = 3,5

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

Elemento	Fator de Recuperação	
	Antes da Lavagem	Depois da Lavagem
U	0,98	0,97
Sm	— (*)	—
Fe	0,06	—
Zn	—	—
Ag	0,02	0,004
Th	0,02	—
Na	—	—
Ta	0,13	0,05
W	0,15	0,11
Mo	0,64	0,32

(*) — Indica que o Fator de Recuperação é Desprezível.

CAP. II

W, e Mo e além disso permite obter uma recuperação de 97% de urânio na fase orgânica.

Pode-se observar na Tabela II.11 que a tetraciclina não foi eficaz para eliminar, principalmente, Mo e W. Então, nesta fase do trabalho havia dois caminhos a seguir: desenvolver uma outra técnica de separação do urânio de molibdênio e tungstênio e incluir no método de separação com a tetraciclina ou não usar os picos dos produtos de fissão que apresentassem interferência do ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{187}W . Como o objetivo deste trabalho foi o de aplicar a tetraciclina escolheu-se a segunda alternativa.

II.6.5.4. Extração de Urânio do Minério Padrão, na Presença de DTPA e de Elementos Interferentes

Estes experimentos foram feitos com objetivo de verificar o comportamento de extração do urânio quando outros elementos interferentes estão presentes, principalmente na presença de ferro, tório e outros, que poderiam se hidrolisar e arrastar o urânio impedindo a sua extração quantitativa.

Para isso foram tomadas alíquotas de 25 microlitros de cada uma das fases resultantes das extrações realizadas no item II.6.5.1, na presença de cada um dos elementos interferentes, para determinação do urânio pelo método de análise por ativação com nêutrons epitérmicos.

CAP. II

A Tabela II.12 apresenta os valores de fator de recuperação do urânio em função do pH na presença de DTPA e de cada um dos elementos Sm, Fe, Th, Ag, Zn, Ta e W.

As curvas de fator de recuperação do urânio em função do pH obtidas na presença de diferentes elementos mostraram-se coincidentes, indicando que o urânio apresenta o mesmo comportamento de extração em todos os casos.

Observa-se na Tabela II.12 que os fatores de recuperação do urânio na presença de samário para soluções de pH maior que 2,4 foram superiores a 1. Isto se deve a interferência do samário na determinação do urânio. O samário também se ativa com nêutrons epitérmicos formando o ^{153}Sm , que apresenta um fotopico em 106 keV e interfere no fotopico de 74,5 keV do ^{239}U , quando as amostras são contadas no detector de NaI(Tl).

TABELA II.12 - Fator de Recuperação do Urânio em Função do pH, Obtidos na Presença dos Elementos Interferentes e de uma Solução de Minério Padrão

1 (*)		2		3		4		5		6		7	
pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R
1,80	0,83	1,05	0,11	1,25	0,15	1,35	0,26	1,25	0,20	1,25	0,17	1,40	0,29
2,10	0,93	1,50	0,40	1,45	0,26	1,55	0,40	1,45	0,40	1,50	0,39	1,55	0,39
2,40	1,03	1,95	0,74	1,90	0,63	1,85	0,68	1,90	0,72	1,90	0,73	2,10	0,85
2,80	1,08	2,50	0,91	2,30	0,83	2,35	0,89	2,35	0,88	2,40	0,90	2,45	0,93
3,65	1,04	3,25	0,97	2,90	0,94	3,00	0,96	2,75	0,94	2,90	0,95	2,95	0,96
4,70	1,01	4,10	0,98	3,40	0,97	3,95	0,98	3,90	0,98	4,00	0,99	4,10	0,99
5,65	1,11	4,80	0,99	3,95	0,98	4,90	0,98	4,70	0,99	5,20	1,00	5,00	0,99
6,50	1,10	5,40	1,01	4,95	0,98	6,10	0,99	5,90	0,98	6,10	0,98	6,10	1,00
				6,20	0,98								

Condições Experimentais: [Tetraciclina] = 0,010M ; [DTPA] = 0,010M ; [NaClO₄] = 0,10M

Tempo de Agitação = 30 minutos

Temperatura = 25°C

(*) Extração de Urânio na Presença de: 1 - Sm; 2 - Fe; 3 - Th; 4 - Ag; 5 - Zn ; 6 - Ta ;

7 - W

CAPÍTULO III

APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Para verificar a possibilidade de aplicar a tetraciclina na separação de elementos interferentes na análise por ativação do urânio, foram feitas análises das seguintes rochas: pechblenda S-7 da AIEA, monazita e uma rocha denominada de "goianita" proveniente do Estado de Goiás.

III.1. PROCEDIMENTO ADOTADO NAS ANÁLISES

Baseado nos resultados de extração anteriores, foi proposto o seguinte procedimento experimental para a separação de interferentes na determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e da concentração de urânio presente em amostras de urânio.

Dissolveram-se cerca de 20 a 200 miligramas de minério em pó, dependendo do seu teor em urânio, com cerca de 10 mililitros de HNO_3 concentrado e 10 mililitros de HF 48% , adicionados em pequenos volumes, e algumas gotas de H_2SO_4 concentrado, a quente. Após a dissolução eliminou-se o excesso dos ácidos por evaporação da solução até a secura. O resíduo foi retomado em água destilada, e quando a solução não se apresenta va límpida foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 42.

O filtrado foi concentrado por evaporação, e para preparação da fase aquosa adicionaram-se soluções de NaClO_4 e de DTPA, e completou-se o volume a 10 mililitros com água destilada pré-equilibrada com álcool benzílico. As concentrações

CAP. III

de NaClO_4 e DTPA nessa solução foram, respectivamente, de 0,10M e 0,010M.

Esta solução e 10 mililitros de uma solução 0,010M de tetraciclina foram transferidos para um funil de separação, acertou-se o pH da fase aquosa para 3,5 usando soluções diluídas de NaOH e HClO_4 . O funil foi agitado por 30 minutos e as fases separadas por decantação seguida de centrifugação por 5 minutos.

A fase aquosa foi desprezada e cerca de 5 mililitros da fase orgânica resultante desta extração foram contactados com um volume igual de uma solução contendo NaClO_4 0,10M e DTPA 0,010M. O pH desta nova fase aquosa foi ajustado para 3,5, as fases foram agitadas novamente por 30 minutos e separadas por decantação seguida de centrifugação.

Foram pipetados 50 microlitros da fase orgânica sobre pedaços de papel de filtro Whatman nº 41 e o solvente foi evaporado usando-se uma lâmpada de raios infravermelhos.

As amostras assim preparadas foram colocadas em invólucros de alumínio e irradiadas por 8 horas no reator IEA-R1 em um fluxo de nêutrons correspondente a $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, juntamente com um padrão de urânio natural. As atividades desse padrão de urânio foram utilizadas nos cálculos do teor de urânio e da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

III.2. CONTAGENS

Decorridas cerca de 15 horas de resfriamento,

CAP. III

as amostras e os padrões foram transferidos para novos invólucros de papel alumínio e fixados sobre recipientes de aço inoxidável apropriados para contagem.

As contagens foram feitas em um detector de Ge (Li) ligado a um multianalisador de 4096 canais, após um tempo de resfriamento que variou de 15 a 24 horas, de modo que os pares geneticamente relacionados, ^{132}Te - ^{132}I , ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{97}Zr - ^{97}Nb , já se encontravam em equilíbrio radioativo.

A análise do espectro foi feita usando a rotina "GAMMA 2" do Programa GELIGAM, modelo 6523 FP, versão de 30/01/78 do Sistema Ortec 42. Esse programa fornece a energia do fotopico e a área sob o pico, subtraída a contagem de fundo ("background").

III.3. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO E DA RAZÃO ISOTÓPICA

$$\underline{\underline{^{235}\text{U}/^{238}\text{U}}}$$

Para esses cálculos foram utilizadas as contagens obtidas, pelo programa de análise já mencionado, para os picos de 106 keV e 278 keV do ^{239}Np , 140 keV do ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, 668 keV do ^{132}I , 293 keV do ^{143}Ce , 530 keV do ^{133}I , 658 e 744 keV do ^{97}Nb .

Para o cálculo do teor de urânio, a massa desse elemento foi determinada por comparação da atividade do radioisótopo (^{239}Np ou produto de fissão) na amostra e no padrão irradiado nas mesmas condições.

