

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS
GERAIS EM MATRIZ DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO**

LUIZ CARLOS DE PAULA REINO

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para a obtenção do
grau de "Mestre - Área reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear".**

Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello

**São Paulo
1980**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

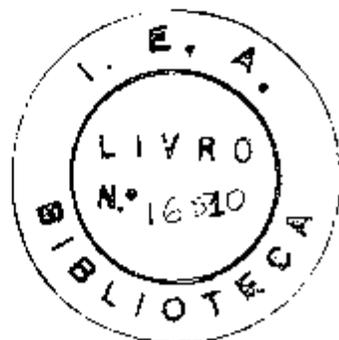
DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS GERAIS EM MATRIZ DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO

LUIZ CARLOS DE PAULA REINO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre -
Área Reatores Nucleares de Potência
e Tecnologia do Combustível Nuclear"

Orientador:

Dr. Antonio Roberto Lordello



SÃO PAULO
1980

À

Fátima Maria

pela colaboração, incentivo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Dr. Antonio Roberto Lordello	Orientador
Dr. Claudio Rodrigues	Gerente da APE
Eng ^o Hernani A.L. Amorim	Superintendente do IPEN
Dr. Alcidio Abrão	Gerente do CEQ
Dr. Kengo Imakuma Silvio R. Teixeira Eguiberto Galego	Componentes do Grupo de difração de Raios-X
M.Sc. Helena S. Kusahara	Lab. Caracterização de UF ₆
Susy Frey Sabato Maria Youssef Charbel Tânia Grigolletto Terezinha C. Pedroso	Componentes do grupo de espectrografia de emissão
Colegas da Área de Processos Especiais	

Meus sinceros agradecimentos pela
orientação, incentivo e colaboração.

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS GERAIS
EM MATRIZ DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO

RESUMO

Desenvolveu-se um método espectrográfico direto para de terminação de impurezas gerais em Tetrafluoreto de Urânio (UF_4), em especial Fe, Ni e Cr que são os principais contaminantes na fabricação do UF_4 , assim como outras impurezas provenientes de etapas anteriores.

Realizaram-se estudos com carreadores espectroquímicos no sentido de suprimir ao máximo a destilação de urânio, que na forma de fluoreto é muito mais volátil que a matriz refratária U_3O_8 . Obtiveram-se melhores resultados empregando-se a mistura de carreadores MgO e $NaCl$ nas proporções de 20 e 10%, respectivamente, em relação à matriz UF_4 . A utilização de tais carreadores conduz, também, a sensibilidades da ordem de micrograma do elemento por grama de tetrafluoreto de urânio para algumas das impurezas consideradas.

Introduziu-se uma técnica original, sob o ponto de vista de análise espectrográfica, com a finalidade de evitar a projeção de partículas da amostra para fora da cratera do eletrodo durante a excitação. Essa nova técnica se baseia na adição de uma pequena quantidade de uma solução de gelatina a 0,5% sobre a pastilha de UF_4 .

Fêz-se um estudo da precisão do método proposto, para cada um dos elementos estudados. Os coeficientes de variação es tão dentro de uma faixa de 10 a 20%.

^C
SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF GENERAL IMPURITIES IN THE
MATRIX OF URANIUM TETRAFLUORIDE

ABSTRACT

A direct spectrographic method for the determination of general impurities in uranium tetrafluoride (UF_4) was developed. Both the major impurities introduced during the preparation of UF_4 (Fe, Ni, Cr) and other impurities introduced earlier to the stages of preparation were determined.

Spectrochemical carriers were used to suppress the uranium during excitation, as fluoride is more volatile than the refractory matrix (U_3O_8).

Better results are obtained with the use of a mixture of the carriers MgO and NaCl at 20% and 10% respectively, relative to the matrix UF_4 . The sensitivities for some of those impurities are in order of ppm level.

An original technique was introduced to avoid the projection of particles from the sample out of the electrode cavity during excitation. Small quantities of a 0,5% gelatin solution are added to the UF_4 pellets in the electrodes.

The precision of the method was determined for each of the elements; the coefficients of variation was found to be 10 to 20% for most of the elements.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivo.....	3
1.3 Revisão Bibliográfica.....	3

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS.....	6
II.1 A Análise Espectrográfica de Emissão.....	6
II.2 O Método da Destilação Fracionada com Carreador.....	8
II.3 O Papel do Carreador no Método da Destilação Fracionada.....	10

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.....	15
III.1 Plano de Trabalho.....	15
III.2 Estudo de Carreadores Espectroquímicos.....	15
III.2.1 Carreadores que Podem Formar Fluoretos de Baixa Volatilidade.....	16
III.2.2 Ensaios com Diferentes Concentrações dos Carreadores MgO e Li ₂ CO ₃	17
III.2.3 Ensaios com Misturas de Carreadores.....	18
III.2.4 Ensaios com Aglomerantes.....	19
III.3 Estudo da Volatilização dos Elementos.....	21
III.4 O Método Espectroquímico.....	22
III.4.1 Preparação dos Padrões Espectrográficos.....	22
III.4.1.1 Preparação dos Padrões Espectrográficos com UF ₄ (CANADÁ), para Determinação de Fe e Ni.....	23
III.4.2 Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos.....	23

III.4.3	Preparação de Amostras para Análise de Impurezas em UF_4	25
III.4.4	Técnica da Dupla Exposição: Determinação de Boro e Cádmio.....	25
III.4.5	Linhas Analíticas Utilizadas.....	27
III.4.6	Equipamentos e Acessórios.....	28
III.4.7	Condições Experimentais.....	30
III.4.8	Curvas Analíticas e Intervalos de Concentração.....	32
III.4.9	Precisão do Método Espectroquímico.....	38
III.5	Estudo Comparativo: Carreadores Propostos X Literatura.....	39
III.6	Análise da Pastilha por Difração de Raios-X.....	40

CAPÍTULO IV

	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	42
IV.1	Estudo de Carreadores Espectroquímicos.....	42
IV.2	Estudo Comparativo: Carreadores Propostos X Literatura.....	42
IV.3	Projeção de Amostra.....	43
IV.4	Intervalos de Concentrações.....	44
IV.5	Técnica da Dupla Exposição.....	44
IV.6	Precisão do Método Espectroquímico.....	45
IV.7	Considerações Finais.....	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DAS FIGURAS

Figura 1 - Geometria do Anodo de Grafita.....	9
Figura 2 - Espectros Obtidos a Partir de uma Amostra de UF_4 , com e sem Emprego de Carreadores e da Solução de Gelatina.....	20
Figura 3 - Geometria e Dimensões do Estilete de Aços Ino- xidável.....	26
Figura 4 - Curvas Analíticas dos Elementos Ni e Fe.....	33
Figura 5 - Curvas Analíticas dos Elementos Pb, Al e V.....	34
Figura 6 - Curvas Analíticas dos Elementos Si, Cr e Zn.....	35
Figura 7 - Curvas Analíticas dos Elementos Ag, Cd e B.....	36
Figura 8 - Curvas Analíticas dos Elementos Mo, Mn e Sn.....	37
Figura 9 - Espectros Obtidos com os Carreadores Propostos e os Principais Carreadores Mencionados na Litera- tura.....	43

LISTA DAS TABELAS

Tabela I	- Fluoretos de Baixa Volatilidade.....	17
Tabela II	- Preparação do Padrão Concentrado.....	22
Tabela III	- Composição dos Padrões.....	24
Tabela IV	- Linhas Espectrais Utilizadas na Determinação de Elementos Traços em Tetrafluoreto de Urânio.....	28
Tabela V	- Intervalo Útil de Concentração de 14 Elementos em Tetrafluoreto de Urânio.....	38
Tabela VI	- Precisão do Método Espectroquímico.....	39
Tabela VII	- Valores Médios de Intensidades Relativas Devidas à Excitação do Padrão 5 em Misturas com os Carreadores Propostos e os Descritos na Literatura para Análise de UF_4	40

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

O Tetrafluoreto de Urânio apresenta um papel relevante na tecnologia do combustível nuclear. É um produto intermediário para fabricação do urânio metálico e do hexafluoreto de urânio. Em princípio, outros compostos podem também ser usados para a produção do urânio metálico e do hexafluoreto. O uso do UF_4 , contudo, é prescrito por considerações tecnológicas e econômicas.

O uso direto de óxidos de urânio para obtenção do UF_6 , utilizado no enriquecimento isotópico do urânio, acarreta um grande consumo de fluor elementar, o que é evitado se o UF_4 for usado como intermediário. É, também consideravelmente mais fácil obter urânio metálico do UF_4 que a partir dos óxidos. Isto se deve à maior reatividade de uma mistura do UF_4 com o agente reductor e o grande efeito térmico que facilita a produção de um lingote monolítico do metal.

De acordo com o processo a que ele é submetido, o UF_4 deve apresentar certas especificações com respeito à pureza, teor de óxidos de urânio e de fluoreto de urânio. Observa-se uma maior exigência técnica para o UF_4 destinado à preparação do urânio metálico; deve conter não menos que 96% de UF_4 e ser prática

mente livre de impurezas. No caso do teor de óxidos ser alto, verificam-se grandes perdas do metal com a escória.

Durante a fundição o metal é ligeiramente contaminado com impurezas do agente redutor e do equipamento. Por esta razão, o UF_4 deve ser suficientemente puro para permitir um certo grau de contaminação durante o desenvolvimento desta etapa. Desse modo, o controle analítico de impurezas em UF_4 é de grande importância na tecnologia de fabricação do combustível nuclear.

A presença de certos elementos microconstituintes, principalmente os que possuem alta seção de choque, contribuem para a diminuição do fluxo de neutrons, absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia. Embora os elementos boro, cádmio e prata sejam fortes absorvedores, a existência de outras impurezas em concentrações mais elevadas também contribuem para prejudicar a eficiência do combustível nuclear.

Outro fator importante é o efeito de determinadas impurezas nas propriedades metalúrgicas do elemento combustível, deve-se manter certos elementos, como fósforo, crômio, níquel, cobalto, manganês e vanádio em baixas concentrações.

A análise espectrográfica de emissão destaca-se entre outras técnicas instrumentais, como absorção atômica, espectrofluorimetria, raios-X, pois permite determinar conjuntamente e com boa sensibilidade um grupo considerável de impurezas, utilizando pequena quantidade de amostra e em um tempo relativamente curto. Permite também determinar, para alguns elementos, concentrações da ordem de frações de micrograma do elemento por grama de UF_4 .

