



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CORPOS DE
ALUMINA, A VERDE E APÓS SINTERIZAÇÃO, OBTIDOS
PELOS PROCESSOS DE PRENSAGEM UNIAXIAL,
PRENSAGEM ISOSTÁTICA E PRENSAGEM
UNIAXIAL E ISOSTÁTICA**

ANTONIO CARLOS DE CAMARGO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
1993**

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

COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CORPOS DE ALUMINA, A VERDE E
APÓS SINTERIZAÇÃO, OBTIDOS PELOS PROCESSOS DE PRENSAGEM UNIAXIAL,
PRENSAGEM ISOSTÁTICA E PRENSAGEM UNIAXIAL E ISOSTÁTICA

ANTONIO CARLOS DE CAMARGO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU
DE "MESTRE EM CIÊNCIAS" NA ÁREA DE
TECNOLOGIA NUCLEAR

ORIENTADOR: DR. JOSÉ CARLOS BRESSIANI



SÃO PAULO

- 1993 -

A Deus,
Ao meu filho João Gabriel
Aos meus pais e
A Ruti

AGRADECIMENTOS

Ao INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SAO PAULO, representado pelo DR. PAULO AFFONSO DOIN, Coordenador da DIVISÃO DE QUÍMICA, e pelo DR. EVARISTO PEREIRA GOULART, Chefe do AGRUPAMENTO DE TECNOLOGIA INORGÂNICA, pela oportunidade e condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, representado pelo DR. JOSÉ CARLOS BRESSIANI, meu orientador, pelo apoio e incentivo à concretização desta dissertação.

Às seguintes empresas, pelo fornecimento de materiais e de informações técnicas:

- ALCOA - ENG. SÉRGIO LUIZ VENDRASCO
- AIR PRODUCTS - ENG. FERNANDO PEREIRA JUNIOR
- ULTRA-QUÍMICA - QUÍMICO REINALDO WERNECK LINHARES

Ao ENG. MARCO ANTONIO P. JORDÃO - IPT/DQ pelas discussões e incentivo.

Ao ENG. LUIZ H. IMAI da PULSAR TECNOLOGIA, pela amizade e apoio em diversas etapas do trabalho.

Ao amigo LUCIANO, pelo fornecimento de materiais e informações.

A todos aqueles funcionários do IPEN, IPT e de outras empresas que, de alguma forma, colaboraram na elaboração deste trabalho, permitindo que se atingissem os objetivos propostos.

À professora e analista de sistemas ELENICE ELIANA TEIXEIRA, pela amizade, revisão do texto e inestimável ajuda.

À secretária Elza Aparecida Oliveira, pela presteza e incansável colaboração.

TABELAS

	PAG.
IV.1 - Análise química da alumina recebida e da alumina moída.....	34
IV.2 - Características das barbotinas com diferentes proporções de polietilenoglicol e álcool polivinílico.....	35
IV.3 - Características dos pós obtidos.....	36
IV.4 - Características dos corpos verdes.....	36
IV.5 - Características dos corpos sinterizados.....	37
IV.6 - Distribuição granulométrica do pó M3.....	38
IV.7 - Densidade e tensão de ruptura à compressão diametral dos corpos verdes.....	40
IV.8 - Densidade, porosidade aberta e absorção de água dos corpos sinterizados.....	41

FIGURAS

	PAG.
II.1 - Prensagem uniaxial.....	53
II.2 - Prensagem isostática.....	53
II.3 - Esquema da geometria de sinterização de duas esferas mostrando seis caminhos alternativos de transporte de material.....	53
IV.1 - Distribuição granulométrica da alumina recebida e da alumina moída.....	54
IV.2 - Micrografia da alumina como recebida.....	54
IV.3 - Alumina atomizada.....	55
IV.4 - Superfície de fratura. Corpo verde prensado uniaxialmente a 6 MPa.....	56
IV.5 - Superfície de Fratura. Corpo verde prensado uniaxialmente a 15 MPa.....	56
IV.6 - Superfície de fratura. Corpo verde prensado uniaxialmente a 150 MPa.....	57
IV.7 - Superfície de fratura. Corpo verde prensado isostaticamente a 200 MPa.....	58
IV.8 - Superfície de fratura. Corpo verde prensado uniaxialmente a 15 MPa e isostaticamente a 200 MPa.....	59
IV.9 - Superfície de fratura. Corpo sinterizado prensado uniaxialmente a 150 MPa.....	60

PAG.

IV.10 - Superfície de fratura. Corpo sinterizado, prensado isostaticamente a 200 MPa.	61
IV.11 - Superfície de fratura. Corpo sinterizado prensado uniaxialmente a 15 MPa e isostaticamente a 200 MPa.....	62

SUMÁRIO

	PAG.
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1 - Alumina.....	5
II.2 - Prensagem uniaxial.....	7
II.3 - Prensagem isostática.....	9
II.4 - Influência das características do pó cerâmico no processo de prensagem.....	11
II.5 - Aditivos para compactação.....	12
II.6 - Sinterização.....	18
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
III.1 - Caracterização da alumina.....	21
III.2 - Definição dos aditivos para o pó de prensagem.....	22
III.3 - Estudo dos diferentes processos de conformação por prensagem.....	25

	PAG.
III.3.1 - Preparação e caracterização das barbotinas.....	25
III.3.2 - Preparação e caracterização do pó de prensagem.....	26
III.3.3 - Definição das pressões de prensagem.....	27
III.3.4 - Conformação e caracterização dos corpos de prova	29
III.3.5 - Sinterização e caracterização dos corpos de prova.....	32
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
IV.1 - Alumina.....	34
IV.2 - Aditivos para o pó de prensagem.....	35
IV.3 - Estudo de prensagem.....	38
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	 43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CORPOS DE ALUMINA, A VERDE E APÓS SINTERIZAÇÃO, OBTIDOS PELOS PROCESSOS DE Prensagem UNIAXIAL, Prensagem ISOSTÁTICA E Prensagem UNIAXIAL E ISOSTÁTICA

Antonio Carlos de Camargo

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da influência de diferentes processos de conformação por prensagem, nas propriedades de peças de alumina. São enfocados os processos de prensagem uniaxial, isostática e a combinação de ambos.

Para preparação das massas de alumina para prensagem foram realizados testes com dois tipos de polietilenoglicol (PEG), PEG 200 e PEG 1000, associados a um tipo de álcool polivinílico (PVA), AIRVOL 203. Os resultados obtidos levaram à definição do uso de 60% de PEG 200 e 40% de PVA, como aditivos da massa usada para estudos dos diferentes processos de conformação por prensagem.

A pressão máxima utilizada nos três processos de prensagem foi de 200 MPa. Esta pressão foi definida em função da disponibilidade dos equipamentos e da avaliação visual dos corpos compactados nesta pressão. As demais pressões de conformação foram 50, 100 e 150 MPa.

Para o processo que combinava prensagem uniaxial e isostática, a pressão uniaxial foi de 15 MPa. Esta pressão foi definida através de testes de conformação, tendo sido escolhida por ser a menor pressão que permitia o manuseio dos corpos sem danos.

Foram determinadas as características dos corpos verdes e após sinterização a 1700°C, obtidos pelos três processos de conformação nas pressões citadas acima.