CAP. III

Portanto a massa de urânio na amostra m_a pôde ser determinada por meio da relação:

$$m_a = \frac{A_a}{A_p} m_p \quad (\text{III.1})$$

onde A_a e A_p são, respectivamente, as atividades da amostra e padrão, para o mesmo tempo de resfriamento, e m_p é a massa de urânio no padrão.

Para o cálculo da razão isotópica a relação entre as atividades de dois picos, um correspondente a um produto de fissão do ^{235}U e o outro correspondente a um dos picos do ^{239}Np foi considerada proporcional a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra analisada. A contribuição devido à fissão do ^{238}U com nêutros rápidos pôde ser desprezada, pois utilizou-se um fluxo de nêutrons termalizados.

Considerando-se apenas um pico de produto de fissão e um de ^{239}Np , têm-se as seguintes relações de atividade para amostra (R_a) e padrão (R_p):

$$R_a = (A_1/A_2)_a = k (f_5/f_8)_a \quad (\text{III.2})$$

$$R_p = (A_1/A_2)_p = k (f_5/f_8)_p \quad (\text{III.3})$$

onde A_1 e A_2 são as atividades correspondentes ao produto de fissão e ao ^{239}Np , respectivamente, e f_5/f_8 é a razão entre os isótopos ^{235}U e ^{238}U .

Dividindo-se a equação III.2 pela III.3, têm-

-se:

CAP. III

$$\frac{R_a}{R_p} = \frac{(A_1/A_2)_a}{(A_1/A_2)_p} = \frac{(f_5/f_8)_a}{(f_5/f_8)_p} \quad (\text{III.4})$$

pode-se escrever então:

$$(f_5/f_8)_a = \frac{(A_1/A_2)_a}{(A_1/A_2)_p} (f_5/f_8)_p \quad (\text{III.5})$$

A relação III.5 foi utilizada para o cálculo das razões isotópicas apresentadas no item III.9. O valor da razão isotópica do padrão de urânio natural $(f_5/f_8)_p$ foi considerado igual a $7,525 \times 10^{-3}$, calculado usando os valores de porcentagem de ^{235}U e ^{238}U , respectivamente, iguais a 0,720% e 99,275%⁽¹⁸⁾.

III.4. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Para determinação de parâmetros estatísticos e aplicação de testes na análise dos resultados obtidos, seguiram-se os conceitos do texto de Nalimov⁽³³⁾.

DESVIO PADRÃO

O desvio padrão, s , foi calculado por meio da fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{III.6})$$

onde \bar{x} = média das determinações

n = número de determinações

O desvio padrão dá a idéia da reprodutibilidade dos resultados.

CAP. III

DESVIO PADRÃO DA MÉDIA

O desvio padrão da média, $s_{\bar{x}}$, foi calculado por:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{III.7})$$

DESVIO PADRÃO RELATIVO

O desvio padrão relativo, E_{rel} , foi calculado pela expressão:

$$E_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{III.8})$$

ERRO MÉDIO PERCENTUAL

O erro médio percentual, E_p , foi calculado por:

$$E_p = \frac{[\bar{x} - \mu]}{\mu} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

onde μ é o valor verdadeiro da grandeza.

O erro médio percentual indica a exatidão do método.

LIMITES DE CONFIANÇA

Os limites de confiança são limites em torno da estimativa da média, obtida experimentalmente, com um determinado grau de probabilidade. Os limites de confiança foram calculados por:

$$\text{limites de confiança} = \bar{x} \pm t s_{\bar{x}} \quad (\text{III.10})$$

CAP. III

onde t é o valor tabelado para $n - 1$ graus de liberdade e o nível de confiança desejado.

III.5. TESTES DE r_{\min} E r_{\max}

Estes testes permitem verificar a hipótese de homogeneidade de uma série de resultados, calculando-se:

$$r_{\max} = \frac{[x_{\max} - \bar{x}]}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (\text{III.11})$$

$$r_{\min} = \frac{[x_{\min} - \bar{x}]}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (\text{III.12})$$

onde x_{\max} e x_{\min} são, respectivamente, os valores máximo e mínimo de uma série de resultados.

Quando os valores de r_{\max} e r_{\min} calculados foram menores que o valor tabelado para um nível de significância p e $n - 2$ graus de liberdade, aceitou-se o conjunto de medidas como homogêneo. Quando ocorreu o contrário, os resultados correspondentes foram desprezados e feitos os cálculos de \bar{x} e s com o novo conjunto de dados.

III.6. TESTE DA HIPÓTESE DE IGUALDADE ENTRE μ E \bar{x}

A concordância dos dados obtidos com o valor real da grandeza pôde ser estimada por meio do teste t . Calculou-se o valor de t aplicando a expressão:

CAP. III

$$t = \frac{\mu - \bar{x}}{s_{\bar{x}}} \quad (\text{III.13})$$

Quando o valor obtido para t foi menor que o tabelado para $n - 1$ graus de liberdade e para o nível de confiança escolhido, concluiu-se que a média obtida pode ser considerada igual ao valor μ tomado como real.

III.7. TESTE ESTATÍSTICO DE AVALIAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO

De acordo com o critério de McFarren e colaboradores⁽³¹⁾, modificado depois por Eckshlager⁽¹²⁾, sobre precisão e exatidão de métodos analíticos, adotou-se calcular o erro total de um grupo de resultados pela fórmula:

$$\text{Erro total} = 100 \times \frac{dA + 2s}{\mu} \quad (\text{III.14})$$

onde dA é o erro médio absoluto (diferença entre o valor "verdadeiro" e o valor encontrado pela análise), estatisticamente diferente de zero, s é o desvio padrão e μ é o valor "verdadeiro".

De acordo com esse critério os métodos analíticos que apresentarem um erro total inferior a 25% podem ser considerados excelentes, entre 25 e 50% aceitáveis e superiores a 50% inaceitáveis.

III.8. RESULTADOS DAS ANÁLISES

Após a obtenção de uma série de resultados fo

CAP. III

ram aplicados os testes de r_{\max} e r_{\min} para rejeição de resultados anômalos. Para a aplicação desse teste foram escolhidos os resultados obtidos por meio do fotopico de 278 keV do ^{239}Np que estão menos sujeitos ao problema de interferência.

III.8.1. Análise de Pechblenda (AIEA S-7)

Para essas análises foram tomadas cerca de 30 miligramas de minério e processados como descrito em III.1.

A Tabela III.1 mostra as concentrações de urânio (em % U_3O_8) encontradas para seis análises de pechblenda. Na primeira coluna são apresentadas as energias dos fotopicos de ^{239}Np e dos produtos de fissão utilizados no cálculo da concentração de urânio.

Nesse caso, o fotopico de 368 keV do ^{132}I não foi utilizado para os cálculos porque, devido a sua baixa intensidade, esse pico não apareceu em todas as contagens, e quando apareceu a incerteza na contagem foi superior a 10%.

Foram calculados os desvios padrões relativos e os erros médios percentuais das análises, utilizando as equações definidas no item III.4.

Comparando os resultados obtidos na Tabela III.1 com o valor apresentado no Certificado da AIEA (Tabela III.2), pôde se analisar a exatidão dos resultados obtidos.

TABELA III.1 - Porcentagem de U_3O_8 Obtidas em Análises de Pechblenda S-7 da Agência Internacional de Energia Atômica, Após Separação Química com Tetraciclina.

Fotopicos Utilizados no Cálculo (keV)	U_3O_8 , %							Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Percentual (%)	Limite de Confiança
	1	2	3	4	5	6	Média				
106, ^{239}Np	0,502	0,510	0,514	0,515	0,526	0,510	0,513	$7,91 \times 10^{-3}$	1,5	2,7	$0,513 \pm 0,008$
278, ^{239}Np	0,515	0,513	0,510	0,503	0,520	0,511	0,512	$5,66 \times 10^{-3}$	1,1	2,8	$0,512 \pm 0,006$
140, ^{99}Mo	0,497	0,507	0,519	0,503	0,531	0,535	0,515	0,0155	3,0	2,3	$0,515 \pm 0,016$
293, ^{143}Ce	0,520	0,542	0,529	0,496	0,476	0,510	0,512	0,0237	4,6	2,8	$0,512 \pm 0,025$
530, ^{133}I	0,525	0,521	0,541	0,517	0,522	0,478	0,517	0,0210	4,1	1,9	$0,517 \pm 0,022$
658, ^{97}Nb	0,531	0,531	0,510	0,487	0,472	0,438	0,494	0,0366	7,4	6,3	$0,494 \pm 0,038$
744, ^{97}Nb	0,513	0,511	0,539	0,487	0,496	0,450	0,499	0,0300	6,0	5,3	$0,499 \pm 0,031$

O limite de confiança foi calculado num nível de confiança de 0,95; o erro relativo foi calculado considerando como verdadeiro o valor 0,527% apresentado pela AIEA (20).