Como na determinação espectrográfica direta de impurezas em UF_4 não é necessário qualquer tratamento químico, diminui-se também a possibilidade de introdução de contaminantes na amostra.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o estudo e estabelecimento de um método direto para determinação espectrográfica de microconstituintes (Fe, Cr, Ni, Si, Zn, Al, Mn, Mo, V, Sn, Pb, B, Cd, Ag) em matriz de UF_4 , por meio da aplicação da técnica da destilação fracionada com carreadores.

A fim de atingir o objetivo proposto, realizou-se um estudo comparativo da eficiência de várias substâncias carreadoras ($BaCO_3$; CdO , CaO , MgO , Li_2CO_3 , La_2O_3 e $NaCl$) sob o ponto de vista da supressão da volatilização de urânio.

1.3 Revisão Bibliográfica

A maior parte dos métodos espectrográficos de determinação de impurezas em UF_4 se baseia na conversão do tetrafluoreto em U_3O_8 mediante pirohidrólise⁽¹²⁾. Este procedimento implica em um maior tempo dispendido, já que a transformação do UF_4 em U_3O_8 ocorre lentamente; por outro lado, existe a possibilidade de perdas de vários elementos, principalmente boro e silício, devido à volatilidade de seus fluoretos. Por estas razões se torna conveniente desenvolver um método direto de análise, procedimento pouco utilizado, devido às interferências produzidas pelo espectro do urânio.

Os trabalhos apresentados na literatura referentes à determinação espectrográfica direta de impurezas gerais em UF_4 , usando a técnica da destilação fracionada, não descrevem estudos sobre os carreadores espectroquímicos. Cada autor apresenta, normalmente, o carreador utilizado e os resultados obtidos em função do mesmo.

Perez, C.; Roca, M.; Alvarez, F.⁽¹¹⁾ apresentam um método para determinação dos elementos Ag, Al, As, B, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Si em UF_4 . Para a determinação destes elementos utilizam os carreadores 25% de Y_2O_3 e 25% de NaCl, com a finalidade de impedir a volatilização de urânio. Na determinação de As, B, Cd, Fe e Si o NaCl foi substituído pelo carreador Ga_2O_3 na proporção de 10% em relação à matriz de UF_4 . O sucesso alcançado por tais autores, principalmente em termos de sensibilidade, se deve, em grande parte, ao tipo de eletrodo utilizado que permite acomodar uma massa de 300mg. Tais eletrodos possuem cratera de 9,5mm de diâmetro e 10mm de profundidade.

Alduan, F.; Capdevila, C.; Roca, M.⁽⁵⁾ desenvolveram um método para determinação de B e Si, diretamente em UF_4 , utilizando 35% ZnO como supressor da volatilização de urânio, nos seguintes intervalos de concentração: B (0,1-2 μ g EI/gU) e Si (5.-15 μ g EI/gU). Utilizaram eletrodos com cratera de 3,96mm de diâmetro e 7,14mm de profundidade, do tipo usado convencionalmente na técnica da destilação fracionada. A amostra (100mg em massa) ocupa aproximadamente 1/4 da profundidade da cratera.

Dale, L.S.⁽⁶⁾ para determinação de Ag, Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sn, Ti e V usou uma mistura de Y_2O_3 e $PbCl_2$ na proporção de 20 e 6,6%, respectivamente, em relação à matriz de UF_4 para suprimir a volatilização de urânio. Dale utilizou eletrodos com cratera de 4,76mm de diâmetro e profundidade de 14,29mm e que permite acomodar 150mg de amostra.

Podbnik e Spenko⁽¹²⁾ descrevem um método para determinação de impurezas em UF_4 . A amostra não é misturada com o supressor; após a transferência de 50mg de UF_4 para o eletrodo, recobre-se com uma camada de alumina (25mg de Al_2O_3). Neste método foram utilizados eletrodos da Johnson Matthey com cratera de 4,8

mm de diâmetro e 6mm de profundidade.

Atwell e Heller⁽³⁾ utilizaram, para determinação de Mo e V em tetrafluoreto de urânio, meta-silicato de lítio (Li_2SiO_3) como supressor da volatilização do urânio. O UF_4 reage com o meta-silicato na temperatura do arco produzindo SiF_4 de alta volatilidade. O fluor presente no UF_4 é eliminado na forma do fluoreto SiF_4 , dificultando a volatilização do urânio.

CAPÍTULO 11

ASPECTOS TEÓRICOS

11.1 A Análise Espectrográfica de Emissão

A análise espectroquímica faz uso da intensidade das linhas espectrais provenientes da dispersão da radiação emitida por átomos, íons e, algumas vezes, moléculas quando devidamente excitadas. Com os valores destas intensidades pode-se determinar as concentrações dos elementos presentes na amostra.

Os fenômenos envolvidos na excitação de uma amostra são muito complexos, sendo determinados principalmente pelo mecanismo de conversão da amostra sólida ou líquida ao estado gasoso e pela influência dos componentes da amostra.

Na vaporização de uma amostra, durante a excitação, sua estrutura original é alterada, novas moléculas podem se formar e algumas frações constituintes tornam-se ionizadas. Os vapores formados espalham-se da cratera do eletrodo para a zona do arco. A movimentação dos vapores na zona do arco se faz, sob influência do campo elétrico, pela difusão e migração de partículas (átomos, íons e moléculas).

Admite-se que os processos de ionização, dissociação, assim como a combinação, sejam governados por colisões. Estas colisões ocorrem na região do plasma e são, portanto, responsáveis

pela excitação dos átomos, moléculas e íons.

Certas partículas (átomos, moléculas e íons), contidas no vapor, adquirem energia suficiente para que alguns eletrons passem a um estado excitado. Ao absorver energia o eletron eleva-se de um nível mais baixo para um nível de energia mais alto. O "quantum" de energia absorvido será a diferença de energia entre o estado excitado e o estado inicial. Com o retorno do eletron ao estado inicial produz-se a emissão de energia radiante, com o mesmo comprimento de onda da energia absorvida. A excitação dos elementos pode ser conseguida com uma chama, com um arco elétrico de baixa tensão (corrente contínua ou alterada) ou com uma centelha condensada de alta tensão.

A análise espectroquímica quantitativa fundamenta-se no fato de que a intensidade da radiação emitida por um elemento é diretamente proporcional à sua concentração na amostra. Sendo o enegrecimento (resposta fotográfica) produzido na chapa ou filme fotográfico também proporcional, dentro de certos limites, à intensidade da radiação, conclue-se, portanto, que ele é função da concentração. A base da análise quantitativa é uma relação empírica simples, entre o conteúdo (concentração) de um elemento na amostra e a intensidade de uma linha espectral. Esta relação é expressa pela equação proposta por SCHEIBE-LOMAKIN⁽⁴⁾.

$$I = KC^m \quad (1)$$

onde: I = intensidade da linha espectral

C = concentração do elemento na amostra

K = constante

m = coeficiente para desvios da proporcionalidade.

Utiliza-se a expressão (1) normalmente na forma logarítmica

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

Com o auxílio da equação (2) pode-se traçar curvas que relacionam $\log I$ com $\log C$, desde que os fatores m e $\log K$ permaneçam constantes. À curva assim obtida dá-se o nome de curva analítica.

11.2 O Método da Destilação Fracionada com Carreador

O fenômeno da destilação fracionada tem sido a base para o desenvolvimento de métodos espectroquímicos para controle de impurezas em muitos materiais usados na tecnologia nuclear (urânio, tório, zircônio, etc). Cronologicamente, a primeira solução bem sucedida foi o trabalho de Scribner e Mullin⁽¹³⁾, no uso do fenômeno da destilação fracionada em um arco de corrente contínua, para determinar 33 elementos em uma matriz de U_3O_8 . Basicamente, o método descrito por Scribner e Mullin obteve um bom resultado por três razões principais: 1) convertem-se as amostras de urânio ao octóxido (U_3O_8) de difícil volatilização; 2) utiliza-se um eletrodo de grafita de construção especial que permite manter aproximadamente a mesma temperatura no volume total da amostra durante a excitação; 3) as amostras de U_3O_8 são misturadas com uma pequena quantidade de carreador - substância que leva a uma combustão estável do arco durante um tempo suficiente para que ocorra a evaporação de muitas impurezas.

A construção do anodo de grafita pode ser visto na figura 1. O seu diâmetro é de 6,15mm e o comprimento 15,9mm.

A amostra ocupa, aproximadamente, 1/4 da profundidade da cavidade produzida na parte superior do anodo. Conseqüentemente, com excessão da extremidade superior do eletrodo, que se encon-

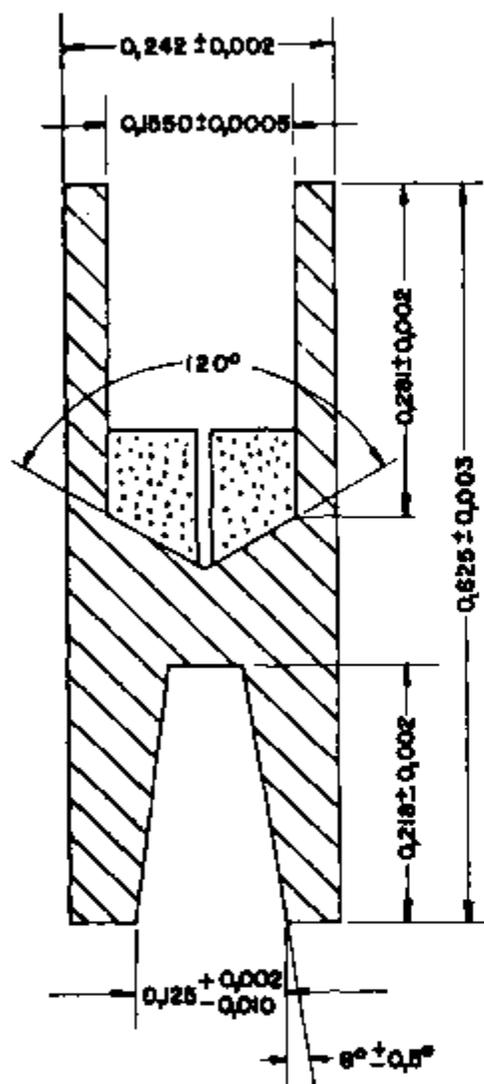


figura 1: Geometria do anodo de grafita utilizado na técnica da destilação com corrente (dimensões em polegadas).

tra a uma temperatura muito elevada, o anodo se aquece uniformemente em quase toda sua extensão. Isso permite o aquecimento de toda a amostra a uma temperatura definida, que é fixada pela corrente que passa através do arco. A construção do eletrodo, proposto por Scribner, e que permite um certo controle sobre a temperatura de aquecimento, é um fator importante no método da destilação fracionada.