Os resultados da densidade, absorção de água e porosidade dos corpos sinterizados, determinadas pelo método de Archimedes, mostraram-se semelhantes para os corpos obtidos por prensagem uniaxial a 150 MPa, isostática a 200 MPa e uniaxial a 15 MPa seguido por isostática a 200 MPa.

**COMPARISON OF ALUMINA BODIES CHARACTERISTICS, BEFORE AND AFTER
SINTERIZATION, OBTAINED BY UNIAXIAL PRESSING, ISOSTATIC PRESSING
AND UNIAXIAL AND ISOSTATIC PRESSING PROCESSES**

Antonio Carlos de Camargo

ABSTRACT

This work is concerned with the influence of different pressing forming processes on the properties of alumina test pieces. These pieces were produced through uniaxial pressing, isostatic pressing and a combination of both.

Alumina mixtures for pressing were tentatively produced with two different types of polyethylene-glycol (PEG), PEG 200 and PEG 1000, together with a type of polyvinil-alcohol (PVA), AIRVOL 203. The test results led to the use of 60% of PEG 200 and 40% of PVA as additives to the mass used in the research on the different forming processes by pressing.

The maximum pressure applied for the production of test pieces through the three different forming processes was 200 MPa. This value was defined based on the available equipment and the behaviour of the green bodies after pressing. Other applied pressures were 50, 100, and 150 MPa.

For the combined forming process using uniaxial and isostatic pressing, the value of the applied uniaxial pressure was 15 MPa, that proved to be the minimum pressure required to produce test pieces suitable for handling without crumbling.

For evaluation of the produced green bodies and pieces after sintering at 1700°C, several physical properties were determined.

The results (density, water absorption, and porosity of the sintered bodies, determined by the Archimedes method) present similar values for the pieces formed by uniaxial pressing at 150 MPa, isostatic pressing at 200 MPa, and combined pressing (uniaxial pressing at 15 MPa followed by isostatic pressing at 200 MPa).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

Para a obtenção de produtos cerâmicos, as matérias-primas são submetidas a determinados processos de conformação e a tratamentos térmicos que promovem mudanças físicas e químicas, visando uma determinada aplicação.

A seleção de um processo de conformação é ditada pelo formato e aplicação da peça, bem como pelo custo, escala de produção e pela necessidade de compatibilização com outras etapas do processamento cerâmico.

É de vital importância a escolha de um processo de conformação adequado, para se obter peças com propriedades cada vez melhores, tendo em vista as crescentes exigências tecnológicas para atendimento de solicitações térmicas, mecânicas e químicas.

Entre os diversos tipos de conformação, podemos citar:

- prensagem uniaxial (a seco, unidirecional);
- prensagem isostática;
- colagem de barbotina;
- colagem em fita;
- extrusão; e
- injeção.

Sendo o processo de prensagem uniaxial o mais utilizado e tradicional, as modificações que possam vir a ser introduzidas na conformação de materiais cerâmicos devem ser estudadas, de maneira a permitir um entendimento que possibilite a adoção destas com segurança.

O presente trabalho visa dar uma contribuição para o entendimento de algumas alternativas dos processos de conformação, para prensagem de materiais cerâmicos.

A utilização da alumina (Al_2O_3), abrange praticamente todos os setores industriais.⁽¹⁾ Para conseguirmos usufruir das características tecnologicamente importantes de tal material, torna-se necessário o processamento mais adequado possível.

O objetivo do presente trabalho é comparar as características de corpos de alumina, obtidos por prensagem uniaxial, prensagem isostática e a combinação de ambas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - ALUMINA

As indústrias de alumina, existentes hoje por todo mundo, tiveram sua origem na indústria de alumínio fundada por Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Paul Heroult, na França, em 1886. A necessidade de grandes quantidades de alumina para produzir o metal alumínio pelo processo HALL-HEROULT inspirou o Dr. Karl Joseph Bayer a desenvolver um método de baixo custo para extrair alumina a partir da bauxita. O processo Bayer não somente aumentou a viabilidade do processo HALL-HEROULT, mas também promoveu um grande interesse em outras áreas que não a de produção do alumínio. Assim sendo, criou-se a indústria de alumina.⁽²⁾

Uma completa revisão de informações históricas em ambas as indústrias pode ser encontrada em literatura apropriada.⁽³⁻¹⁰⁾

Em 1887, Bayer descobriu que o hidróxido de alumínio poderia ser precipitado a partir de uma solução de aluminato de sódio, usando grãos de hidróxido de alumínio, agitação vigorosa e resfriamento da solução. Em 1892, ele patenteou sua segunda e talvez mais importante descoberta: o hidróxido de alumínio na bauxita poderia ser dissolvido seletivamente em hidróxido de sódio por digestão pressurizada em autoclave.⁽²⁾

O valor do processo Bayer para produção de alumina foi rapidamente reconhecido na Europa e nos Estados Unidos. A construção da primeira usina teve início em 1895 em Gardanne, França, sobre a direção de Heroult e Bayer. Durante os dez anos seguintes, outras fábricas foram construídas na Irlanda, França, Rússia, Inglaterra, Alemanha, Itália e Estados Unidos.

Hoje, a capacidade de produção mundial gira em torno de 40 milhões de toneladas anuais, das quais 92% são usados na produção de alumínio, e os demais 8% convertidos em produtos de alumina. Uma grande variedade de produtos de alumina com uma faixa abrangente de propriedades está disponível no mercado mundial, tendo numerosos fornecedores. Estes produtos são usados em diversas aplicações comerciais, envolvendo milhares de produtos acabados.

Diversos trabalhos (1,11-17) fornecem informações, principalmente sobre aplicações e propriedades da alumina.

Propriedades como elevada dureza, alta resistência à abrasão e à corrosão de praticamente todos reagentes (exceto ácido fluorídrico e bisulfato de potássio), e o fato de a alumina manter sua resistência mesmo em altas temperaturas (1500-1700°C), justificam o elevado número de aplicações deste material.⁽¹⁾ Como exemplo de tais aplicações são encontrados:

- . Refratários

- . Selos mecânicos

- . Abrasivos
- . Ferramentas de corte
- . Elementos moedores
- . Substratos para circuitos elétricos
- . Suportes de catalisadores
- . Próteses
- . Matrizes para conformação de metais, etc.

O futuro da alumina demonstra-se brilhante. Grandes reservas, constantes melhorias nos processos produtivos visando baixo custo e alta qualidade, esforços em pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e aplicações têm sido a força motriz para o grande interesse na alumina. (1,2)

II.2 - PRENSAGEM UNIAXIAL

O processo de conformação de materiais cerâmicos por prensagem uniaxial é um dos mais simples e mais utilizados. A principal razão para a sua grande aplicação reside na sua habilidade de conformar rapidamente com boa tolerância dimensional, utilizando equipamentos altamente mecanizados e automáticos. (18)

O pó cerâmico, com pequeno teor de umidade, e podendo conter um ligante e/ou outros aditivos, é colocado no interior de um molde metálico no qual é aplicada uma determinada pressão através de um punção, para a conformação da peça a verde.

Uma das etapas mais críticas da prensagem é o preenchimento uniforme do molde. Para isso é necessário um pó com boa fluidez. A fricção entre as partículas afeta a capacidade de fluir de um pó. Quanto mais finas as partículas do pó, maior o número de contatos por unidade de volume, e pior a capacidade de fluir do mesmo.