TABELA III.2 - Resultados da Análise da Amostra S-7 (Pechblenda) Apresentados no Certificado da Agência Internacional de Energia Atômica⁽²⁰⁾

Método	U ₃ O ₈ , % (1)	Limite de Confiança (2)
Análise Espectrofotométrica com Arsenazo I	0,527	± 0,010
Análise Espectrofotométrica com Dibenzoilmetano	0,527	± 0,007
Fluorescência de Raios X	0,526	± 0,004
Radiometria Beta (3)	0,475	± 0,007

(1) Média de 56 Determinações Independentes

(2) $t_{0,005} \frac{s}{\sqrt{n}}$

(3) Resultado não Incluído no Cálculo da Porcentagem Média de U₃O₈. Segundo o Certificado , a porcentagem de U₃O₈ na Amostra S-7 (Pechblenda) é de 0,527%.

CAP. III

O método proposto, conforme visto em II.6.5.3 (Tabela II.11), não permite a eliminação total da interferência do molibdênio. Entretanto, comparando-se os resultados obtidos usando-se o fotopico de 140 keV com os obtidos pelos demais fotopicos, pode-se considerar que não houve interferência do molibdênio presente na matriz, uma vez que a quantidade deste elemento na matriz é muito pequena, inferior a 0,01%⁽²⁰⁾.

Quanto ao ^{187}W , que também poderia interferir na medida do ^{97}Nb pelo pico de 743 keV, não foi detectado no espectro das amostras analisadas.

III.8.2. Análise de Monazita

Para as análises de monazita foram tomadas massas da ordem de 25 miligramas.

A Tabela III.3 mostra os valores de concentração de urânio obtidos na análise de monazita, bem como os parâmetros estatísticos calculados.

No caso da monazita não foi feito o estudo da exatidão por não se dispor de valor que possa ser tomado como "verdadeiro".

Observa-se que os desvios padrões relativos obtidos, quando se utiliza os diferentes fotopicos, foram inferiores a 10% e neste caso também, usando-se as contagens do pico de 140 keV do ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ obteve-se um resultado bastante concordante com os obtidos pelos demais fotopicos.

TABELA III.3 - Resultados da Análise de Urânio em Monazita, Após Separação Química com Tetraciclina.

Fotopicos Utilizados no Cálculo (keV)	U ₃ O ₈ , %						Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)	Limite de Confiança
	1	2	3	4	5	Média			
106, ²³⁹ Np	0,956	0,972	0,944	0,985	0,953	0,962	0,0164	1,7	0,962 ± 0,020
278, ²³⁹ Np	0,939	0,965	0,929	0,957	0,932	0,944	0,0158	1,7	0,944 ± 0,020
140, ⁹⁹ Md	0,925	0,964	0,925	0,915	0,983	0,942	0,0294	3,1	0,942 ± 0,036
668, ¹³² I	0,856	0,798	0,945	0,903	0,880	0,876	0,0547	6,2	0,876 ± 0,068
293, ¹⁴³ Ce	0,959	1,185	0,921	1,056	1,060	1,036	0,103	9,9	1,036 ± 0,128
530, ¹³³ I	0,868	1,053	0,933	0,993	0,894	0,948	0,0752	7,9	0,948 ± 0,093
658, ⁹⁷ Nb	0,974	0,995	0,928	1,042	0,959	0,980	0,0426	4,4	0,980 ± 0,053
744, ⁹⁷ Nb	0,896	1,020	0,912	1,072	0,908	0,962	0,0794	8,2	0,962 ± 0,098

O limite de confiança foi calculado num nível de confiança de 0,95.

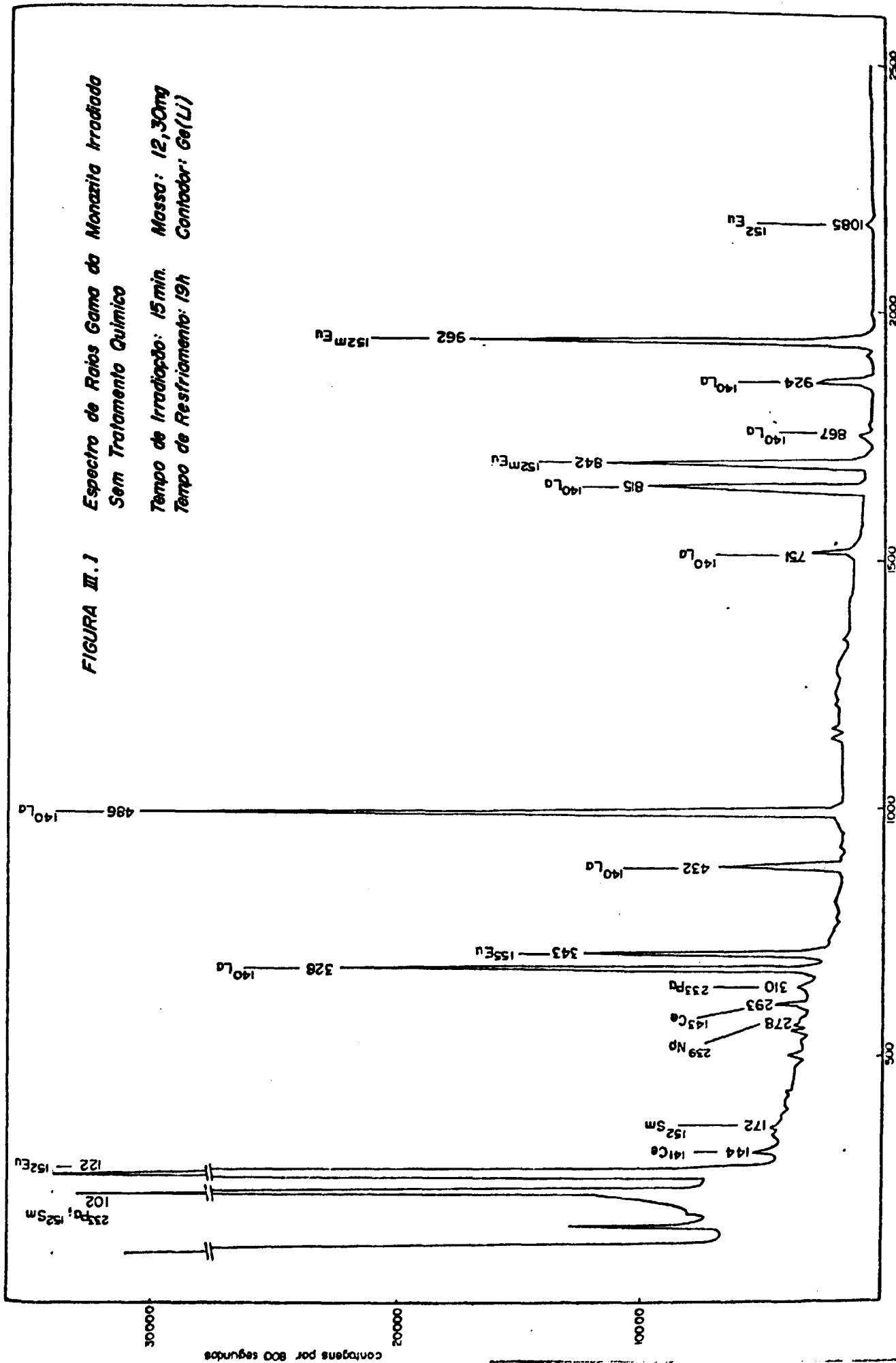
CAP. III

Para verificar a eficiência do método de separação desenvolvido, bem como verificar a possibilidade de análise deste minério sem separação química, foram analisadas amostras de monazita com e sem processamento químico.

Para a análise por ativação do minério sem processamento químico, 12 miligramas de monazita foram irradiados por apenas 15 minutos em um fluxo de nêutrons correspondente a $4,36 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e o tempo de resfriamento para a contagem foi de 19 horas. Estas condições foram escolhidas previamente, uma vez que irradiações mais longas e tempos de resfriamento menores não permitiram a contagem da amostra, por saturação do detector. No caso da amostra irradiada após processamento químico, o tempo de irradiação foi de 8 horas num fluxo de nêutrons correspondente a $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e o tempo de resfriamento foi de 15 horas.