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

Estabeleceu-se experimentalmente que um carreador eficiente deve possuir volatilidade média de forma que a corrente de vapores não seja muito intensa mas que se mantenha estável durante a exposição. O potencial de ionização do carreador deve ser tal que a temperatura do plasma seja favorável para a excitação do espectro de um grupo considerável de elementos.

11.3 O Papel do Carreador no Método da Destilação Fracionada

Inicialmente acreditava-se que o carreador (Ga_2O_3) pudessem aumentar a velocidade de evaporação das impurezas. Posteriormente, surgiu uma outra hipótese, devida a Nachtrieb⁽⁹⁾, afirmando que a sublimação controlada de impurezas, a partir de matrizes refratárias (de difícil volatilização), por meio de um carreador, é semelhante à ação dos vapores d'água que permitem a destilação fracionada de líquidos orgânicos. Fred e Scribner⁽⁷⁾ afirmam que a introdução do carreador produz um aumento na velocidade absoluta da sublimação (em gramas/segundo). Sem dúvida, a

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

Quando se introduz um carreador em uma amostra de difícil volatilização observam-se três períodos diferentes de combustão no arco. Primeiro (5-10 segundos) a queima no arco é instável e os vapores dos elementos mais voláteis (Zn, Hg, Cd) entram na chama. Vem, então, o período de combustão estável do arco (30-40 segundos) coincidindo com a entrada do carreador na zona de descarga. Depois que a maior parte do carreador se evapora da amostra, a queima no arco é instável e, subsequentemente, a matriz refratária começa a entrar na chama. Baseando-se apenas nas informações anteriores, não se pode concluir que o carreador (Ga_2O_3) influencia a velocidade de evaporação das impurezas, mesmo considerando-se o aumento de intensidade das linhas espectrais. Existem alguns experimentos, usando traçadores radioativos que confirmam a conclusão de que o carreador não exerce ação alguma no curso da evaporação das impurezas⁽¹⁶⁾. Desta forma, a suposição de um aumento nos vapores das impurezas devido ao fluxo dos vapores do carreador carece de fundamento. Todavia, a introdução de um carreador é útil porque quando se evapora uma quantidade relativamente grande do mesmo, a temperatura da amostra se mantém quase constante e, além disso, o óxido de urânio

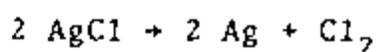
não se decompõe e não entra na chama do arco. O mesmo se diz a respeito de outros óxidos (ThO_2 , ZrO_2). Portanto, a ação do carreador se reduz a uma estabilização da combustão do arco e esta beleciamento de uma temperatura de descarga que é ótima para a excitação de muitas impurezas. Todavia, é impossível explicar completamente a ação do carreador pela sua influência na temperatura da descarga. Resta admitir que a entrada de uma grande quantidade dos vapores do carreador no plasma não muda as velocidades de evaporação das impurezas (as quais se determinam pela temperatura da amostra) mas altera de certa forma, as condições de remoção das impurezas da zona de descarga; este fato conduz a um aumento temporário da concentração das impurezas no plasma, devido a uma diminuição da velocidade de remoção das impurezas. A concentração dos átomos no plasma se determina pela velocidade de entrada destes átomos (provenientes da amostra) e velocidades de remoção dos mesmos da zona de descarga (difusão e remoção por meio de correntes de convecção). A ação positiva do carreador consiste, provavelmente, em diminuir a velocidade de difusão e remoção por convecção durante a queima estável do arco, cujo plasma contém uma quantidade considerável de átomos e íons do carreador. Neste caso, as concentrações das impurezas no plasma e, correspondentemente, as intensidades das linhas, devem aumentar. Devemos também levar em consideração o fato de que os carreadores normalmente utilizados (Ga, In, metais alcalinos) reduzem a temperatura da chama, o que deve diminuir um pouco a velocidade de difusão e transferência por convecção e, correspondentemente, levar a um aumento da concentração dos átomos das impurezas na região do plasma.

Existe ainda um outro fator que é a distribuição espacial das impurezas na coluna do arco. As experiências de Belyaev

e Vainshtein⁽¹⁵⁾ mostram que a influência favorável do carreador sobre a intensidade das linhas espectrais das impurezas pode ser devido ao fato de que as substâncias usadas como carreadores se caracterizam por uma distribuição simétrica, em forma de cúpula, na coluna da descarga, com uma concentração máxima de átomos no centro da coluna do arco. Tal distribuição do carreador leva a uma concentração forçada das impurezas na região central do arco e uma diminuição na remoção das impurezas desta região. As considerações anteriores se baseiam em resultados obtidos principalmente com o óxido de gálio (Ga_2O_3).

Segundo Zaidel⁽¹⁶⁾, quando se aquecem amostras de óxidos de urânio, tório e zircônio, o óxido de gálio não reage quimicamente, salvo raras exceções, com o componente básico da amostra ou mesmo com as impurezas. Naturalmente, nos casos em que as substâncias utilizadas como carreadores reagem com a matriz e com as impurezas pode ocorrer uma mudança substancial na velocidade de evaporação das impurezas da amostra. Melamed e Saltykova⁽⁸⁾, usando traçadores radioativos (^{113}Sn e ^{123}Sn), verificaram que a velocidade de evaporação do estanho no óxido de titânio aumenta quando se introduz enxofre elementar na amostra. Os autores explicam este fato pela formação do sulfeto de estanho que é volátil.

O cloreto de prata (AgCl), introduzido na amostra como carreador, exerce grande influência na velocidade de evaporação de um certo número de impurezas. Observa-se o mesmo efeito quando se utilizam os cloretos de chumbo e cobre. Os fenômenos observados podem ser explicados pelo fato de que quando a temperatura aumenta ocorrem reações químicas do tipo:





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

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

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

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Plano de Trabalho

Estudo da eficiência de algumas substâncias usadas como carreadores espectroquímicos na volatilização de elementos traços (microconstituintes) de uma matriz de tetrafluoreto de urânio (UF_4); aplicação da técnica da destilação fracionada. Estabelecimento de um método espectrográfico direto para determinação de microconstituintes em UF_4 .

III.2 Estudo de Carreadores Espectroquímicos

Desenvolveu-se toda a parte experimental segundo a técnica da destilação fracionada com carreadores e excitação em arco de corrente contínua.

Todos os ensaios e estudos realizados foram feitos com uma amostra de UF_4 (operação 7/3) proveniente da Usina Piloto do Centro de Engenharia Química do IPEN.

As conclusões referentes a problemas de volatilização e de detecção dizem respeito às impurezas originalmente presentes na amostra de UF_4 mencionada (Al, B, Cr, Fe, Mn e Si); os casos em contrário, como o uso de um determinado padrão, serão mencio-

nados à parte.

III.2.1 Carreadores que podem Formar Fluoretos de Baixa Volatilidade

Inicialmente ensaiou-se a eficiência de algumas substâncias (carreadores espectroquímicos) na volatilização de alguns elementos (residual) de uma matriz de UF_4 .

A idéia fundamental foi a de fazer com que o fluor presente no UF_4 reagisse durante a descarga, na própria cavidade do eletrodo, com um elemento metálico (carreador), levando à formação de um fluoreto de baixa volatilidade e impedindo que o UF_4 , mais volátil, entre na zona de descarga. O urânio possui um espectro complexo devido à multiplicidade das configurações eletrônicas de seus átomos neutros e ionizados e, em geral, interfere sobre os espectros de outros elementos químicos também presentes na amostra.

Em um ensaio preliminar estudou-se uma série de substâncias na proporção de 25% em relação a matriz de UF_4 , que poderiam levar à formação de um fluoreto de baixa volatilidade (Tabela I).

TABELA I - Fluoretos de Baixa Volatilidade

Carreadores	Fluoretos	Ponto de Ebulição dos Fluoretos (°C)
-	UF ₄	960
CaO	CaF ₂	1360
Li ₂ CO ₃	LiF	1676
CdO	CdF ₂	1758
BaCO ₃	BaF ₂	2137
MgO	MgF ₂	2239
La ₂ O ₃	LaF ₃	2330

Fez-se a interpretação dos resultados pela comparação visual dos espectros emitidos pelo urânio e elementos traços também presentes na amostra.

A eficiência do carreador foi estudada principalmente em função da supressão da volatilização do urânio mas também em relação à volatilização dos microconstituintes. Das substâncias usadas, o MgO e o Li₂CO₃ foram as que melhor suprimiram a volatilização do UF₄.

III.2.2 Ensaíos com Diferentes Concentrações dos Carreadores MgO e Li₂CO₃

A fim de determinar a melhor concentração do carreador (volatilização das impurezas e supressão da volatilização do urânio) foram preparadas as seguintes misturas:

10% MgO - 90% UF ₄	10% Li ₂ CO ₃ - 90% UF ₄
20% MgO - 80% UF ₄	20% Li ₂ CO ₃ - 80% UF ₄
30% MgO - 70% UF ₄	30% Li ₂ CO ₃ - 70% UF ₄

As amostras foram excitadas em um arco de corrente contínua de 8A.

Pela interpretação dos espectros obtidos conclui-se que o MgO e o Li_2CO_3 se equivalem no que diz respeito a supressão da volatilização do UF_4 . Por outro lado, optou-se pelo emprego do óxido de magnésio, porque particularmente na concentração de 30% em relação ao UF_4 , resulta em uma maior sensibilidade para a detecção de um grupo considerável de impurezas presentes na amostra.

III.2.3 Ensaíos com Misturas de Carreadores

Estes ensaios foram feitos com a finalidade de se introduzir na amostra, além do carreador MgO, um sal de metal alcalino, de baixo potencial de ionização. Os sais alcalinos, como o NaCl, além de estabilizarem a queima, diminuem a temperatura do arco elétrico e, conseqüentemente, dificultam ainda mais a entrada de urânio na zona de descarga.