Para solucionar este problema, as partículas finas que constituem o pó são granuladas. Esses grânulos apresentam fluidez necessária para o enchimento uniforme do molde, e são facilmente destruídos durante a compactação. O método apresenta outra limitação: as forças de atrito entre o pó e as paredes do molde.

Como consequência do atrito, ocorrem normalmente gradientes de pressões, que conduzem a gradientes de densidade a verde na peça conformada.

Na sinterização destas peças, as regiões mais densas sofrerão menor retração do que as regiões menos densas. Isto afeta a forma e a microestrutura da peça, e cria tensões internas que contribuem para o surgimento e a propagação de defeitos. (1,18-23)

A anisotropia na aplicação da pressão é um outro aspecto reconhecido como uma causa de flutuações na densidade a verde de compactos. Esta situação pode ser melhorada através da prensagem isostática. (20,24)

A figura II.1 apresenta esquematicamente o processo de prensagem uniaxial.

II.3 PRENSAGEM ISOSTÁTICA (HIDROSTÁTICA)

A prensagem isostática é um processo de conformação de materiais no qual o pó, de características semelhantes ao usado na prensagem uniaxial, é colocado em um molde flexível que, por sua vez, é inserido em um vaso contendo líquido que é submetido a uma determinada pressão, após o fechamento do vaso. (24,25)

A pressão aplicada é transmitida ao molde flexível pelo líquido, de acordo com a lei de Pascal (25) - a pressão aplicada em um fluido confinado é transmitida igualmente pelo fluido, em todas as direções, e atua sobre todas as partes internas do vaso, por um ângulo reto -, sendo o pó prensado uniformemente em todas as direções, conservando a forma do molde. Este processo permite a conformação de peças simples e simétricas, ou com detalhes complexos e uma alta razão comprimento - diâmetro.

A grande vantagem deste processo sobre o de prensagem uniaxial é a redução significativa do atrito entre o pó e as paredes do molde.

Assim, as peças obtidas apresentam uma maior uniformidade de densidade, ou seja, mínimos gradientes de densidade, contribuindo para uma densificação homogênea na sinterização. Com isso, a presença de tensões internas é minimizada, promovendo a diminuição da presença de defeitos no interior das peças.⁽¹⁹⁻²⁵⁾

O processo acima descrito refere-se à prensagem isostática denominada "WET BAG" (molde úmido). Cabe ressaltar que existem ainda outros tipos de prensagem isostática, a saber:

- "DRY BAG" (molde seco)
- "HIP" (prensagem isostática a quente)
- "HER" (prensagem isostática explosiva)

A figura II.2 apresenta esquematicamente o processo de prensagem isostática "WET BAG".

II.4 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ CERÂMICO NO PROCESSO DE PRENSAGEM

A operação de prensagem e as características das peças prensadas são marcadamente afetadas pelas propriedades das partículas - natureza, tamanho, distribuição, forma, etc, e pelas características dos grânulos - forma, tamanho, distribuição, resistência, etc. Estas características são função, por um lado, da composição, e por outro, da preparação da massa, e determinam, por sua vez, outras propriedades ou parâmetros tecnológicos do pó, tais como densidade, fluidez, etc. (18-26)

Sob o ponto de vista da sinterização, é desejável a utilização de pós cerâmicos com partículas de pequeno tamanho (0,1 a 1,0 μm), pois estas possuem alta área superficial, conferindo ao pó uma alta reatividade. Porém, sob o ponto de vista do empacotamento, pós com partículas maiores são adequados devido à melhor fluidez.

Em termos da distribuição de tamanho das partículas, uma distribuição estreita é recomendada para uma sinterização mais eficiente e para limitar o crescimento. Por outro lado, uma ampla distribuição de tamanho das partículas é útil na medida em que o empacotamento das partículas é beneficiado. É desejável que não existam aglomerados nos pós cerâmicos. Os aglomerados prejudicam a fluidez e o empacotamento das partículas do pó, originando compactos com gradientes de densidade, portanto sem uniformidade, o que provoca heterogeneidade microestrutural. (18-26)

Como visto, partículas pequenas são interessantes para sinterização, mas não para a conformação. Desta forma, técnicas de granulação - principalmente spray drying - são utilizadas para reunir as partículas em grânulos maiores de forma esférica, que apresentam a fluidez desejada e podem ser empacotados adequadamente.

Os ligantes adicionados ao pó cerâmico conferem aos grânulos produzidos uma certa plasticidade, de modo que estes possam ser deformados plasticamente e devidamente consolidados durante a aplicação de pressão.

Compactos obtidos a partir de pós granulados possuem maior densidade a verde e melhor resistência mecânica, permitindo o manuseio, e, se necessário, usinagem com menos perdas.

A pureza química é outro atributo indispensável aos pós cerâmicos para aplicações de alto desempenho. Como a influência das impurezas nas propriedades de um material nem sempre pode ser prevista, é desejável o uso de pós cerâmicos com um alto grau de pureza química. (16)

II.5 ADITIVOS PARA COMPACTAÇÃO

A consolidação de pós cerâmicos granulados possui estudos (27,28) revelando que os grânulos passam por quatro processos de consolidação durante a densificação, quais sejam: rearranjo dos grânulos, deformação, fratura e compressão.

Conseqüentemente, diversas propriedades podem ser usadas para interpretar indiretamente os processos de consolidação dos grânulos, entre elas, resistência mecânica (dos grânulos), densidade a verde, resistência a verde dos pós compactados, etc.

Tais propriedades são afetadas por fatores como a temperatura de transição vítrea do ligante, a umidade relativa e as porcentagens de material orgânico usado como plastificante no ligante. (29,30,31)

Os ligantes orgânicos são aditivos essenciais para o processamento de muitos materiais cerâmicos. Tais ligantes promovem a resistência a verde e a plasticidade para materiais cerâmicos isentos de argila, de forma que os corpos podem ser conformados e manter sua forma até a sinterização. (20-26)

Os ligantes, em geral, são dissolvidos em água ou em solventes orgânicos, ou ainda dispersados em líquidos como uma emulsão. A fase líquida é importante para ocorrer uma distribuição uniforme do ligante nas partículas. A resistência a verde nos corpos cerâmicos é desenvolvida após a evaporação do líquido. O ligante é retido no corpo e promove pontes orgânicas entre as partículas cerâmicas. Muitos ligantes orgânicos solúveis são de cadeias longas de moléculas poliméricas. (18-26, 32-35)

A cadeia principal da molécula consiste de átomos covalentemente ligados, tais como C, O, N. Ligados à cadeia principal, estão ramificações posicionadas em intervalos frequentes ao longo do comprimento das moléculas. A natureza

química das ramificações determina, em parte, qual líquido irá dissolver o ligante. Se a ramificação for altamente polar, haverá solubilidade em água. A polaridade química e a resultante afinidade por um líquido é condição necessária, mas não suficiente, para a efetiva solubilidade no líquido. A ramificação de uma molécula liga-se fortemente às ramificações de moléculas adjacentes, dando assim ao ligante uma resistência coesiva elevada. Se a molécula do solvente não puder romper esta ligação intermolecular, a solvatação não ocorrerá. (20,33-34)

Esta condição ocorre, por exemplo, com o álcool polivinílico (PVA) puro. Este polímero geralmente é modificado quimicamente em suas ramificações, para elevar a solubilidade. No caso, de 12 a 20% das ramificações - OH devem ser substituídas por grupos acetato, para transformar o polímero na forma solúvel em água fria.(20)