Nas Figuras III.1 e III.2 são apresentados os espectros de raios gama de amostras de monazita irradiadas sem e com separação química, respectivamente.

Pode se observar na Figura III.1 que os picos de ^{140}La , ^{152}Eu , $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{143}Ce e ^{233}Pa encobrem os picos de ^{239}Np e dos produtos de fissão, sendo necessária uma separação química de La, Eu, Ce e Th. Já na Figura III.2 os picos de ^{239}Np e dos produtos de fissão aparecem bem definidos.



INSTITUTO DE FÍSICA - UNICAMP

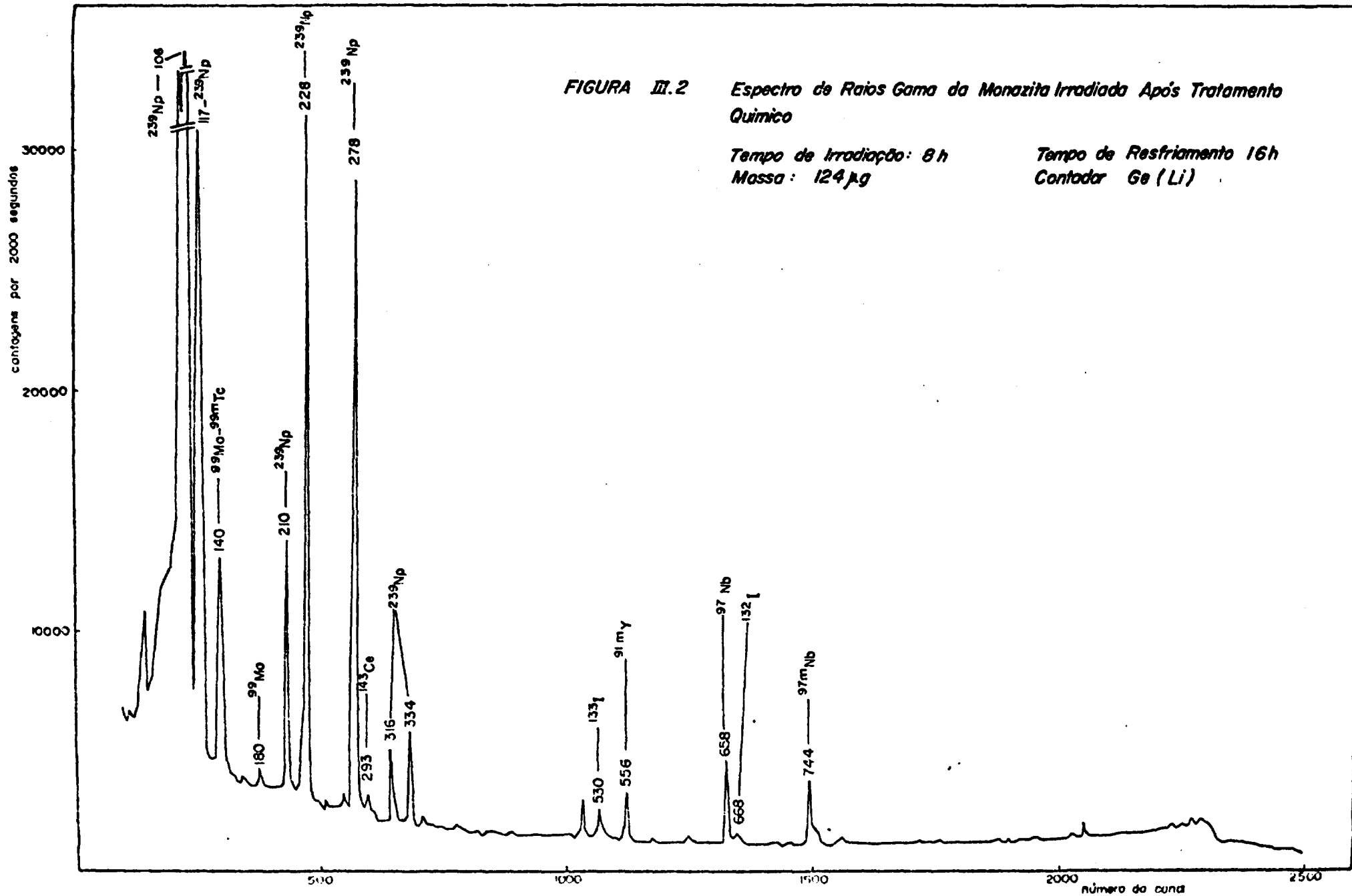


FIGURA III.2 Espectro de Raios Gama da Monazita Irradiada Após Tratamento Químico

Tempo de Irradiação: 8 h
 Massa: 124 µg

Tempo de Resfriamento 16h
 Contador Ge (Li)

CAP. IIIIII.8.3. Análise de Goianita

Para as análises de goianita foram processadas massas da ordem de 220 miligramas de minério. Neste caso foi necessário tomar uma massa maior de minério, devido ao seu baixo teor em urânio e a dissolução foi mais lenta, necessitando de um volume maior de ácidos.

A Tabela III.4 apresenta valores de concentração de urânio obtidos nas análises de goianita.

Somente os resultados obtidos por meio dos picos de 293 e 658 keV apresentaram um desvio padrão relativo superior a 10%. Isto pode ser devido à incerteza nas contagens obtidas para estes picos, que foi da ordem de 7%, enquanto para os demais foi inferior a 5%.

III.9. DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA

Determinaram-se as razões isotópicas nas rochas analisadas, utilizando a expressão III.5.

As Tabelas III.5, III.6 e III.7 mostram os valores de razão isotópica obtidos nas análises de pechblenda, monazita e goianita, respectivamente.

Na primeira e na segunda colunas destas Tabelas são apresentados, respectivamente, os picos do ^{239}Np e dos produtos de fissão utilizados no cálculo da razão isotópica. Nas

TABELA III.4 - Resultados das Análises de Urânio em Amostras de "Goianita", Após Separação Química com Tetraciclina.

Fotopicos Utilizados no Cálculo (keV)	U ₃ O ₈ , %					Desvio Padrão (10 ³)	Desvio Padrão Relativo (%)	Limite de Confiança
	1	2	3	4	Média			
106, ²³⁹ Np	0,0357	0,0317	0,0322	0,0293	0,0322	2,64	8,2	0,0322 ± 0,0042
278, ²³⁹ Np	0,0316	0,0307	0,0304	0,0299	0,0306	0,71	2,4	0,0306 ± 0,0011
140, ⁹⁹ Mo	0,0341	0,0321	0,0318	0,0291	0,0318	2,04	6,4	0,0318 ± 0,0032
293, ¹⁴³ Ce	0,0434	0,0294	0,0399	0,0335	0,0366	6,29	17,2	0,0366 ± 0,0100
530, ¹³³ I	0,0300	0,0331	0,0301	0,0282	0,0304	2,03	6,7	0,0304 ± 0,0032
658, ⁹⁷ Nb	0,0354	0,0339	0,0308	0,0263	0,0316	4,02	12,7	0,0316 ± 0,0064
744, ⁹⁷ Nb	0,0384	0,0313	0,0355	0,0311	0,0341	3,52	10,3	0,0341 ± 0,0056

CAP. III

O limite de confiança foi calculado num nível de confiança de 0,95.

TABELA III.5 - Valores de Razão Isotópica Obtidos nas Análises de Pechblenda.

	Fotopicos dos Produtos de Fissão	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($\times 10^3$)							Desvio Padrão (10^3)	Desvio Padrão Relativo (%)
		1	2	3	4	5	6	Média		
Pico de 106 keV do ^{239}Np relativamente a	140, ^{99}Mo	7,18	7,22	7,32	7,09	7,32	7,60	7,29	0,176	2,4
	293, ^{143}Ce	7,65	7,72	7,45	6,99	6,57	7,25	7,27	0,435	6,0
	530, ^{133}I	7,52	7,42	7,62	7,28	7,20	6,80	7,31	0,292	4,0
	658, ^{97}Nb	7,67	7,56	7,19	6,83	6,51	6,23	7,00	0,576	8,2
	744, ^{97}Nb	7,41	7,27	7,61	6,86	8,02	6,40	7,26	0,570	7,8
Pico de 278 keV do ^{239}Np relativamente a	140, ^{99}Mo	6,99	7,17	7,39	7,26	7,40	7,59	7,30	0,208	2,8
	293, ^{143}Ce	7,46	7,66	7,52	7,16	6,63	7,23	7,28	0,367	5,0
	530, ^{133}I	7,34	7,36	7,69	7,46	7,27	6,78	7,32	0,301	4,1
	658, ^{97}Nb	7,48	7,50	6,42	7,00	6,58	6,22	7,01	0,516	7,4
	744, ^{97}Nb	7,22	7,22	7,68	7,03	6,92	6,39	7,08	0,425	6,0

CAP. III

TABELA III.6 - Valores de Razão Isotópica Obtidos nas Análises de Monazita.