Ensaíaram-se as seguintes misturas:

15% MgO - 15% NaCl - 70% UF_4

20% MgO - 10% NaCl - 70% UF_4

25% MgO - 5% NaCl - 70% UF_4

Estudou-se paralelamente correntes de 8, 9 e 10A. Deduziu-se como mais adequado um arco de 10A, pois intensidades menores mostraram resultar em uma diminuição da volatilização das impurezas. Intensidades maiores darão lugar a uma volatilização rápida, aumentando a probabilidade de entrada de urânio na zona de descarga, tanto por volatilização como por projeção de amo-

tra para fora da cratera do eletrodo.

Comprovou-se que a mistura 10% NaCl, 20% MgO e 70% UF₄ e uma corrente de 10A, foram as melhores condições estudadas em termos de baixo fundo espectral, redução da entrada de urânio no arco e aumento da volatilização das impurezas presentes no UF₄.

Mesmo com o uso de um carregador adequado, em termos da supressão da volatilização do urânio e eficiência na volatilização das impurezas, verificou-se que ocorrem projeções de partículas de urânio para a região do arco, em quantidades muito maior do que acontece normalmente com o octóxido de urânio (U₃O₈).

III.2.4 Ensaíos com Aglomerantes

Durante os ensaios anteriores observou-se a projeção de partículas da amostra para fora da cratera do eletrodo durante a queima. Para que se pudesse eliminar o problema da projeção programou-se uma série de ensaios inéditos na técnica da destilação fracionada com carreadores, baseados na adição de gotas de uma solução de gelatina, goma arábica e cola Tenaz diretamente no eletrodo, sobre a pastilha de UF₄ já perfurada (itém III.4.2).

Foram preparadas soluções a 1%, em volume, de Tenaz e de goma arábica a partir das soluções comerciais destas substâncias; a solução de gelatina a 0,5% em peso foi preparada com gelatina p.a. da Merck.

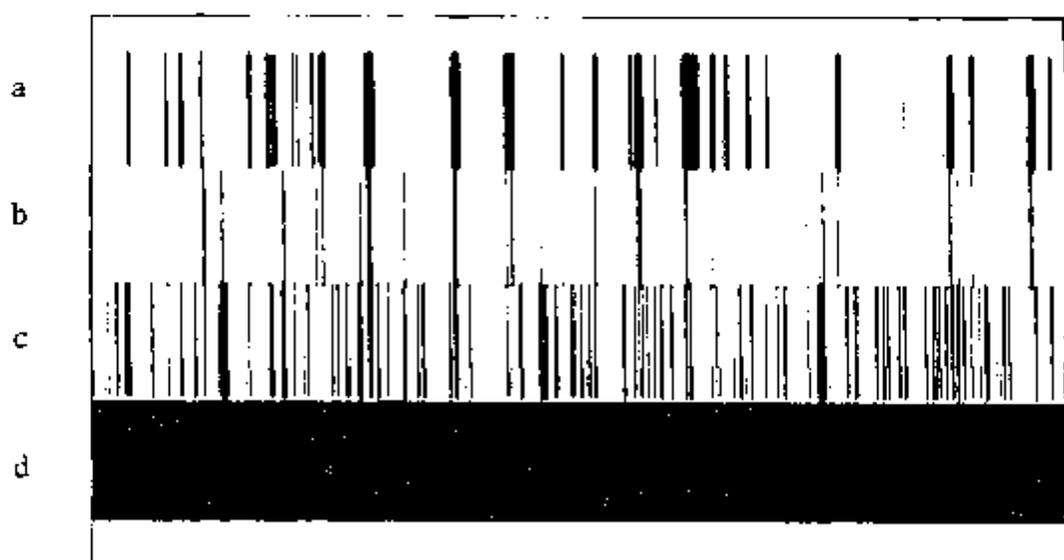
Os ensaios foram feitos adicionando-se 1 e 2 gotas de cada substância, independentemente. De início foi usado a goma arábica e constatou-se, por meio de análise espectrográfica qualitativa, uma quantidade apreciável de boro, o que eliminou a possibilidade de uso desta substância. Nos ensaios realizados com as soluções de cola Tenaz e gelatina, usou-se 1 e 2 gotas de ca-

da substância. Após a adição das soluções os eletrodos são secos por um período de 30 minutos sob uma lâmpada de raios infravermelho. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego de uma gota da solução de gelatina (ausência de projeção da amostra e melhor detecção das impurezas).

A fim de se demonstrar o efeito da adição da gota da solução de gelatina, foram feitos ensaios com uma amostra de UF_4 (op 7/3).

Os resultados estão ilustrados na figura 2.

FIGURA 2 - Espectros obtidos a partir de uma amostra de UF_4 , com e sem emprego de carreadores e da solução de gelatina.



- a - espectro de ferro (referência).
- b - uso dos carreadores MgO e NaCl com adição da gota da solução
- c - uso dos carreadores MgO e NaCl
- d - amostra de UF_4 sem adição de carreadores e da gota da solução de gelatina.

A figura 2 permite as seguintes observações:

1) A parte d da fig. 2 mostra a alta volatilidade do UF_4 , pois o espectro obtido é extremamente intenso.

2) O espectro c ilustra a supressão da volatilidade do UF_4 quando se usa o óxido de magnésio (MgO) e o cloreto de sódio (NaCl).

3) O espectro b mostra que com a adição da gota da solução de gelatina há uma maior redução do fundo espectral e das interferências produzidas pelo espectro de urânio. Verifica-se também, uma melhor detecção das impurezas presentes na amostra.

III.3 Estudo da Volatilização dos Elementos: Placa Móvel

Um meio utilizado em análise espectroquímica para investigar a volatilização dos elementos é a chamada técnica da placa móvel. Esta técnica consiste em registrar os espectros emitidos por uma amostra, em intervalos de tempos iguais e consecutivos, sem interrupção do arco elétrico. Na prática, movimentou-se a placa fotográfica de 2 mm após cada intervalo de tempo de 5 segundos, completando um período total de queima de 60 segundos. Fez-se o estudo da placa móvel em triplicata, utilizando o padrão 2 (Tabela III). Por meio das intensidades relativas dos espectros correspondentes às impurezas em cada um dos intervalos de tempo considerados, pode-se conhecer aproximadamente quando um determinado elemento iniciou e quando terminou sua volatilização.

Por intermédio desses resultados foi possível estabelecer os tempos de exposição e pré-exposição (item III.4.7).

III.4 O Método Espectroquímico

III.4.1 Preparação dos Padrões Espectrográficos

Os padrões foram preparados a partir de uma amostra de UF_4 (operação 7/3) procedente da usina piloto do Centro de Engenharia Química do IPEN. Preparou-se, inicialmente, um padrão concentrado adicionando-se ao UF_4 os óxidos dos distintos elementos, todos eles de pureza espectral (Johnson Matthey), segundo a técnica de homogeneização sólido-sólido, realizada em almofariz de Kennametal (carbeto de tungstênio). A Tabela II ilustra a preparação do padrão concentrado, com indicação dos compostos utilizados e as massas empregadas para a síntese de 1 g deste padrão.

TABELA II - Preparação de 1 g de padrão concentrado (conc. I) -
Técnica de preparação: homogeneização sólido-sólido.

ELEMENTO	% ELEMENTO	COMPOSTO DE PARTIDA	MASSA EM GRAMA DO COMPOSTO DE PARTIDA
Fe	4	Fe_2O_3	0,0572
Cr	4	Cr_2O_3	0,0585
Ni	4	NiO	0,0509
Si	4	SiO_2	0,0856
Zn	4	ZnO	0,0498
Al	2	Al_2O_3	0,0556
Mn	2	Mn_3O_4	0,0316
Mo	2	MoO_3	0,0300
V	2	V_2O_5	0,0514
Sn	2	SnO_2	0,0254
Pb	2	PbO	0,0215
B	1	H_3BO_3	0,0572
Cd	1	CdO	0,0114
Ag	1	$AgNO_3$	0,0157
U	30	UF_4	0,3982

Para que se pudesse compor os demais padrões foi necessário fazer diluições sucessivas do concentrado I com a matriz UF_4 . A Tabela III ilustra a composição dos padrões

III.4.1.1 Preparação dos Padrões Espectrográficos com uma amostra de UF_4 Proveniente do Canadá. Determinação de Fe e Ni.

Devido ao teor residual dos elementos Fe e Ni no UF_4 da Usina Piloto do CEQ foi necessário usar um UF_4 de procedência canadense (sem maiores referências) para que se pudesse compor os padrões. O uso do UF_4 do CEQ acarretaria em um certo prejuízo, em termos de uma determinação ao redor do limite inferior do intervalo de concentração. Preparou-se inicialmente, um padrão concentrado pela adição dos compostos dos elementos (Fe e Ni) à matriz de UF_4 , segundo a técnica de homogeneização sólido-sólido.

Por diluições sucessivas do concentrado I com UF_4 canadense, preparou-se os seguintes padrões: 400; 200; 100; 50; 20; 10; 4; 2 e 1 ppm.

III.4.2 Mistura com Carreadores e Preparação dos Eletrodos

Os carreadores MgO e NaCl são adicionados conjuntamente a cada um dos padrões nas proporções de 20 e 10%, respectivamente. Colocam-se as misturas em pequenos frascos de poliestireno para homogeneização no vibrador mecânico (Wig-L-Bug), durante 15 minutos.

Transfere-se 100mg de cada mistura homogeneizada para eletrodos de grafita (AGKSP - 9066 National Carbon Co.) com o auxílio de um pequeno funil.

TABELA III - Composição dos Padrões de Impurezas em Tetrafluoreto de Urânio

ELEMENTOS	CONC. I %	CONC. II %	PADRÃO 1 ppm	PADRÃO 2 ppm	PADRÃO 3 ppm	PADRÃO 4 ppm	PADRÃO 5 ppm	PADRÃO 6 ppm	PADRÃO 7 ppm	PADRÃO 8 ppm	PADRÃO 9 ppm
Fe, Cr, Ni Si, Zn	4	0,4	400	200	100	50	20	10	4	2	1
Al, Mn, Mo V, Sn, Pb	2	0,2	200	100	50	25	10	5	2	1	0,5
B, Cd, Ag	1	0,1	100	50	25	12,5	5	2,5	1	0,5	0,25

Por meio de um estilete de aço inoxidável (Fig. 3) comprime-se a mistura no eletrodo, abrindo-se um canal desde a superfície até a base da amostra. Este orifício tem a finalidade de facilitar o escape dos gases formados durante a excitação e localizados no interior da amostra.