A viscosidade concedida pelo ligante é uma das considerações básicas na seleção do mesmo para um processo específico. Ao mesmo tempo que o ligante é adicionado para promover a resistência a verde necessária, ele deve também conceder a viscosidade para o líquido na preparação do material. Para spray drying, a barbotina deve ter viscosidade baixa o suficiente para permitir o processamento. As massas de prensagem processadas em spray drier podem utilizar como ligantes a goma arábica, o álcool polivinílico (PVA) e colas com baixos graus de viscosidade.(20)

O álcool polivinílico é produzido pela hidrólise de acetato de polivinila, que é preparado pela polimerização por adição do monômero acetato de vinila. Tal polímero apresenta cadeias com aleatoriedade de unidades, possuindo assim uma tendência reduzida para cristalização. Os produtos comerciais são apresentados através do grau de variação no peso molecular e grau de hidrólise. O peso molecular é geralmente expresso em termos de viscosidade da solução. As viscosidades são classificadas como ultra-baixa, baixa, média e alta, enquanto o grau de hidrólise é comumente apresentado como super, totalmente, intermediariamente e parcialmente hidrolizado.

O álcool polivinílico combina alta resistência à tensão com facilidade de formação de filme. Adicionalmente, possui excelentes características ligantes, e aqueles de grau parcialmente hidrolizado têm melhor adesão em superfícies hidrofóbicas. Geralmente não são afetados por graxas, hidrocarbonetos e óleos vegetais e animais. A resistência a solventes orgânicos aumenta com o grau de hidrólise. Podem ser plastificados com glicerina ou glicóis com baixo peso molecular.

Os grânulos para prensagem devem ser suficientemente macios e deformáveis para romperem-se na matriz sob pressão.

Os plastificantes são aditivos que diminuem a viscosidade dos ligantes. São espécies orgânicas de baixo peso molecular que se dissolvem no mesmo líquido que o ligante. Após a secagem, o ligante e o plastificante estão intimamente misturados como um

único material. Os plastificantes rompem as ligações e o alinhamento das moléculas do ligante, por isso aumentam a flexibilidade do material.

Plastificantes solúveis em água incluem substâncias tais como glicerina, polietilenoglicol, polipropilenoglicol e propilenoglicol. Estes são efetivos para álcool polivinílico, metilcelulose, etc.

Os polietilenoglicóis são polímeros de baixo peso molecular, obtidos a partir da reação de adição do óxido de etileno, partindo-se de um iniciador, ou seja, uma substância que contenha um grupo reativo hidroxila, como por exemplo etilenoglicol, álcool ou ainda água, utilizando para isso um catalisador adequado. (34)

Os produtos obtidos desta reação são desde líquidos viscosos até materiais sólidos, dependendo do peso molecular. Sua fórmula geral é $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, onde "n" representa o número médio de grupos de óxido de etileno presentes no polímero.

Esses produtos, de maneira geral, possuem grande facilidade de combinação com outros produtos, devido a sua solubilidade em água e em muitos solventes orgânicos polares tais como acetona, álcoois e solvente clorados, porém são insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos.

Outras características como baixa volatilidade, baixa toxidez, boa estabilidade térmica e poder lubrificante tornam viável a utilização dos polietilenoglicóis em diversos processos químicos.

Os polietilenoglicóis possuem cadeias que se repetem perfeitamente, tendo assim a propriedade de se cristalizarem.

A temperatura de transição vítrea (T_v), e a temperatura de fusão (T_f) são os parâmetros que determinam os tipos gerais de aplicações para os polímeros.

Acima da T_f , o polímero comporta-se como um material fundido viscoelástico amorfo. Muito abaixo da T_v , a mobilidade molecular é essencialmente ausente, o polímero comporta-se como um sólido elástico duro.⁽³⁵⁾ Entre T_v e T_f os cristalitos estão associados com uma fração amorfa flexível. Se a fração amorfa for grande, o sistema pode ser considerado como formado de cristalitos incluídos em uma matriz amorfa flexível. Esse material tende antes a ser resistente do que quebradiço.

Alguns trabalhos avaliam o uso de polietilenoglicol (PEG) com álcool polivinílico (PVA) e concluem que tal sistema contribui para uma maior densificação. Isso se deve ao aumento da deformabilidade do próprio sistema e à diminuição da resistência dos grânulos. A força motriz para tais ocorrências é a diminuição da T_v . (29-30, 36-40)

II.6 SINTERIZAÇÃO

O problema básico dos estudos do fenômeno de sinterização em um material consiste na identificação do mecanismo dominante pelo qual ocorre o transporte de material. (1)

A força motriz da sinterização no estado sólido é a redução da energia livre de superfícies e interfaces do compacto.

A classificação da sinterização em três estágios é, de maneira geral, aceita nos dias de hoje. O estágio inicial é caracterizado pelo crescimento do pescoço, entre duas partículas do pó compactado, acompanhado por um pequeno aumento na densidade da ordem de 10%. A cinética do processo pode ser controlada, durante este estágio inicial de sinterização, por uma série de processos alternados de difusão, os quais definem diferentes caminhos para o transporte de matéria. (1,41)

A figura II.3 mostra a geometria típica de sinterização entre duas esferas de um pó, de acordo com Kingery e Berg. (42)

Existem : (1) difusão superficial, (2) difusão na rede a partir da região superficial, (3) transporte via vapor, (4) difusão por contorno, (5) difusão na rede a partir da região de contorno e (6) difusão na rede a partir de discordâncias ou outra fonte interna para a superfície do pescoço. É comum classificarem-se esses mecanismos de transporte em dois grupos (43,44), ou seja, aqueles que podem produzir densificação (mecanismos 4 a 6) e aqueles que não podem (mecanismos 1 a 3).

Os processos que ocorrem em um pó compactado durante os dois últimos estágios da sinterização são decisivos para a densidade final do produto.

O início do estágio intermediário coincide com o início do crescimento de grão, quando há então a formação de poros cilíndricos interconectados. O início do estágio final dá-se quando esses poros cilíndricos são transformados em poros esféricos (1).

Na fabricação de peças de Al_2O_3 são usadas pequenas quantidades de MgO , para evitar o crescimento indesejável dos grãos nos últimos estágios da sinterização. (1,45)

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA

A alumina utilizada para o estudo foi a do tipo APC 2011 SG 325 fornecida pela Alcoa.

Com o objetivo de obter informações preliminares sobre a alumina usada, foram realizadas as seguintes determinações no material recebido:

- . Análise Química: Efetuada por espectrometria de absorção atômica, exceto para o elemento titânio, que foi determinado por espectrometria de plasma.
- . Área superficial: Determinada pelo método de BET com equipamento da Instrumentos Científicos CG Ltda, modelo 2000.
- . Distribuição granulométrica: Determinada em sedígrafo modelo 5100 V2.03 da Micromeritics.
- . Formato e tamanho dos grãos: Obtidos em microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XL 30.