	Fotopicos dos Produtos de Fissão	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($\times 10^3$)						Desvio Padrão ($\times 10^3$)	Desvio Padrão Relativo (%)
		1	2	3	4	5	Média		
Pico de 106 keV do ^{239}Np relativamente a	140, ^{99}Mo	7,02	7,19	7,10	6,73	7,29	7,07	0,213	3,0
	293, ^{143}Ce	7,27	6,61	7,07	7,77	8,07	7,36	0,576	7,8
	530, ^{133}I	6,58	7,86	7,17	7,31	6,80	7,14	0,494	6,9
	658, ^{97}Nb	7,39	7,42	7,12	7,67	7,29	7,38	0,201	2,7
	744, ^{97}Nb	6,80	7,61	7,21	7,89	6,91	7,28	0,462	6,3
Pico de 278 keV do ^{239}Np relativamente a	140, ^{99}Mo	7,15	7,24	7,22	6,94	7,45	7,20	0,183	2,6
	293, ^{143}Ce	7,41	6,65	7,19	8,00	8,25	7,50	0,640	8,5
	530, ^{133}I	6,71	7,92	7,29	7,53	6,96	7,28	0,474	6,5
	658, ^{97}Nb	7,53	7,48	7,24	7,90	7,46	7,52	0,239	3,2
	744, ^{97}Nb	6,93	7,66	7,13	8,13	7,07	7,38	0,500	6,8

TABELA III.7 - Valores de Razão Isotópica Obtidos nas Análises de "Goianita".

	Fotopicos dos Produtos de Fissão	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \cdot (10^3)$					Desvio Padrão ($\times 10^3$)	Desvio Padrão Relativo (%)
		1	2	3	4	Média		
Pico de 106 keV do ^{239}Np relativamente a	$^{140}_{99}\text{Mo}$	6,93	7,35	7,16	7,21	7,03	0,432	6,2
	$^{293}_{143}\text{Ce}$	8,82	6,72	8,98	8,29	8,20	1,031	12,6
	$^{530}_{133}\text{I}$	6,10	7,57	6,77	6,98	6,86	0,607	8,8
	$^{658}_{97}\text{Nb}$	7,19	7,75	6,94	6,51	7,10	0,518	7,3
	$^{744}_{97}\text{Nb}$	7,80	7,17	7,99	7,71	7,67	0,352	4,6
Pico de 278 keV do ^{239}Np relativamente a	$^{140}_{99}\text{Mo}$	7,81	7,59	7,59	7,07	7,52	0,314	4,2
	$^{293}_{143}\text{Ce}$	9,95	6,94	9,51	8,13	8,63	1,369	15,9
	$^{530}_{133}\text{I}$	6,88	7,82	7,17	6,85	7,18	0,450	6,3
	$^{658}_{97}\text{Nb}$	8,11	8,00	7,36	6,38	7,46	0,794	10,6
	$^{744}_{97}\text{Nb}$	8,79	7,40	8,47	7,56	8,06	0,680	8,4

CAP. III

demais colunas são apresentados os resultados obtidos para a razão, a média e os desvios padrões.

Foi feita a comparação dos resultados obtidos nessas Tabelas com o valor da razão isotópica do urânio natural.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a tetraciclina pode ser utilizada na eliminação de elementos interferentes frequentemente encontrados na análise por ativação do urânio.

Inicialmente, por meio da ativação de um padrão de urânio natural por oito horas em um fluxo de nêutrons correspondente a $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, verificou-se a formação de vários produtos de fissão (^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{132}Te - ^{132}I , ^{143}Ce , ^{133}I , ^{97}Zr - ^{97}Nb e ^{91}Sr - $^{91\text{m}}\text{Y}$) e do ^{239}Np , com suas atividades suficientes para a determinação da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e da concentração do urânio.

Na análise do papel de filtro, utilizado como suporte de fixação na irradiação de amostras de urânio, foram detectados somente os radioisótopos ^{82}Br e ^{24}Na , indicando a ausência de urânio nesses papéis de filtro. Verificou-se que a atividade do pico de 554,3 keV do ^{82}Br interfere na medida do pico de 555,8 keV do $^{91\text{m}}\text{Y}$, de maneira que a atividade deste produto de fissão não foi utilizada no presente trabalho. Além disso verificou-se que a atividade devido ao ^{24}Na , resultante da ativação do sódio do papel, não foi suficiente para mascarar os picos do ^{239}Np e dos produtos de fissão, como mostra o espectro da Figura II.1.

Na determinação da razão isotópica, além dos pi

CAP. IV

cos de 106 e 278 keV, vários pesquisadores utilizam o pico de 228 keV do ^{239}Np , porém na análise dos espectros de raios gama do padrão de urânio verificou-se que este pico sofre a interferência do pico de 229 keV do ^{132}Te , de maneira que foi descartada a possibilidade de uso deste pico para as determinações.

Mantel e colaboradores^(27,28), além da interferência entre os picos de ^{132}Te e ^{239}Np , verificaram a interferência entre os picos de 658 keV do ^{97}Nb e do 668 keV do ^{132}I , dependendo da composição isotópica do urânio na amostra.

Neste trabalho foram analisadas amostras com a composição isotópica do urânio natural e o pico de 658 keV, do ^{97}Nb , apresentou-se bastante nítido, livre de interferência. Mas as determinações pelo pico de 668 keV do ^{132}I não puderam ser realizadas em algumas análises (goianita e pechblenda), por esse pico não aparecer nos espectros de raios gama ou por se apresentar com uma taxa de contagem muito baixa.

Quanto às contagens de radioisótopos de iodo produzidos na fissão do urânio, convém lembrar que alguns pesquisadores como Gladney e colaboradores⁽¹⁵⁾ não utilizaram as contagens do iodo, no caso ^{131}I , na determinação da razão isotópica do urânio em amostras de água, afirmando que ocorre perda do iodo durante a irradiação.

O estudo do comportamento de extração de cada um dos elementos U, Sm, Fe, Th, Zn, W, Ag, Mo, Ta e Na com solução de tetraciclina em álcool benzílico, em função da variação de pH, mostrou que além do urânio, os interferentes

CAP. IV

Sm, Fe, Zn, Th, Mo e W são extraídos para a fase orgânica.

Os valores das porcentagens de extração mostram que o urânio pode ser completamente extraído para a fase orgânica em uma faixa de pH relativamente ampla de 2,8 a 6,5 (Figura II.2 e Tabela II.4). A partir de pH 6,5 verifica-se que a extração do urânio diminui com o aumento de pH, e nesse caso, deve-se considerar a possibilidade de hidrólise do urânio. Para os elementos molibdênio e tungstênio a extração foi parcial, isto é, para o tungstênio obteve-se uma extração de cerca de 20% e para o molibdênio de 75 a 85% no intervalo de pH de 1,5 a 4,5. A extração do sódio foi desprezível, e houve perda dos elementos tântalo e prata durante a extração. A perda do tântalo pode ser devido a formação de radiocolóides⁽⁵⁰⁾, que ficam adsorvidos nas paredes dos recipientes de vidro. A perda da prata se deve à facilidade com que este elemento sofre redução a Ag^0 , permanecendo na interface do sistema de extração.

Masters⁽²⁹⁾ também estudou a extração de vários elementos, usando a tetraciclina como agente extrator, e obteve uma extração de cerca de 95% para os elementos ferro, molibdênio e tungstênio em soluções de pH maior que 2,5, e não verificou a extração de zinco em soluções de pH menor que 10.

Ao contrário do que foi observado por Masters, no presente trabalho, verificou-se uma completa extração do zinco para soluções de pH maior que 5,5. Esta discordância entre os resultados de extração se deve à diferença nas condi

CAP. IV

ções experimentais empregadas. No trabalho de Masters o tempo de agitação foi de apenas um minuto, a concentração da solução de tetraciclina foi de $4,5 \times 10^{-3}M$ e não foi utilizado nenhum agente salino.