Sobre a pastilha de UF_4 já perfura, adiciona-se 1 gota de uma solução de gelatina a 0,5%. Após a adição, os eletrodos são secos por um período de 30 minutos sob uma lâmpada de raios infravermelho.

III.4.3 *Preparação de Amostras para Análise Espectrográfica de Impurezas em UF_4*

As amostras são preparadas de maneira semelhante aos padrões. Inicialmente ela é pulverizada em um almofariz de Kennametal. Em seguida adicionam-se os carreadores MgO e NaCl na proporção de 20 e 10%, respectivamente, à matriz de UF_4 e homogeneiza-se em um vibrador misturador (Wig-l-Bug) por um período de 15 minutos. A preparação do eletrodo, incluindo a gota da solução de gelatina se faz do mesmo modo que para os padrões.

III.4.4 *Técnica da Dupla Exposição: Determinação de Boro e Cádmi*

Para a determinação de B e Cd usou-se a técnica da dupla exposição, pois as sensibilidades alcançadas com uma única exposição não foram suficientes para se estabelecer limites adequados de determinação. Esta técnica consiste na sobreposição de dois espectros obtidos por exposições consecutivas, sem movimentar a chapa fotográfica. Em outras palavras, a chapa fotográfica é sen

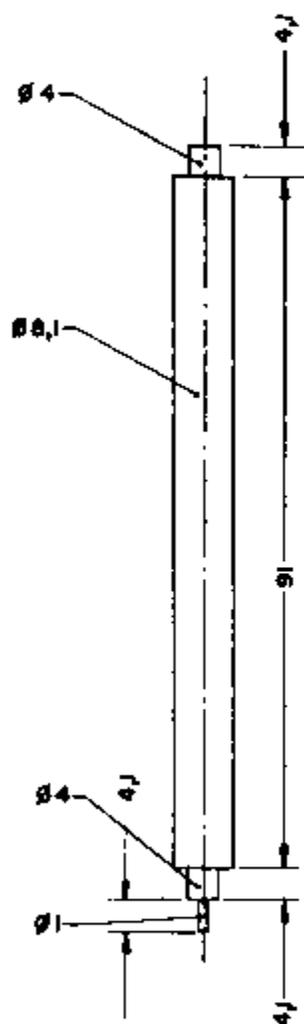


Figura 3: Geometria e dimensões (em mm) do estilete de Aço Inoxidável utilizado na preparação da pastilha na Eletrodo.

sibilizada duas vezes por meio de queimas consecutivas, sem que haja movimentação do chassís onde a placa se encontra. Com o auxílio desta técnica pode-se determinar B e Cd dentro de intervalos de concentração mais adequados para o método espectroquímico proposto.

III.4.5 Linhas Analíticas Utilizadas

Quando se trabalha com elementos traços, a linha espectral escolhida deve apresentar boa sensibilidade, isto é, provocar enegrecimento na chapa ou filme fotográfico, mesmo que o elemento a ser analisado esteja em baixa concentração (traços).

Na escolha da linha espectral também deve-se considerar preferencialmente regiões de pouco fundo e evitar qualquer interferência proveniente de espectros de outros elementos.

As melhores linhas espectrais para os elementos estudados foram selecionadas por meio das tabelas de comprimento de onda - do National Bureau of Standards⁽¹⁴⁾ e estão compreendidas entre 2200 e 3400 Å. Os comprimentos de onda das linhas escolhidas para os elementos estudados neste trabalho estão relacionados na Tabela IV.

TABELA IV - Linhas Espectrais Utilizadas na Determinação de Elementos Traços em Tetrafluoreto de Urânio.

ELEMENTOS	COMPRIMENTOS DE ONDA (Å)	ELEMENTOS	COMPRIMENTOS DE ONDA (Å)
Ag	3382,89	Mo	3132,59
Al	3082,16	Ni	3050,82
B	2497,73	Pb	2833,06
Cd	2288,02	Si	2506,90
Cr	2677,16	Sn	2429,49
Fe	2599,39	V	3183,98
Mn	2605,69	Zn	3345,02

III.4.6 Equipamentos e Acessórios

Espectrôgrafo de Emissão

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

Fonte de Excitação

Modelo Standard Varisource da Jarrell-Ash Co.

Microfotômetro

Microfotômetro digital comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador

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

Chapas Fotográficas

Utilizaram-se chapas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº1 (SA-1) de 10cm de largura por 25cm de comprimento. Estas placas se caracterizam por sensibilidade moderada, granulação fina, poder de resolução extremamente elevado e alto contraste. Seu uso é adequado para análise ao nível de traços na região espectral de 2200 a 4400 Å.

Eletrodos

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

Anodo: AGKSP - 9066

Catodo: SPKL - 4236

Suporte: AGKSP - 9068

III.4.7 Condições Experimentais

Descrevem-se, resumidamente, as condições experimentais para o uso do Espectrôgrafo, Microfotômetro e Fotoprocessador:

Rede de Difração

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

Posição da Rede de Difração

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

Fenda do Espectrôgrafo

10 μ de abertura.

Carga do Anodo

100 mg de amostra.

Distância entre os eletrodos e a fenda do Espectrôgrafo

49 cm.

Distância entre o catodo e o anodo (GAP)

4 mm.

Tempo de pré-exposição

B e Cd (Dupla Exposição) - zero.

Fe e Ni (UF₄ Canadá) - cinco segundos.

Outros elementos (UF₄-CEQ) - cinco segundos.

Tempo de exposição

B e Cd (Dupla Exposição) - trinta segundos, em cada exposição.

Fe e Ni - vinte e cinco segundos.

Outros elementos - trinta segundos.

Corrente Elétrica

10 ampêres, arco de corrente contínua, estabilizada para 230 volts.

Placas Fotográficas

2 SA-1.

Revelação

3 minutos a 18^oC, revelador D-19 Kodak.

Largura da Fenda do Microfotômetro

5 μ .

Altura da Fenda do Microfotômetro

0,7 mm.

III.4.8 Curvas Analíticas e Intervalos de Concentração

As curvas analíticas foram construídas a partir dos resultados obtidos pela excitação dos padrões contendo 20% MgO e 10% NaCl. A fim de se obter valores médios, faz-se a exposição de cada padrão três vezes, nas condições mencionadas no item III.4.7.

Aos valores de transmitância (T), obtidos das linhas espectrais nas exposições dos padrões, aplicou-se a transformada de Seidel ($\frac{100}{T} - 1$). Esta relação foi empregada para aumentar a linearidade da curva de calibração da emulsão fotográfica. Construíam-se as curvas analíticas dos elementos colocando-se em gráfico os logaritmos das intensidades relativas versus os logaritmos das concentrações correspondentes. Estas curvas estão ilustradas nas figuras 4, 5, 6, 7 e 8. Os intervalos úteis de determinação dos 14 elementos que se encontram na Tabela V correspondem ao emprego de padrões preparados com o UF₄ procedente da Usina Piloto do CEQ, exceto os elementos Fe e Ni, para os quais utilizou-se padrões sintetizados com o UF₄ proveniente do Canadá.

Quando confirmada a presença de um determinado teor residual, fez-se a correção necessária na curva analítica pelo método das aproximações sucessivas⁽⁹⁾.

A presença de teores residuais de diversos elementos na matriz de tetrafluoreto de urânio e nos eletrodos de grafita utilizados, acarretou deslocamento dos intervalos de concentração para valores mais altos. Assim, elementos como Al, B, Cr, Fe, Mn e Si poderiam facilmente ser determinados em concentrações inferiores às indicadas na Tabela V.

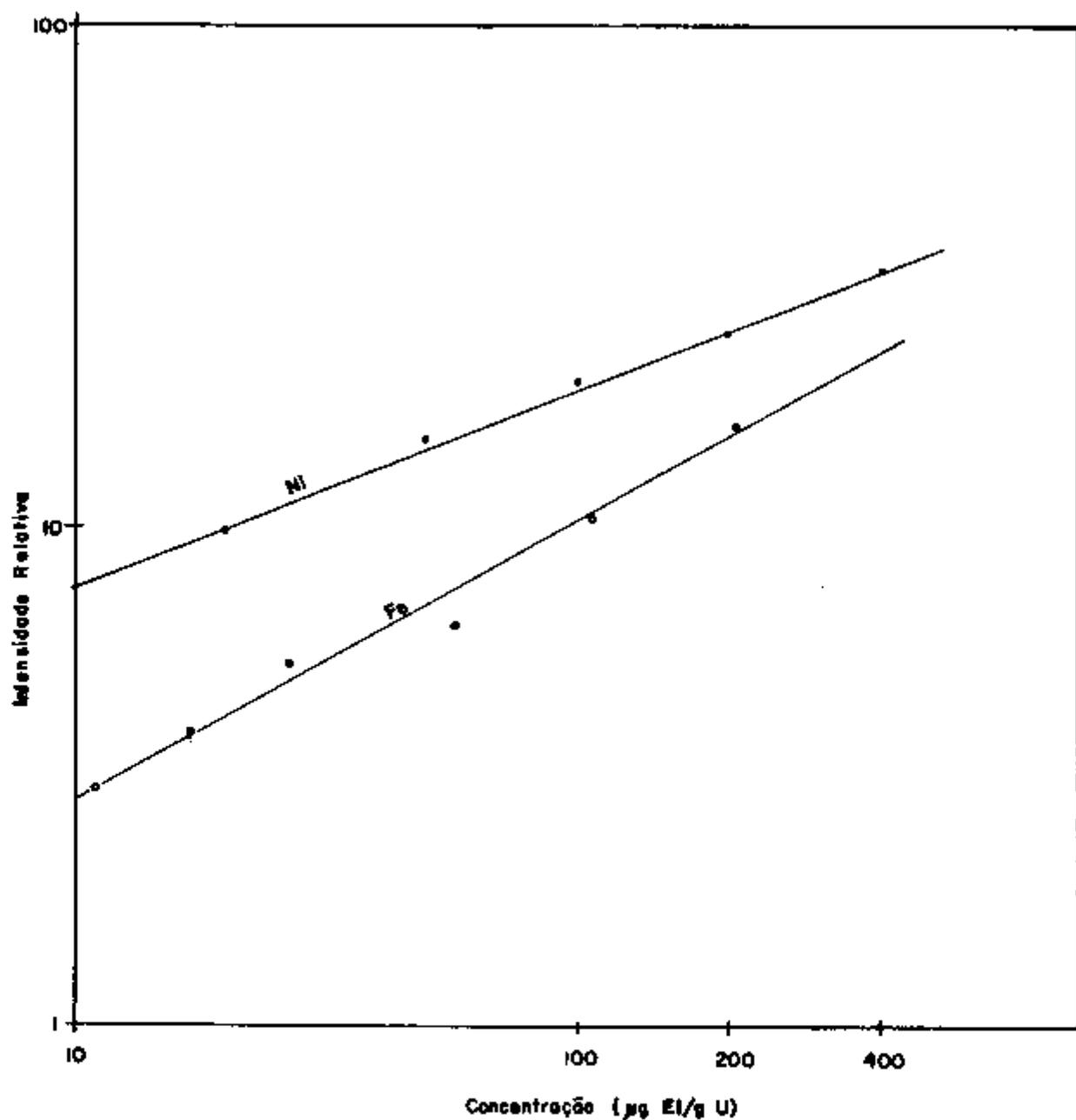


Figura 4: Curvas analíticas dos elementos:
Ni (3050,82 Å), Fe (2599,39 Å)