III.2 - DEFINIÇÃO DOS ADITIVOS PARA O PÓ DE PRENSAGEM

Com o objetivo principal de verificar a influência do uso de polietilenoglicol (PEG) como plastificante do álcool polivinílico (PVA), em massas de alumina para prensagem, foram confeccionados, por prensagem uniaxial, corpos de prova a partir de massas contendo proporções diferentes de dois tipos de polietilenoglicol e um tipo de álcool polivinílico. Estes corpos de prova foram caracterizados tanto a verde, quanto após sinterização. Os resultados obtidos foram comparados com as características das suspensões (barbotinas) e respectivos pós usados na conformação de tais corpos. (46)

Para tanto, foram escolhidos materiais disponíveis no mercado nacional, e as proporções usadas foram obtidas em literatura. (29)

Os materiais utilizados foram:

Alumina - APC 2011 - SG 325- Alcoa

Álcool polivinílico - AIRVOL 203 - Air Products

Polietilenoglicol - PEG 200 - ATPEG 200 - Ultra Química

Polietilenoglicol - PEG 1000 - ATPEG 1000 - Ultra Química

Defloculante - Darvan - Ipiranga Química

Antiespumante - Nalco

Óxido de Magnésio 99% - Carlo Erba

Inicialmente foi preparada, a úmido em moinho de bolas, uma barbotina de alumina com 70% em massa, de sólidos; 1% em massa, de defloculante; 300 ppm de MgO; algumas gotas de antiespumante. Após a preparação, a barbotina foi separada em sete potes plásticos contendo bolas de alumina, a fim de se efetuar a adição do PVA e PEG. Em cada pote foi adicionado um total de 3% em massa desses materiais em relação ao óxido de alumínio, nas proporções descritas a seguir:

MO - 100% PVA

M1 - 80% PVA e 20% PEG 200

M2 - 60% PVA e 40% PEG 200

M3 - 40% PVA e 60% PEG 200

M4 - 80% PVA e 20% PEG 1000

M5 - 60% PVA e 40% PEG 1000

M6 - 40% PVA e 60% PEG 1000

Obs.: As barbotinas, respectivos pós e corpos de prova receberam a mesma identificação acima.

A fim de caracterizar as barbotinas, foi determinada a densidade através da massa e do volume ocupado em proveta, o pH em aparelho próprio para medição e a viscosidade em viscosímetro rotacional marca RHEOTEST.

As sete barbotinas foram secas em spray drier por atomização concorrente e os pós obtidos foram secos em estufa a 30°C por 20 horas, tendo sido passados manualmente na peneira ABNT nº 80 (0,177mm).

A caracterização dos pós foi feita através das seguintes determinações:

Fluidez - medição do tempo médio de escoamento de 50g de pó, passado pela peneira ABNT 170 (0,088 mm) e retido na peneira ABNT 200 (0,074 mm), através de funil metálico com diâmetro de 0,94 cm. (3 repetições).

Densidade solta - relação entre 50 gramas de pó, passado pela peneira ABNT 170 e retido na peneira ABNT 200, colocado em proveta graduada através de funil e o volume ocupado pelo mesmo. (3 repetições).

Densidade batida - relação anterior, após 10 ciclos de batimento em sistema apropriado. (3 repetições).

Resistência mecânica dos grânulos - conformação de corpos de prova com tensão de compressão igual a 15 MPa, com obtenção da curva de tensão versus deformação. Para tal determinação foram usados um medidor de deslocamento acoplado à prensa hidráulica automática e um registrador gráfico. O cálculo da deformação percentual foi efetuado considerando 1cm como altura inicial. Os pós aqui utilizados também foram separados entre as peneiras ABNT

170 e ABNT 200, e tinham a mesma quantidade em cada operação.

Dando continuidade a avaliação foram conformados 8 corpos de prova de cada pó passado pela peneira ABNT 80 (0,177mm) e retido na peneira ABNT 325 (0,044 mm). A tensão de conformação foi igual a 42 MPa.

A caracterização dos corpos de prova após conformação foi feita através da determinação da densidade por dimensões e da resistência à compressão diametral dos mesmos.

Após a secagem a 110°C por 24 horas, foram sinterizados 4 corpos de prova de cada massa, a 1700°C por 1 hora, em forno a gás.

A caracterização dos corpos foi feita através da densidade, da porosidade e da absorção de água pelo método de Arquimedes.

III.3 - ESTUDO DOS DIFERENTES PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM

III.3.1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BARBOTINA

A barbotina utilizada para o estudo dos diferentes processos de conformação por prensagem foi preparada em moinho de bolas. A constituição desta barbotina era semelhante à barbotina

M3 do ítem III.2, tendo em vista os resultados obtidos no estudo de ligantes. (46)

Após 24 horas de moagem do sistema alumina - MgO - água - defloculante, foram retiradas amostras para análise química e determinação da distribuição granulométrica. Tais determinações foram efetuadas igualmente àquelas feitas para a alumina recebida (ítem III.1).

Os demais constituintes da massa foram então adicionados e promoveu-se uma homogeneização por 3 horas.

III.3.2. - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE PRENSAGEM

O pó de prensagem usado no estudo foi obtido pela secagem da barbotina em spray drier por atomização concorrente, na temperatura média de entrada do atomizador igual a 500°C, temperatura média de saída de 110°C, pressão de alimentação de ar na linha igual a 1 atm, através de lança.

O pó obtido foi seco também em estufa, à temperatura de 30°C por 24 horas e passado em peneira ABNT 80 (0,177mm). A seguir foi determinada a distribuição granulométrica por peneiramento.

O formato e tamanho dos grânulos foram determinados em dois aumentos através de microscópio eletrônico de varredura.

III.3.3 - DEFINIÇÃO DAS PRESSÕES DE PRENSAGEM

Reed (27) apresenta a possibilidade de definir a pressão de prensagem para um pó, seguindo uma metodologia simples e prática, que garante uma escolha adequada da pressão frente às características reais do pó disponível.

Tal metodologia baseia-se na aplicação progressiva de pressões seguida da análise visual dos corpos de prova obtidos. A pressão máxima será aquela que permita obter corpos de prova sem laminação, logicamente respeitadas as condições básicas de prensagem - velocidade de aplicação da carga, tempo de desaeração, etc.

Para o presente trabalho, foram realizados testes para definir tanto a maior quanto a menor pressão de prensagem. Tendo em vista a limitação dos equipamentos disponíveis, foi escolhida como pressão máxima 200 MPa, e realizados testes de conformação com o pó obtido nesta pressão. Os corpos de prova não apresentaram laminação quando conformados nesta pressão.

A escolha da menor pressão de prensagem visava obter corpos de prova com os menores gradientes de densidade possíveis e, ao mesmo tempo, permitir que os corpos de prova não se danificassem pelo manuseio posterior - medições, encapsulamento, etc - , na condição de prensagem uniaxial, seguida por prensagem isostática.

Foram realizados os seguintes carregamentos: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 15 e 20 MPa, tendo sido escolhida a pressão de 15 MPa, como pressão mínima de conformação, pois esta fornecia um corpo de prova com resistência suficiente para manuseio.

Definidas as pressões mínima e máxima, foram escolhidas as pressões intermediárias para os três processos estudados:

- Prensagem Uniaxial - 50 MPa; 100 MPa; 150 MPa; e
200 MPa
- Prensagem Isostática - 50 MPa; 100 MPa; 150 MPa; e
200 MPa.
- Prensagem Uniaxial/Isostática - 15 MPa/50MPa;
15 MPa/100 MPa;
15 MPa/150 MPa; e
15 MPa/200 MPa

Não houve variação na pressão uniaxial para o terceiro processo, visando obter, na pré-prensagem, a formação do menor gradiente de densidade possível.