Quanto à extração de tântalo, Saiki e colaboradores⁽⁴⁴⁾ e também Masters⁽²⁹⁾ não observaram a extração desse elemento. No presente trabalho obteve-se uma baixa recuperação do tântalo para a fase orgânica, quando a extração foi feita na ausência de solução de minério, como mostra a Tabela II.5.

Na Figura II.3 estão as curvas de extração dos elementos Fe, Th, Ta, Mo, Sm, Zn e W obtidas na presença da matriz de minério.

Comparando-se as curvas obtidas na ausência e na presença da solução de minério, Figuras II.2 e II.3, pôde-se concluir que a matriz constituída pelo minério influi no comportamento de extração dos elementos. Com a adição da solução de minério as curvas dos elementos Sm, Fe, Zn e Th foram ligeiramente deslocadas no sentido de valores de pH maiores. As alterações mais pronunciadas foram observadas para o molibdênio e tungstênio. Esse comportamento anômalo pode ser devido a uma mudança em suas formas químicas, uma vez que esses elementos no estado de oxidação + 6, tendem a hidrolisar formando políácidos de difícil tratamento quantitativo na extração⁽⁴⁷⁾.

Analisando-se as curvas de extração apresentadas nas Figuras II.2 e II.3 e os resultados dos fatores de recuperação das Tabelas II.5 e II.7, pôde-se concluir que esco

CAP. IV

lhendo uma faixa de pH entre 2,5 e 3,0, somente os elementos Na, Ag e Zn podem ser separados do urânio. A possibilidade de eliminar outros elementos interferentes importantes, tais como lantanídeos, tório, ferro, molibdênio e tungstênio, por meio de uma única operação de extração, usando solução de tetraciclina em álcool benzílico, é muito remota uma vez que esses elementos apresentam curvas de extração bastante próximas à do urânio.

Para eliminar os demais interferentes resolveu-se lançar mão de agentes complexantes, que mascarassem as reações destes interferentes com a tetraciclina mas não a do urânio.

Conforme os resultados da Figura II.4, efetuando a extração na presença do agente mascarante DTPA foi possível isolar o urânio dos elementos Sm, Th, Fe e Zn. Porém para os interferentes Ta, Mo e W, o DTPA não foi eficiente.

Executando a extração em pH próximo de 3,5, na presença da mistura de agentes mascarantes DTPA e NaF foi verificado que apenas 6% de Ta acompanham o urânio, indicando que o íon fluoreto mascarou a reação de tântalo com a tetraciclina. Para o tungstênio, verificou-se um aumento na recuperação, de 10% para 26%, quando se utiliza esta mistura de agentes mascarantes, conforme mostram os resultados apresentados na Tabela II.10.

Pode-se observar, também na Tabela II.10, que a água oxigenada usada com o objetivo de mascarar o tungstênio não foi eficiente.

CAP. IV

De acordo com os resultados da Tabela II.11, verificou-se que a lavagem da fase orgânica, obtida após uma operação de extração do urânio na presença de DTPA, favorece a separação de urânio dos interferentes. Com uma operação de lavagem obteve-se uma recuperação de 97% para o urânio, 32% para o molibdênio, 11% para o tungstênio, 5% para o tântalo e os demais interferentes não foram extraídos para a fase orgânica.

Neste trabalho, adotou-se apenas uma operação de lavagem da fase orgânica, mas dependendo da extensão da interferência causada pelos elementos Ta, Mo e W poderão ser efetuadas mais operações de lavagem, desde que seja determinado o rendimento de recuperação do urânio.

Quanto à escolha do pH para a separação de urânio dos interferentes usando agente mascarante, os resultados da Figura II.4 e da Tabela II.9 indicam que esta separação poderia ser feita no intervalo de pH entre 3,0 e 6,0, onde se tem praticamente 100% de extração para o urânio e uma baixa porcentagem de extração ou recuperação dos elementos interferentes para a fase orgânica. Conforme os resultados da Tabela II.9, em pH próximo de 6,0 há uma baixa recuperação de tântalo, e além disso as curvas da Figura II.4 mostram que há uma diminuição na extração do molibdênio e do tungstênio neste pH. Entretanto em soluções de pH elevado (pH = 6,0) há uma maior possibilidade de ocorrência de hidrólise de elementos da amostra, o que poderia dificultar a extração completa e reproduzível do urânio. Por este motivo, no presente trabalho, escolheu-se pH 3,5 para a separação.

CAP. IV

No Capítulo III são apresentados os resultados das análises de urânio e da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtidos em três amostras de minério: padrão S-7 (pechblenda) da AIEA, monazita e goianita.

O método de separação desenvolvido no presente trabalho foi satisfatoriamente aplicado na análise desses minérios, não tendo sido encontrados problemas no processamento das amostras.

Observando os resultados das análises de pechblenda, monazita e goianita apresentados, respectivamente, nas Tabelas III.1, III.3 e III.4, pôde-se concluir que, de um modo geral, há uma boa concordância entre os resultados obtidos utilizando as atividades correspondentes aos fotopicos dos diferentes radioisótopos.

Conforme visto em II.6.5.3. (Tabela II.11) o método de separação proposto não permite separar completamente o molibdênio e o tungstênio do urânio. Entretanto comparando-se os resultados das análises obtidos utilizando a atividade do pico de 140 keV do ^{99}Mo com aqueles calculados por meio dos demais picos, pôde-se considerar que não houve interferência do molibdênio. Portanto a concentração de molibdênio nas amostras analisadas deve ser muito baixa.

Os picos de ^{187}W também não apareceram nos espectros de todas as amostras, indicando que o pico de 743 keV do ^{97}Nb não sofreu interferência do pico de 745 keV do ^{187}W .

Quanto à reprodutibilidade do método, esta pôde

CAP. IV

ser avaliada pelos valores dos desvios padrões encontrados.

Os desvios padrões relativos foram, em geral, inferiores a 10%. Os resultados menos satisfatórios foram obtidos na análise da goianita, Tabela III.4, usando os picos de ^{143}Ce e ^{97}Nb , para os quais se obteve uma precisão de, respectivamente, 17 e 13%. Em todos esses casos, a baixa taxa de contagem dos radioisótopos correspondentes foi, em grande parte, responsável pelos erros encontrados.

Para os resultados da análise de pechblenda (Tabela III.1), aplicando o teste estatístico t, num nível de confiança de 0,95 foi possível concluir que os resultados obtidos podem ser considerados iguais a média dos valores apresentados no Certificado da AIEA, o que indica a exatidão do método.

Para os resultados da análise de monazita e de goianita, como já foi mencionado, não se pôde testar a exatidão do método, por não se dispor do valor verdadeiro da análise de urânio para essas amostras.

Determinando-se o erro total do método segundo o critério de McFarren e colaboradores descrito no item III.7, obteve-se para a análise de pechblenda um erro inferior a 20% o que permite classificar o método de análise proposto entre os excelentes.

A sensibilidade do método foi calculada adotando-se o critério de Currie⁽¹¹⁾ e utilizando a seguinte relação:

$$L_Q = 50 \{1 + [1 + \mu_B / 12,5]^{1/2}\} \quad (\text{III.1})$$

CAP. IV

onde L_Q é o limite de sensibilidade para a determinação quantitativa e μ_B é a "contagem de fundo" ou "branco". O valor de μ_B foi determinado por meio das contagens do pico de 278 keV do ^{239}Np , obtidas para uma amostra real e um padrão de urânio, conforme descrito por Passaglia⁽³⁷⁾.

Relacionando a atividade obtida para L_Q com a atividade de um padrão de urânio de massa conhecida, pôde-se calcular a massa mínima determinável quantitativamente (limite de determinação). Nas condições de irradiação adotadas neste trabalho a massa mínima determinável foi de 12 nanogramas de urânio, o que indica a alta sensibilidade do método.

Nas Figuras III.1 e III.2 estão apresentados, respectivamente, os espectros de raios gama da monazita irradiada sem tratamento químico e após a separação química dos interferentes. Nota-se na Figura III.1 que a alta atividade dos radioisótopos de lantanídeos encobriu os picos dos produtos de fissão e do ^{239}Np , indicando que para a análise de minérios de composição complexa, como a monazita, torna-se impossível uma análise por ativação instrumental.

Em muitos trabalhos de análise por ativação instrumental a interferência é eliminada fazendo-se as contagens após o decaimento desses interferentes. Entretanto, esse artifício não pôde ser aplicado na análise da monazita uma vez que o ^{239}Np e muitos produtos de fissão considerados neste trabalho apresentam meias vidas relativamente curtas.