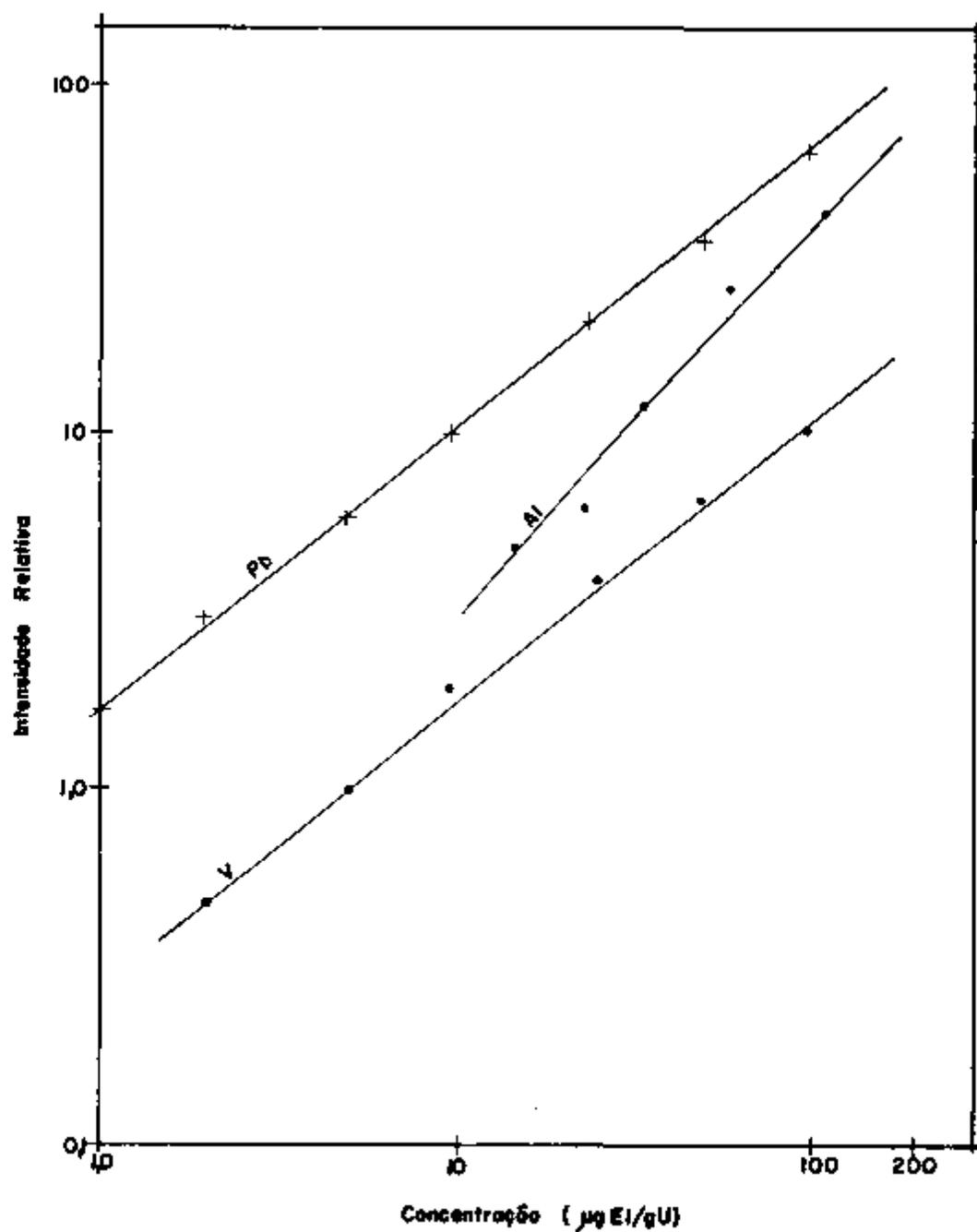


Figure 5: Curvas analíticas dos elementos:
 Pb(2833,06 Å), Al(3050,82 Å)
 V(3183,98 Å)

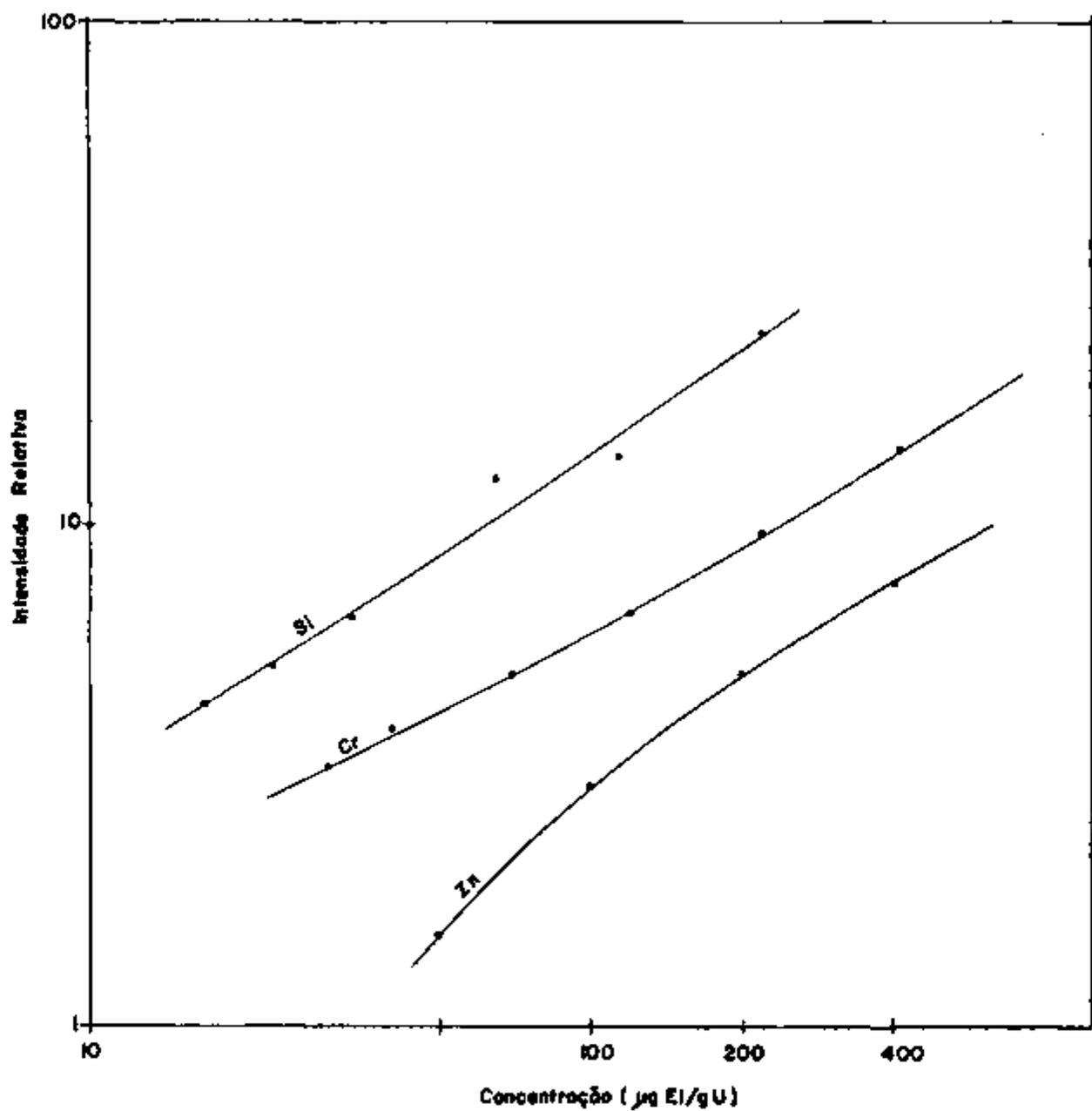


Figura 6: Curvas analíticas dos elementos
 Si (2806,90 Å), Cr (2677,16 Å)
 Zn (3345,02 Å)