III.3.4 - CONFORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para preparação dos corpos de prova por prensagem uniaxial, foi usado um molde metálico. Este molde foi também usado para a conformação uniaxial dos corpos submetidos posteriormente à prensagem isostática. Para os corpos obtidos por prensagem isostática, foram usados moldes de látex natural, com formato cilíndrico. Após a compressão isostática, os cilindros obtidos foram fatiados para obtenção de corpos com geometria semelhante àqueles obtidos por prensagem uniaxial e prensagem uniaxial e isostática.

METODOLOGIA DA PRENSAGEM UNIAXIAL

- . Pesagem de 10g de pó;
- . Alimentação do molde metálico;
- . Introdução do pistão no molde;
- . Carregamento, em prensa manual, para pressões de até 150 MPa, e em prensa hidráulica, para pressão de 200 MPa;
- . Permanência de 1 minuto na pressão, para permitir desaeração;
- . Descarregamento; e
- . Extração do corpo verde.

METODOLOGIA DA Prensagem Isostática

- . Posicionamento dos moldes flexíveis em suportes de PVC;
- . Aplicação de vácuo nas paredes dos suportes a fim de permitir a utilização do maior volume do molde;
- . Alimentação do molde;
- . Fechamento do molde;
- . Carregamento em prensa isostática até a pressão desejada;
- . Permanência de 1 minuto na pressão;
- . Descarregamento;
- . Extração do corpo verde cilíndrico;
- . Corte em fatias; e
- . Usinagem manual das fatias.

METODOLOGIA DA Prensagem Uniaxial e Isostática

- . Procedimento semelhante à prensagem uniaxial apenas até a pressão de 15 MPa;
- . Encapsulamento dos corpos obtidos em moldes cilíndricos (luvas cirúrgicas);

- . Aplicação de vácuo suficiente para que o molde envolvesse perfeitamente o corpo;
- . Fechamento do molde;
- . Carregamento em prensa isostática até a pressão desejada;
- . Permanência de 1 minuto na pressão;
- . Descarregamento; e
- . Extração do corpo verde.

Foram preparados 20 corpos de prova para cada tipo de processo de conformação, e para cada pressão.

É utilizada, no trabalho, a nomenclatura apresentada abaixo, onde "n" representa a pressão de prensagem:

- . corpos prensados uniaxialmente = Un
- . corpos prensados isostaticamente = In
- . corpos prensados uniaxial e isostaticamente = U15/In

A caracterização dos corpos verdes foi feita após secagem a 110°C. Foram determinadas a densidade por dimensões e a tensão de ruptura à compressão diametral em prensa hidráulica.

III.3.5 - SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A fim de retirar os ligantes orgânicos presentes nos corpos verdes, foi realizada uma calcinação a 700°C, em forno elétrico, com patamar de 2 horas na temperatura. A velocidade de aquecimento foi de 100°C por hora.

A sinterização dos corpos foi feita em forno a gás (GLP), a 1700°C, com os corpos dispostos em mobília. A velocidade de aquecimento foi de 300°C por hora até 1200°C, e de 200°C por hora até 1700°C, com patamar de 2 horas. O resfriamento ocorreu até 1000°C, com velocidade semelhante à do aquecimento.

Para caracterizar os corpos sinterizados, foram feitas as seguintes determinações:

- . Densidade - método de Arquimedes;
- . Porosidade aberta - método de Arquimedes;
- . Absorção de água - método de Arquimedes; e
- . Tensão de ruptura à compressão diametral.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - ALUMINA

As análises químicas da alumina conforme recebida e da alumina após moagem, estão apresentadas na Tabela IV.1.

	Alumina Recebida	Alumina Moída
Perda ao fogo	0,16%	1,1%
Silício	0,02%	0,07%
Ferro	0,05%	0,05%
Titânio	<0,006%	<0,006%
Cálcio	0,01%	0,05%
Magnésio	0,0008%	0,03%
Sódio	0,09%	0,12%
Potássio	0,005%	0,01%

O aumento da perda ao fogo, na alumina após moagem, pode ser atribuído à eliminação do defloculante usado.

A elevação nos teores de Silício, Cálcio, Sódio e Potássio pode ter ocorrido durante o processo de moagem, tendo em vista que o revestimento do moinho e as bolas utilizadas possuíam ao redor de 86% Al_2O_3 , conforme dados do fabricante.

Conforme dados de literatura (1,16), as impurezas que poderiam provocar crescimento anormal de grãos têm sua ação minimizada pela adição de magnésio.

A moagem do material provocou ainda uma diminuição no tamanho das partículas conforme pode ser observado na Figura IV.1. Tal diminuição pode ser considerada como favorável à sinterização do material que inicialmente tinha uma área superficial igual a $1,2\text{m}^2/\text{g}$.

A figura IV.2 apresenta a micrografia da alumina como recebida. Esta figura mostra que as partículas possuem formatos hexagonais, na sua grande maioria, e tamanhos que confirmam a distribuição granulométrica obtida no sedígrafo.

IV.2 - ADITIVOS PARA O PÓ DE PRENSAGEM

As Tabelas IV.2 a IV.5 apresentam os resultados obtidos no estudo para definição dos aditivos para o pó de prensagem.

Tabela IV.2 - Características das Barbotinas com diferentes proporções de polietilenoglicol e álcool polivinílico.			
	Densidade (g/cm^3)	pH	Viscosidade rotacional (cps)
M0 - 100% PVA	1,90	8,2	40
M1 - 80% PVA e 20% PEG 200	1,90	8,3	27
M2 - 60% PVA e 40% PEG 200	1,94	8,5	23
M3 - 40% PVA e 60% PEG 200	1,94	8,8	20
M4 - 80% PVA e 20% PEG 1000	1,90	8,6	23
M5 - 60% PVA e 40% PEG 1000	1,94	8,7	25
M6 - 40% PVA e 60% PEG 1000	1,97	8,9	34

Tabela IV.3 - Características dos Pós Obtidos

	Fluidez (S)	Densidade		Deformação (%)
		Solta (g/cm ³)	Batida (g/cm ³)	
M0	4,36	1,09	1,19	49
M1	3,41	1,09	1,22	46
M2	4,54	1,11	1,25	46
M3	6,58	1,04	1,22	53
M4	3,78	1,11	1,25	43
M5	3,28	1,11	1,25	45
M6	4,07	1,11	1,28	45

Tabela IV.4 - Características dos Corpos Verdes

	Densidade (g/cm ³)	Tensão de ruptura à compressão diametral (MPa)
M0	1,99	0,16
M1	2,11	0,11
M2	2,18	0,11
M3	2,26	0,19
M4	2,11	0,65
M5	2,19	0,46
M6	2,24	0,35

Tabela IV.5 - Características dos Corpos Sinterizados

	Densidade (g/cm ³)	Porosidade aberta (%)	Absorção de água (%)
M0	3,58	4,68	1,30
M1	3,63	3,21	0,88
M2	3,71	1,35	0,36
M3	3,73	0,68	0,18
M4	3,65	4,55	1,25
M5	3,69	1,91	0,52
M6	3,69	1,15	0,31

Com esse estudo foi possível observar que as massas contendo polietilenoglicol (PEG) como plastificante do álcool polivinílico (PVA) apresentam melhores resultados.