Os resultados da razão isotópica dos minérios:

CAP. IV

pechblenda, monazita e goianita estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas III.5, III.6 e III.7.

A pechblenda e a monazita apresentaram razões com desvios padrões relativos entre 2,4 e 8,7% e para a goianita os desvios padrões relativos variaram entre 4,0 e 16%. Também, neste caso, a precisão foi menor, principalmente para razões isotópicas calculadas usando aqueles radioisótopos com taxa de contagem muito baixa.

Para efeito de comparação, no que diz respeito à precisão que se pode obter na determinação da razão isotópica por ativação com nêutrons, pode-se citar o trabalho de Gladney e colaboradores⁽¹⁵⁾, que obtiveram uma precisão entre 0,6 e 5,5% para a determinação da razão isotópica de urânio em amostras de água apresentando diferentes porcentagens de ^{235}U . Mantel e colaboradores⁽²⁸⁾ que fizeram um estudo bastante detalhado sobre os erros na determinação dessa razão pelo método de análise por ativação instrumental obtiveram uma precisão de 2,7%.

Aplicando-se o teste estatístico t descrito em III.6 aos resultados da razão isotópica, concluiu-se que num nível de confiança de 0,95, os três minérios analisados apresentam a composição isotópica do urânio natural.

Quanto à seleção dos elementos que devem ser considerados como interferentes na análise por ativação do urânio, convém lembrar que esta escolha é muito difícil, uma vez que o problema de interferência surge dependendo das condições

CAP. IV

de irradiação, do sistema de contagem e principalmente da constituição da amostra. Sendo a concentração dos elementos, nas rochas, muito variável, interferências que podem ser desprezadas em uma amostra, podem ser significativas para outras, e, nestes casos, o método de separação usando a tetraciclina deverá ser aperfeiçoado e estendido para outros elementos não estudados neste trabalho.

Por exemplo, dependendo da amostra, além dos interferentes estudados, outros como: selênio, mercúrio e bário, os quais formam, respectivamente, ^{75}Se , ^{203}Hg e $^{133\text{m}}\text{Ba}$ com energias dos raios gama próximas de 278 keV do ^{239}Np , podem interferir na medida de atividade feita por esse pico.

Segundo Steinnes ⁽⁵²⁾ a ocorrência de selênio e mercúrio em rochas é pouco provável. Se estes elementos estavam presentes nas rochas analisadas eles devem ter se volatilizado durante o ataque químico realizado antes da irradiação, pois nenhum fotopico do ^{75}Se e do ^{203}Hg foi identificado nos espectros de raios gama das amostras irradiadas após a separação química.

Quanto à separação do bário, se este estivesse presente na amostra, não deve ter sido extraído, pois como foi mostrado por Saiki e colaboradores ⁽⁴⁴⁾ e Cunha ⁽¹⁰⁾, o bário é muito pouco extraído com tetraciclina dissolvida em álcool benzílico, em soluções de pH menor que 5,0.

Tomando como base o conjunto de resultados obti

CAP. IV

dos neste trabalho, conclue-se que a tetraciclina pode ser utilizada na separação de elementos interferentes na análise por ativação do urânio.

APÊNDICE I

CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS CONSIDERADOS NESTE
TRABALHO⁽⁹⁾

RADIOISÓTOPO	PRODUÇÃO	MEIA VIDA	ENERGIA DOS RAIOS GAMA (keV) (Intensidade)
^{24}Na	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)$	15 h	1368,4(90); 2753,6(100)
^{59}Fe	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)$	45,1 d	142,5; 192,5(4); 1098,6(100); 1291,5(80)
^{65}Zn	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)$	245 d	1115,4
^{82}Br	$^{81}\text{Br}(n,\gamma)$	1,5 d	554,3(80); 619,0(50); 698,3(33); 776,6(100)
^{91}Sr	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão})$	9,67 h	555,8(61); 749,8(23); 1024,3(33)
$^{91\text{m}}\text{Y}$	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão},\beta^-)$	50,3 min	14,9(2); 16,8(0,4); 555,8(95)
^{97}Zr	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão})$	17,0 h	245,2(1); 355,4(2); 507,6(5); 602,4(1); 743,4(94); 1147,9(3)
^{97}Nb	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão},\beta^-)$	72,0 min	657,9(98); 1024,5(1)
^{99}Mo	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)$	66 h	140,6(100); 180,9(6); 739,9(15); 778,5(12)
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)$	253 d	657,8(100); 677,9(10); 706,4(20); 763,9(24); 884,5(74); 937,2(33); 1384,0(22); 744
^{132}Te	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão})$	7,8 h	28,6(43); 32,3(12); 49,7(14); 228,2(85); 667,7(6)
^{132}I	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão},\beta^-)$	2,28 h	522,6(16); 630,2(14); 667,7(101); 772,6(78); 954,6(18)
^{133}I	$^{235}\text{U}(n,\text{fissão})$	20,3 h	529,9(89); 706,7(2); 875,5(4); 1296,4(2)
^{153}Sm	$^{152}\text{Sm}(n,\gamma)$	47,1 h	69,6(20); 103,2(100); 172,9(0,3)
^{182}Ta	$^{181}\text{Ta}(n,\gamma)$	115,1 d	67,7(95); 100,3(40); 152,4(35); 222,3(35); 229,4(20); 264,1(22); 1121,2(100); 1188,8(45)

APÊNDICE I

CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS CONSIDERADOS NESTE

TRABALHO⁽⁹⁾ (CONTINUAÇÃO)

RADIOISÓTOPO	PRODUÇÃO	MEIA VIDA	ENERGIA DOS RAIOS GAMA (keV) (Intensidade)
^{187}W	$^{186}\text{W}(n, \gamma)$	24,0 h	134,3(35); 479,3(85); 551,4(18); 618,1(23); 685,7(100); 772,9(14); 745
^{233}Pa	$^{232}\text{Th}(n, \gamma, \beta^-)$	27,0 d	229,9(15); 311,8(100); 340,3(4); 375,2; 398,2; 415,6; 104
^{239}U	$^{238}\text{U}(n, \gamma)$	23,54 min	74,7
^{239}Np	$^{238}\text{U}(n, \gamma, \beta^-)$	2,35 d	106,1(100); 228,2(60); 277,5(65); 315,7(7); 334,1(10)

CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ALGUNS CÁTIONS METÁLICOS COM DTPA E TETRACICLINA (44, 48, 49)

CÁTION METÁLICO	TETRACICLINA			DTPA		
	Temperatura (°C)	Meio (M)	log da Constante de Equilíbrio	Temperatura (°C)	Meio (M)	log da Constante de Equilíbrio
Th ⁴⁺	25	0,1 (NaClO ₄)	$\beta_4 = 24,6$	25	0,1 (NaClO ₄)	$k_1 = 28,78$
Zn ²⁺	20	0,01	$k_1 = 4,9$	25	0,1 (KNO ₃)	$k_1 = 18,3$; $k_2 = 4,48$
Fe ³⁺	20	0,01	$k_1 = 9,9$; $k_2 = 8,6$; $k_3 = 6,8$	20	0,1 (KNO ₃)	$k_1 = 28,6$
Ce ³⁺	25	0,1 (NaClO ₄)	$\beta_3 = 9,47$	20	0,1 (KCl)	$k_1 = 20,40$
Sm ³⁺	25	0,1 (NaClO ₄)	$\beta_3 = 10,1$	25	0,1 (KNO ₃)	$k_1 = 22,34$
Yb ³⁺	25	0,1 (NaClO ₄)	$\beta_3 = 9,90$	25	0,1 (KNO ₃)	$k_1 = 22,39$