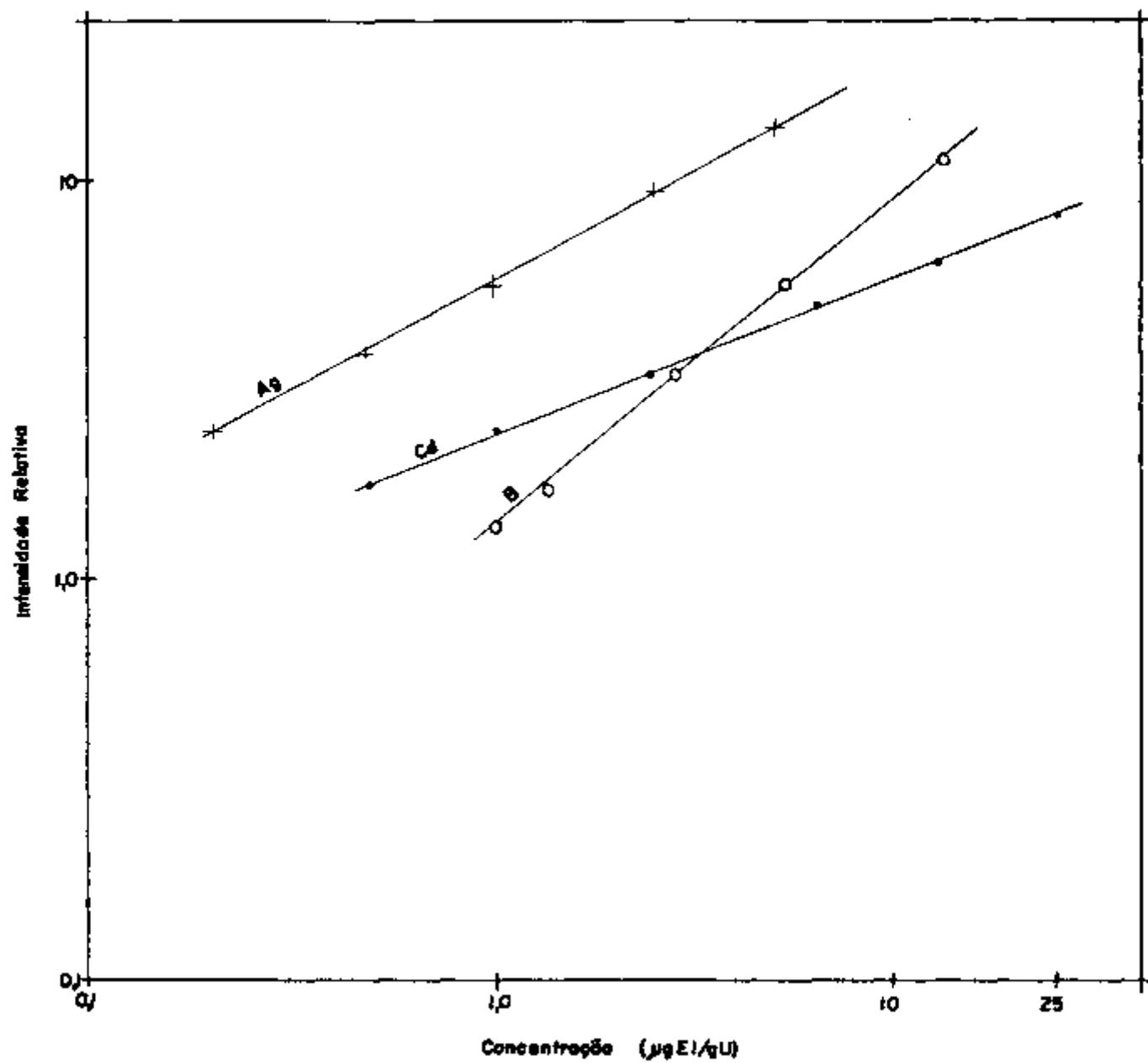


Figura 7. Curvas analíticas dos elementos:
 Ag (3382,89Å), Cd (2288,02Å)
 B (2497,73Å)

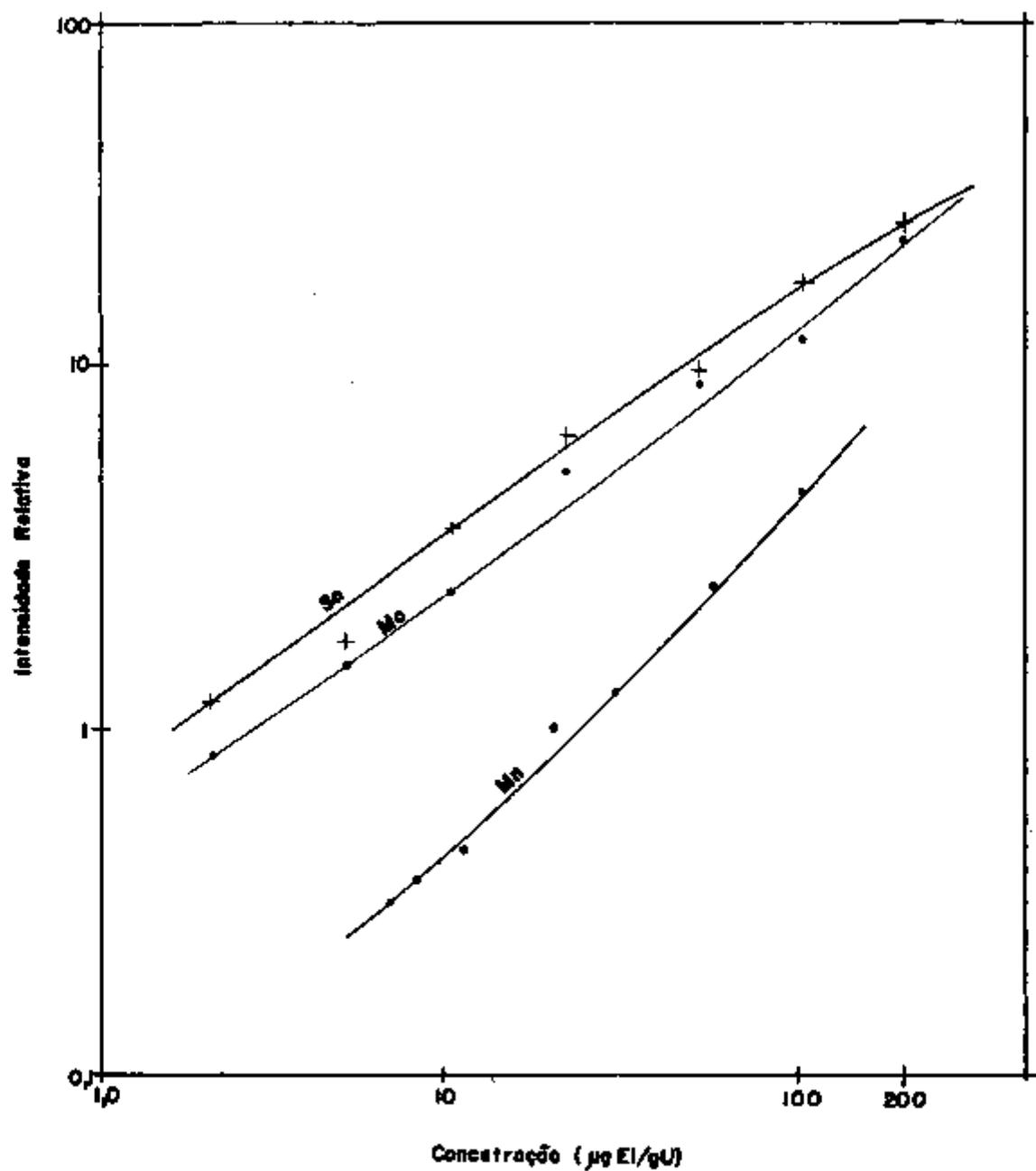


Figura 8: Curvas analíticas dos elementos:
 Sn (2429,49 Å), Mo (3132,59 Å)
 Mn (2605,59 Å)

TABELA V - Intervalo útil de concentração de 14 elementos em Tetrafluoreto de Urânio, segundo o método proposto (valores indicados em μg impureza / g UF_4)

ELEMENTO	INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	TEOR RESIDUAL CALCULADO ($\mu\text{g/g}$)
Ag	0,25 - 5,0	
Al	12 - 110	10
B	0,9 - 13,0	0,4
Cd	0,25 - 12,5	
Cu	30 - 120	20
Fe	9 - 200	7
Mn	7 - 106	6
Mo	2 - 200	
Ni	10 - 400	
Pb	1 - 100	
Si	17 - 213	13
Sn	2 - 200	
V	2 - 100	
Zn	50 - 400	

III.4.9 Precisão do Método Espectroquímico

Não foi possível determinar a exatidão das análises por comparação dos resultados com outros métodos. Todavia, o estudo feito nos dá uma idéia da precisão do método e a viabilidade para sua aplicação. A precisão foi calculada em termos do coeficiente de variação⁽¹⁾ referente a um ponto médio da curva analítica. Realizaram-se os cálculos sobre vinte determinações para ca

da elemento e os resultados estão relacionados na Tabela VI.

TABELA VI - Precisão do método espectroquímico: resultado de 20 determinações para cada elemento.

ELEMENTO	COEFICIENTE DE VARIACÃO (C)	ELEMENTO	COEFICIENTE DE VARIACÃO (C)
Al	16,2	V	15,3
Pb	10,6	Ag	20,0
Mn	16,3	Fe	13,4
Si	12,2	Ni	18,0
Sn	9,8	B	10,8
Cr	19,0	Cd	15,0
Mo	24,0	Zn	15,2

Sendo:

$$C = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

onde: S = o desvio padrão, \bar{X} = a média aritmética das vinte determinações.

III.5 Estudo Comparativo: Carreadores Propostos x Literatura

Foram feitos estudos com a intenção de comparar as intensidades dos espectros obtidos com os carreadores propostos e com os carreadores sugeridos na literatura, bem como a supressão da volatilização do UF_4 .

As condições experimentais foram as mesmas usadas no desenvolvimento do método proposto, e os ensaios foram realizados com o padrão 5; os resultados obtidos se encontram na Tabela VII.

TABELA VII - Valores médios de intensidades relativas devidas à excitação do padrão 5 em mistura com os carreadores propostos e os descritos na literatura para análise de UF_4 .

ELEMENTOS	INTENSIDADES RELATIVAS			
	MgO NaCl	Y_2O_3 (11) Ga_2O_3	Y_2O_3 (11) NaCl	Al_2O_3 (12)
Sn 2497,73Å	3,0	-	-	-
Si 2506,90Å	7,5	20,0	-	15,0
Fe 2599,39Å	34,0	27,0	-	12,0
Mn 2605,69Å	13,0	-	5,0	-
Cr 2677,16Å	10,0	-	4,0	-
Ni 3030,82Å	19,0	-	8,8	-
Al 3082,16Å	15,0	-	4,0	1,8
Mo 3132,59Å	3,5	-	-	3,6
V 3183,98Å	5,0	-	-	5,4
Ag 3382,89Å	6,4	-	3,5	-

III.6 Análise da Pastilha por Difração de Raios-X

Com a finalidade de se investigar as reações que ocorrem na cratera do eletrodo a altas temperatura fez-se uma análise da pastilha após a queima, por Difração de Raios-X.