O aumento da densidade e do pH aliado à diminuição da viscosidade na barbotina M3 denotam favorecimento na atomização. Esses fatores mostram uma maior dispersão dos sólidos presentes, promovendo assim a formação de grânulos com formatos mais uniformes.

A análise comparativa dos valores obtidos após sinterização permite observar que os corpos preparados com a massa M3 (40% PVA e 60% PEG 200) apresentaram maior densificação. Dessa forma, foi escolhida essa composição para o estudo dos diferentes processos de conformação por prensagem.

IV.3 - ESTUDO DE PRENSAGEM

Definido o pó M3, foi preparada uma quantidade maior do mesmo para realização dos estudos de prensagem.

A distribuição granulométrica feita por peneiramento da massa M3 após secagem em spray drier está apresentada na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 - Distribuição Granulométrica do Pó M3		
Peneira ABNT (nº)	Abertura (mm)	Material Retido (%)
120	0,125	11,77
140	0,105	6,29
170	0,088	8,45
200	0,074	9,53
325	0,044	37,07
FUNDO	<0,044	26,89

O formato esférico dos grânulos, conforme apresentado na figura IV.3, demonstra que tal pó mostrava-se adequado ao processo de prensagem. Essa figura confirma os dados obtidos na análise da distribuição granulométrica do pó M3.

Os testes realizados para a definição da pressão mínima de prensagem levaram a escolha do valor igual a 15 MPa. Com esta pressão os corpos de prova apresentaram boa resistência para manuseio e, ao mesmo tempo, possuíam ainda uma grande quantidade de grânulos não destruídos.

A figura IV.4 mostra a superfície de fratura de um corpo prensado a 6 MPa e a figura IV.5 mostra a superfície de fratura de um corpo prensado a 15 MPa. A análise dessas figuras permite uma avaliação da destruição dos grânulos ocorrida na pressão de 15 MPa.

Não houve laminação dos corpos quando prensados a 200 MPa, o que permitiu utilizar esta pressão para o estudo, tendo em vista ainda a limitação dos equipamentos disponíveis.

A Tabela IV.7 apresenta os resultados da densidade por dimensões, e da tensão de ruptura à compressão diametral dos corpos verdes prensados nas diferentes condições.

Tabela IV.7 - Densidade e Tensão de Ruptura à Compressão Diametral dos Corpos Verdes

	Densidade (g/cm ³)	Tensão de Ruptura à Compressão Diametral (MPa)
U50	2,25	0,5
U100	2,35	0,6
U150	2,39	0,7
U200	2,43	0,8
I50	2,20	0,5
I100	2,30	0,6
I150	2,36	0,8
I200	2,37	0,7
U15/I50	2,29	0,5
U15/I100	2,37	0,7
U15/I150	2,41	0,9
U15/I200	2,45	1,0

A Tabela IV.8 apresenta os resultados obtidos dos corpos sinterizados.

Tabela IV.8 - Densidade, Porosidade Aberta e Absorção de Água dos Corpos Sinterizados

	Densidade (g/cm ³)	Porosidade aberta (%)	Absorção de água (%)
U50	3,78	0,13	0,03
U100	3,79	0	0
U150	3,81	0	0
U200	3,79	0,52	0,14
I50	3,78	0,13	0,03
I100	3,79	0,07	0,02
I150	3,81	0,07	0,02
I200	3,81	0	0
U15/I50	3,75	0,64	0,17
U15/I100	3,77	0,13	0,03
U15/I150	3,79	0	0
U15/I200	3,80	0	0

A análise dos resultados permite verificar que corpos prensados uniaxialmente a 150 MPa (U 150), isostaticamente a 200 MPa (I200) e uniaxialmente a 15 MPa seguido por prensagem isostática a 200 MPa (U15/I200) forneceram comparativamente os melhores valores. Nota-se que, para prensagem isostática e prensagem uniaxial seguida de isostática, houve aumento da densidade com a pressão. A análise conjunta dos valores de

porosidade e absorção de água mostra que a densificação dos corpos prensados uniaxialmente a 200 MPa não ocorreu de maneira igual aos outros processos realizados nesta pressão. Já para os corpos prensados uniaxialmente a 150 MPa, tais valores são iguais àqueles obtidos nos corpos prensados a 200 MPa pelos dois outros processos.

Para avaliar a resistência mecânica dos corpos sinterizados, foram realizados testes de compressão diametral em vários corpos, obtidos pelos três processos de conformação. Os resultados obtidos tinham uma grande dispersão nos valores, o que tornou impossível qualquer avaliação da resistência mecânica dos corpos pelo teste acima mencionado.

As figuras IV.6 a IV.11 mostram as superfícies de fratura de corpos verdes e sinterizados, obtidos pelos três processos, que apresentaram melhores valores.

A análise dessas figuras confirma a similaridade entre os corpos U150, U15/I200 e I200, encontrada nas determinações da densidade, porosidade aberta e absorção de água, após sinterização.

CAPÍTULO V

C O N C L U S Õ E S

V. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

- O processo aplicado neste trabalho para moagem da alumina provoca elevação nos teores de Silício, Cálcio, Sódio e Potássio.

- A massa de prensagem preparada com alumina APC 2011 SG 325, 40% de álcool polivinílico (PVA 203) e 60% de polietilenoglicol (PEG 200) possui características mais adequadas para conformação por prensagem, principalmente quando comparada com a massa contendo apenas PVA 203.

- A pressão uniaxial de 15 MPa fornece corpos de prova passíveis de manuseio, sem danos, permitindo o encapsulamento para execução da prensagem isostática.

- A pressão uniaxial de 200 MPa aplicada à massa utilizada no trabalho não promoveu laminação visível nos corpos obtidos. Entretanto, houve diminuição da densidade e aparecimento de porosidade aberta nos corpos sinterizados obtidos em tal condição. Esse fato denota que, para a massa utilizada, a pressão uniaxial de 200 MPa torna-se desfavorável.

- Os corpos sinterizados, obtidos por prensagem uniaxial igual a 150 MPa, isostática a 200 MPa e uniaxial a 15 MPa seguida por isostática a 200 MPa, apresentaram valores semelhantes de densidade, porosidade aberta e absorção de água.

- A determinação da resistência mecânica, por compressão diametral, de corpos sinterizados de alumina não fornece dados que permitam uma avaliação precisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HUBNER, H., DORRE, E. Alumina: processing, properties and applications. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- 2 - HART, L. D. History of alumina chemicals. In: Alumina Chemicals: science and technology handbook. Columbus: American Ceramic Society, 1990.
- 3 - EDWARDS, J. D. et al. The Aluminum industry - aluminum and its production. New York: Mc Graw - Hill, 1930.
- 4 - GITZEN, W. H. Alumina as a ceramic material. Columbus: American Ceramic Society, 1970.
- 5 - WEFERS, K., BELL, G.M. Oxides and hydroxydes of aluminum. PA: Alcoa Center, 1972. (Tech. Paper n. 19).
- 6 - MAC ZURA, G. et al. Aluminum oxide. In: Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3 ed. New York: Wiley, 1978. v.2.
- 7 - HUDSON, L. K. Alumina production. PA: Alcoa Center, 1982.