APÊNDICE II

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid. Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jun. 1970 . (IEA-Pub-217).
2. ALYKOVA, T.V. Fluorescent reaction of tetracycline with metal ions. Antibiotics, 18(11):1009-13, 1973.
3. ASHTON, A.A. The use of tetracycline as fluorescent indicator in the compleximetric micro-determination of group II cations. Anal. Chim. Acta, 35:543-5, 1966.
4. ATALLA, M.P. & LIMA, F.W. Determination of uranium in thorium matrixes by epithermal neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 20:607-18, 1974.
5. BENET, L.J. & GOYAN, J.E. Determination of the stability constants of tetracycline complexes. J. Pharm. Sci., 54:983-7, 1965.
6. BINNEY, S.E. & SCHERPELZ, R.I. A review of the delayed fission neutron technique. Nucl. Instr. Meth., 154:413-31, 1978.
7. BRUNFELT, A.O. & STEINNES, E. Instrumental activation analysis of silicate rocks with epithermal neutrons. Anal. Chim. Acta, 48:13-24, 1969.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. CHAUNCEY, D.; HALPERN, S.E.; ALAZRAKI, N.P. Preparation and evaluation of ^{131}I - tetracycline as a tumor scanning agent. Part I. Preparation and stability. J. Nucl. Med., 16:519, 1975.
9. CROUTHAMEL, C.E.; ADAMS, F.; DAMS, R. Applied gamma-ray spectrometry. New York, Pergamon, 1970.
10. CUNHA, I.I.L. Estudo do comportamento da tetraciclina como agente extrator de alguns produtos de fissão. São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
11. CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Anal. Chem., 40:586-93, 1968.
12. ECKSCHLAGER, K. Criterion for judging the acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 44:878, 1972.
13. FIGUEIREDO, A.M.G. Aplicação do método de radiorreagente na determinação de traços de chumbo. São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
14. FLIEGEL, C.P.; DEWANJEE, K.M.; HOLMAN, B.L.; DAVIES, A.M. Technetium-99m labeled tetracycline as a kidney and gallbladder imaging agent. apud. Chem. Abstr., 80:142429x, 1974.
15. GLADNEY, E.S.; PETERS, R.J.; PERRIN, D.R. Determination of uranium-235 / uranium-238 ratio in natural waters by chelex 100 ion exchange and neutron activation analysis. Anal. Chem., 55:976-7, 1983.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

16. HALL, D. Fluorimetric determination of tetracycline. The use of metal ion complexation to increase assay sensitive. J. Pharm. Pharmacol, 27:33P, 1975.
17. HIRSCHY, L.M.; DOSE, E.V.; WINEFORDNER, J.D. Lanthanide-sensitized luminescence for the detection of tetracyclines. Anal. Chim. Acta, 147:311-6, 1983.
18. HOLDEN, N.E. Atomic weights of the elements 1979. Pure & Appl. Chem., 52:2349-84, 1980.
19. IBSEN, K.H. & URIST, M.R. Complexes of calcium and magnesium with oxytetracycline. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 109:797-801, 1962.
20. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical Quality Control Group. Certificates Uranium Ores. March 1975. 2p.
21. ISHIDATE, M. & SAKAGUCHI, T. Metal chelate compounds of tetracycline derivatives. 1. Aureomycin. Pharm. Bull., 3:147-55, 1955.
22. JOHN, J.; SEDLACEK, J.; RAMBAK, J.P. The comparative study of possibilities of isotopic analysis of uranium by neutron activation. Radiochem. Radioanal. Lett., 53(5-6):263-76, 1982.
23. KULEFF, I. & KOSTADINOV, K. Epithermal neutron activation analysis of uranium by neptunium-239 using high resolution gamma spectrometry. J. Radioanal. Chem., 63(2):397-404, 1981.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

24. LANGE, N.A. Handbook of Chemistry. New York, Mc Graw Hill, 1961. p.951-2.
 25. MAHGOUB, A.S.; KHAIRY, E.M.; KASEM, A. Complex formation of uranyl acetate with tetracycline and its utilization of their micro-determination. J. Pharm. Sci., 63(9):1451-5, 1974.
 26. MAHLMAN, H.A. & LEDDICOTTE, G.W. Determination of microgram and submicrogram quantities of uranium by neutron activation analysis. Anal. Chem., 27(5):823-5, 1955.
 27. MANTEL, M. & AMIEL, S. High precision instrumental neutron activation analysis of uranium by multiple gamma-ray peak ratio determination. J. Radioanal. Chem., 26:97-105, 1975.
 28. MANTEL, M.; GILAT, J.; AMIEL, S. Isotopic analysis of uranium by neutron activation and high resolution gamma ray spectrometry. J. Radioanal. Chem., 2:395-407, 1969.
 29. MASTERS, L.W. The application of the antibiotic tetracycline to chemical separations. In: LAFLEUR, P.D. ed. Activation analysis section: summary of activities July 1968 to June 1969. Washington D.C. NBS, 1970. p.115-31. (NBS-Tech Note - 508).
 30. MASTERS, L.W. The separation and determination of strontium-90 environmental samples using tetracycline. Washington D.C., 1968 (Dissertation American University). apud opus cit. ref. 29.
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

31. Mc FARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42:358, 1970.
 32. MEYER, H.G. Non-destructive determination of uranium and thorium in geological materials by resonance neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 7:67-79, 1971.
 33. NALIMOV, V.V. The applications of mathematical statistics to chemical analysis. New York, Addison Wesley, 1963.
 34. NARAYANA, G.L. Spectrophotometric determination of boron with chlorotetracycline. J. Indian. Chem. Soc., 54:417-9, 1977.
 35. NASTASI, M.J.C. & LIMA, F.W. Solvent extraction of the lanthanide elements, scandium, uranium and thorium using tetracycline as complexing agent. J. Radioanal. Chem., 35:289-301, 1977.
 36. OLHWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1974. v.2, p. 442.
 37. PASSAGLIA, A.M. Estudo da determinação de vanádio em petróleo e produtos relacionados por análise por ativação. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP).
 38. PERRIN, D.D. Masking and demasking of chemical reactions theoretical aspects and practical applications. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1970. p.44.
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

39. POTTS, P.J. Gamma-ray photopeak interferences found in instrumental neutron activation analysis of silicates rocks. J. Radioanal. Chem., 79(2):363-70, 1983.
40. REGOSY, A. & ZUK, G. Studies on spectrophotometric determination of tetracycline and its degradation products. Pharmazie, 35:24-6, 1980.
41. REQUEJO, C.S. Determinação de urânio e tório em pirocloro por análise por ativação com nêutrons epitérmicos. Separação radioquímica de ^{239}Np e ^{233}Pa . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Ago. 1979. (IEA-Pub-530).
42. REQUEJO, C.S. Eliminação de oito radioisótopos interferentes na determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1977. (IEA-Pub-470).
43. ROBINSON JR, G.D. & BATTAGLIA, D.J. Technetium-99m tetracycline: preparation, biological dynamics and uptake in damaged and normal skeletal muscle. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 26:147-52, 1975.
44. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W. Use of tetracycline as complexing agent in radiochemical separations. J. Radioanal. Chem., 64(1-2):83-116, 1981.
45. SAKAGUCHI, T. & TAGUCHI, K. Colorimetric determination of aureomycin in biological materials by butanol-thorium extraction method. Pharm. Bull., 3:303-8, 1955.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

46. SCHNARR, M.; MATTHIES, M.; LOHMANN, W. The influence of different solvents on the interaction between metal ions and tetracycline. Z. Naturforsch., 34C(12):1156-61, 1979.
47. SEKINE, T. & HASEGAWA, Y. Solvent extraction chemistry fundamentals and applications. New York, Marcel Dekker Inc., 1977. p.573;577.
48. SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. Stability constants of metal ion complexes. London, The Chemical Society, 1964. (Special publication, 17).
49. SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. Stability constants of metal ion complexes. London, The Chemical Society, 1971. (Suppl., 1). (Special publication, 25).
50. STEIMBERG, E.P. The radiochemistry of niobium and tantalum. Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1961.
51. STEINNES, E. A rapid and sensitive neutron activation method for uranium on water. Radiochem. Radioanal. Lett., 16(1):25-9, 1973.
52. STEINNES, E. Simultaneous determination of uranium, thorium, molybdenum, tungsten, arsenic and antimony in granitic rocks by epithermal neutron activation analysis. Anal. Chem., 48:1440-3, 1976.
53. TARENZI, L.R. & SAIKI, M. Comunicação pessoal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

54. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R.; LIMA, F. W. Determination of the isotopic abundance of ^{235}U in rocks in search for an Oklo Phenomenon in Brazil by activation analysis. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Set. 1981 (IPEN-Pub-33).
55. YOUSSEF, M.K.; IBRAHIM, El.A.; ATTIA, I.A. Paper chromatographic determination of tetracycline. J. Pharm. Sci., 62(12):1998-2001, 1973.
56. WILLIAMSON, D.E. & EVERETT JR, G.W. A proton nuclear magnetic resonance study of the site of metal binding in tetracycline. J. Am. Chem. Soc., 97:2397, 1975.