O diagrama de pó obtido (Debye-Scherrer) foi comparado com um diagrama de UO_2 de referência, possibilitando identificar a maioria das raias como sendo deste composto. Para as outras raias existentes no diagrama, foram calculadas as distâncias interplanares (d). Por meio da comparação destes valores com os

dados do arquivo da ASTM⁽²⁾, foi possível identificar estas raias como sendo do fluoreto de magnésio (MgF_2), o que comprova a idéia inicial da formação de um fluoreto de baixa volatilidade.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para facilitar a compreensão dos ensaios realizados, diversas observações e algumas conclusões já foram comentadas no capítulo III após a apresentação dos resultados obtidos em cada ensaio.

IV.1 *Estudo de Carreadores Espectroquímicos*

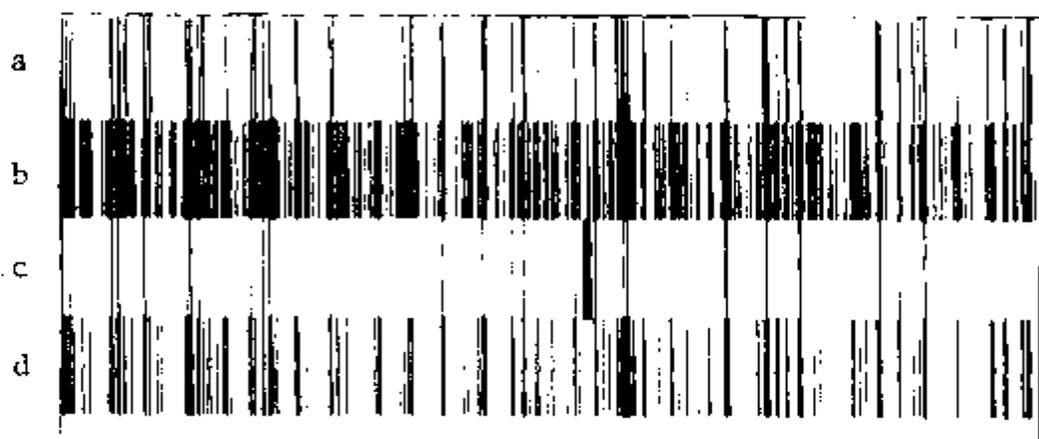
No estudo realizado com carreadores espectroquímicos, com a adição da solução de gelatina, pode-se constatar que a mistura 20% MgO e 10% NaCl adicionada à matriz UF_4 foi a que proporcionou melhores resultados. Nestas condições, a volatilização da matriz é muito pequena, a relação das intensidades linha-fundo é adequada, podendo-se determinar as impurezas, sem interferência do espectro de urânio.

IV.2 *Estudo Comparativo: Carreadores Propostos x Literatura*

Por meio do estudo feito com carreadores espectroquímicos (literatura x método proposto), com a finalidade de se comparar as intensidades obtidas (Tabela VII), pode-se notar que os espectros mais intensos dos elementos correspondem à mistura de

carreadores MgO e NaCl. Em relação ao boro e cádmio não foi possível comparar os valores de intensidades pois estes valores correspondem a exposição simples, obtidas em conjunto aos outros elementos.

FIGURA 9 - Espectros obtidos com os carreadores propostos e os principais carreadores mencionados na literatura.



Espectros: a) MgO e NaCl; b) Y_2O_3 e Ga_2O_3 ; c) ZnO; d) Y_2O_3 e NaCl.

Pela figura, não podemos ver com detalhes o efeito da maior ou menor volatilização dos elementos mas observa-se com facilidade o efeito da supressão da volatilização do urânio que é notável quando do uso da mistura MgO e NaCl.

IV.3 Projeção de Amostra

A preparação da pastilha é um fator muito importante para a queima da amostra. Após a perfuração da amostra com o estilete (figura 3) a pastilha obtida deverá apresentar uma superfície plana, lisa, isenta de rachaduras e grãos soltos, caso con-

trário, ocorrerá projeção de amostra. No caso do UF_4 , em particular, essas condições não foram suficientes, ocorrendo projeção de amostra durante o período instável do arco (5-10 segundos iniciais). Para eliminar o problema da projeção de amostra para fora da cratera do eletrodo adicionou-se uma solução de gelatina a 0,5% que neste caso atua como uma espécie de aglomerante, aderindo entre si as partículas de UF_4 e evitando, a projeção de amostra.

Um fenômeno semelhante conhecido como "popping" ocorre na análise de U_3O_8 , embora seja menos comum com outras matrizes. Este fenômeno se caracteriza pela projeção de toda a amostra da cratera do eletrodo, em geral durante o período inicial e instável do arco. O fenômeno é imprevisível e desconhecem-se as razões pelas quais ele ocorre.

IV.4 Intervalos de Concentrações

Os intervalos de concentrações apresentados na Tabela V preenchem, de uma maneira geral, as especificações necessárias para o controle analítico de UF_4 de maior pureza. Um dos problemas que acarretou um certo prejuízo para o método, em termos de uma determinação ao redor do limite inferior do intervalo de concentração, foi a presença de teores residuais de diversos elementos (Fe, Cr, Mn, B, Al e Si) na matriz de UF_4 usada na preparação dos padrões. A obtenção de limites mais baixos fica apenas na dependência de se dispor de um UF_4 de pureza espectrográfica.

IV.5 Técnica da Dupla Exposição

Por meio dos resultados obtidos com a técnica da dupla

exposição, pode-se notar uma melhor detecção dos elementos boro e cádmio. Os limites de detecção alcançados para o B e Cd foram de 0,9 e 0,5 ppm respectivamente, com um certo prejuízo para o B devido ao teor residual desse elemento no UF_4 usado como matriz.

Um outro meio de se aumentar a intensidade do espectro de algumas impurezas é utilizar eletrodos de grafita com dimensões superiores as normalmente empregadas. Esses eletrodos permitem acomodar massas da ordem de 300 mg compensando a perda de sensibilidade devida a diluição do UF_4 com os compostos usados como carreadores.

IV.6 Precisão do Método Espectroquímico

Para fins práticos, em termos de análise espectrográfica, uma precisão é considerada boa quando apresenta um coeficiente de variação (C) de 15 - 20% ou menos. A Tabela VI apresenta os coeficientes de variação para os diversos elementos, pela aplicação do método estudado. Apenas o elemento molibdênio apresentou coeficiente de variação um pouco elevado (24%). No geral, o método espectroquímico proposto apresentou uma boa precisão. Para melhorar a precisão do molibdênio é viável a aplicação da técnica do padrão interno.

IV.7 Considerações Finais

O método da destilação fracionada com carreadores pode ser aplicada para a determinação direta de impurezas em UF_4 . O resultado é um método relativamente simples, sensível, preciso e seu principal interesse reside na sua rapidez sem prejuízo à detecção das impurezas.

A solução de gelatina poderá ter seu uso estendido a outros casos em que ocorre projeção e conseqüentemente perda de quantidade considerável da amostra durante a queima.

Em relação a outros carreadores sugeridos na literatura, a mistura MgO e NaCl é particularmente eficiente, principalmente do ponto de vista da supressão da volatilização do urânio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. Reading, Mass., Addison Wesley, 1961. p.116-18.
- 2 ALPHABETICAL Index: Inorganic compounds. Joint Committes on Powder Diffraction Standards, 1968.
- 3 ATWELL, G.M. & HELLER, A.H. Determination of Mo and U in uranium tetrafluoride. Sem local, USAEC, 1962. (TID-17030).
- 4 BOUMANS, P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation. London, Hilger & Watts, 1966.
- 5 CAPDEVILA, C.; ROCA, M.; ALVAREZ, F. Determinación espectrografica de boro e silicio en tetrafluoruro de uranio: Estudios de las reacciones que tienen lugar e el cráter del eletrodo al utilizar ZnO como supressor de la excitación del uranio. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1973. (JEN-269).
- 6 DALE, S.L. A direct carrier distillation procedure for the spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. Appl.Spectrosc., 28:564-68, 1974.
- 7 FRED, M. & SCRIBNER, B.F. Spectrochemical methods. In: RODDEN, C.J., editor. Analytical chemistry of Manhattan project. New York, McGraw-Hill, 1956, p.634 (National Nuclear Series. Manhattan project section, v.8).

- 8 MELAMED, Sh.G. & SALTYKOVA, A.M. Lab., 23:573, 1957 apud ZAJDEL, A.N.; KALITEEVSKII, N.I.; LIPIS, L.V.; CHAICA, M.P. Emission analysis of atomic materials. Sem local, Sem editor, 1963, p.324 (AEC-TR-5745 vol.1).
- 9 NACHTRIEB, N.H. Principles and practice of spectrochemical analysis. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1950.
- 10 NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO. Chemistry manual of feed materials production center. Cincinnati, Ohio, 1964, (TID-7022 vol.2).
- 11 PEREZ, C.; ROCA, M.; GONZALEZ, A.F. Determinación espectrografica de impurezas en tetrafluoruro de uranio. An. Fis., 63:289-95, 1967.
- 12 PODBNIK, B. & SPENKO, M. Direct spectrographic determination of impurities in uranium tetrafluoride. Anal.Chim. Acta, 34:294-301, 1966.
- 13 SCRIBNER, B.F. & MULLIN, H.R. Carrier-distillation method of spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium base materials. J.Res.Natl.Bur.Stand., A 37:379-89, 1946.
- 14 UNITED STATES. Department of Commerce. National Bureau of Standards, Washington, D.C. Tables of spectral-line intensities, part 1-2. Washington, D.C., 1961. (NBS monograph, 32).

- 15 VAINSHTEIN, E.E. & BELYAEV, Y.I. Zn.Anal.Khim., 13:388, 1958 apud ZAIDEL, A.N.; KALITSEVSKII, N.I.; LIPIS, L.V.; CHAICA, M.P. Emission spectrum analysis of atomic materials. Sem local, Sem editora, 1963. p.327 (AEC-TR-5745 vol.1).
- 16 ZAIDEL, A.N.; KALITSEVSKII, N.I.; LIPIS, L.V.; CHAICA, M.P. Emission spectrum analysis of atomic materials. Sem local, Sem editora, 1963. (AEC-TR-5745 vol.2).