- 8 - GINSBERG, H., WEFERS, K. Aluminum and magnesium. PA: Alcoa Center, 1982.
- 9 - MISRA, C. Industrial alumina chemicals. Washington: American Chemical Society, 1986.
- 10 - WEFERS, K., MISRA, C. Oxides and hydroxides of aluminum. PA: Alcoa Center, 1987.
- 11 - CARBONE, T. J. Aluminas para indústria cerâmica. Revista Cerâmica, v.32, n.203, p.309-314, 1986.
- 12 - SAJGALIK, P. et al. The surface diffusion coefficients of Mg and Al_2O_3 . Journal of Materials Science , n. 22, 1987.
- 13 - IKEGAMI, T. et al. Some roles of MgO and TiO_2 in densification of a sinterable alumina. Journal of The American Ceramic Society, v.70, n.12, p.885-890, 1987.
- 14 - XAVIER, C., COSTA, C. R. C. Estudo do comportamento mecânico de placas de alumina sob impacto balístico. Revista Cerâmica, v.30, n.175, p. 161-168, 1984.

- 15 - ROOSEN, A., BOWEN, H. K. Influence of various consolidations techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders. Journal of The American Ceramic Society, v.71, n.11, 1988.
- 16 - CASTANHO, S.R.H.M., PASCHOAL, J.O.A. Influência de impurezas e do tamanho de partículas na sinterabilidade e microestrutura da alumina. Revista Cerâmica, v.34, n.222, p.105-110, 1988.
- 17 - KLADNIG, W. F. A review on selected ceramic oxide powder technologies. In: Advances in Materials Technology Monitor, UNIDO, 1992.
- 18 - BOSCHI, A. O. Fundamentos do processamento de cerâmicas avançadas. São Carlos: 1987 (apostila de curso).
- 19 - BOSCHI, A. O. Effects of different forming process on the sinterability of rutile. Tese (Doutorado em Filosofia) Department of ceramics, University of Leeds, 1986.
- 20 - ONODA, G. Y., HENCH, L. L. Ceramic processing before firing. New York: John Wiley, 1978.
- 21 - VAN VLACK, H. L. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

- 22 - COSTA, B. J. Processos de conformação de materiais cerâmicos e suas principais características. Curitiba: TECPAR, 1988. (TECPAR - Boletim Técnico n.56).
- 23 - COSTA, B. J. Processamento de materiais cerâmicos. Curitiba: TECPAR, 1988. (TECPAR - Boletim Técnico n.54).
- 24 - PAPEN, E. L. J. Isostatic pressing a modern production technique. Interceram n.4, 1967.
- 25 - JAMES, P. J. Isostatic pressing technology. Manchester: Applied Science Publishers, 1983.
- 26 - MASTERS, K. Spray drying handbook. Great Britain: Pitman Press, 1985.
- 27 - REED, J. S., RUNK, R. B. Dry pressing in ceramic fabrication processes. New York: Academic Press, 1976.
- 28 - LUKASIEWICZ, S. L., REED, J. S. Character and compaction response of spray dried agglomerates. American Ceramic Society Bull, v.52, n.9, 1978.

- 29 - NIES, C. W., MESSING, G. L. Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol - plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction. Journal of The American Ceramic Society, v.67, n.4, 1984.
- 30 - NIES, C. W., MESSING, G. L. Binder hardness and plasticity in granule compaction. Advances in Ceramics, v. 9, 1984.
- 31 - DIMILIA, R. A. Effect of humidity on the pressing characteristic of spray-dried aluminas. Advances in Ceramics, v.9, 1984.
- 32 - PANDOLFELLI, V. C. et al. Influência dos aditivos, na obtenção de aluminas com alta densidade a verde. Revista Cerâmica, v.27, n.142, 1981.
- 33 - CATÁLOGO TÉCNICO - AIR PRODUCTS - 1990.
- 34 - CATÁLOGO TÉCNICO ULTRA QUÍMICA - 1991.
- 35 - ALFREY, T. Polímeros orgânicos. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.

- 36 - DIMILIA, R. A., REED, J. S. Stress transmission during the compaction of a spray-dried alumina powder in a steel die. Journal of The American Ceramic Society, v.66, n.9, 1983.
- 37 - DIMILIA, R. A., REED, J. S. Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase. The American Ceramic Society Bulletin, v.62, n.4, 1983.
- 38 - BREWER, J. A. et al. Effect of relative humidity on the compaction of barium titanate and manganese zinc ferrite agglomerates containing polyvinil alcohol. Ceramic Bulletin, v.60, n.2, 1981.
- 39 - LUKASIEWICZ, S. J. Spray-drying ceramic powders. Journal of American Ceramic Society, v.72, n.4, 1989.
- 40 - SUMITA, S. et al. Effects of organic dispersants on the dispersion, packing and sintering of alumina. Journal of American Ceramic Society, v.74, n.9, 1991.
- 41 - COBLE, R.L., BURKE, J. E. Sintering in ceramics. Progress in Ceramics Science, v.3, 1963.
- 42 - KINGERY, W. D., BERG, M. Study of initial stage of sintering sonds by viscous flow, evaporation - condensation and self diffusion. Journal of Appl. Phys.,v.26, 1955.

- 43 - ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. Acta Mei, v.22, 1974.
- 44 - JOHNSON, D. L., CUTLER, J. B. The use of phase diagrams in the sintering of ceramics and metals. In: Phase Diagrams. New York: Academic Press, 1970.
- 45 - GUY, A. G. Ciência dos materiais. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1980.
- 46 - CAMARGO, A. C. et al. Estudos de corpos de alumina obtidos a partir de massas com diferentes proporções de polietilenoglicol em relação ao álcool polivinílico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materiais, 10, 1992, Águas de Lindóia. Anais...

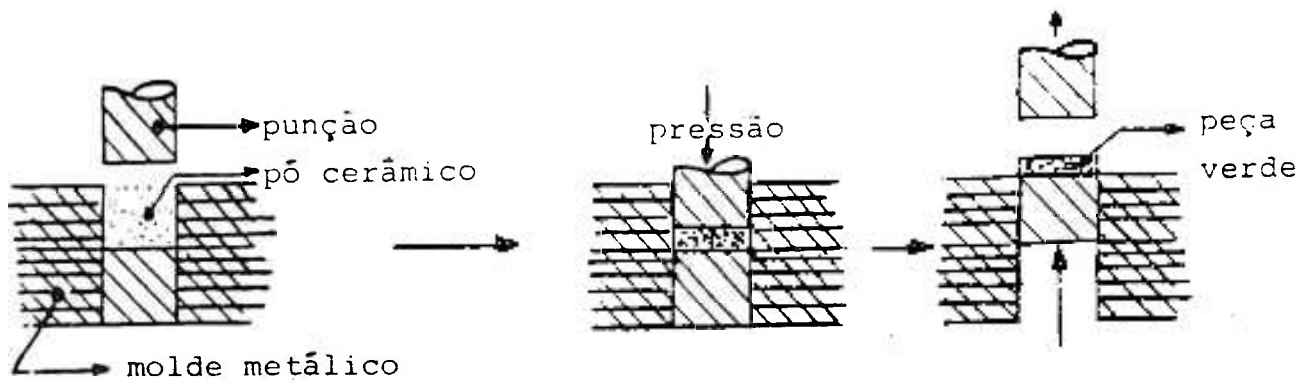


FIGURA II.1 - Prensagem Uniaxial.

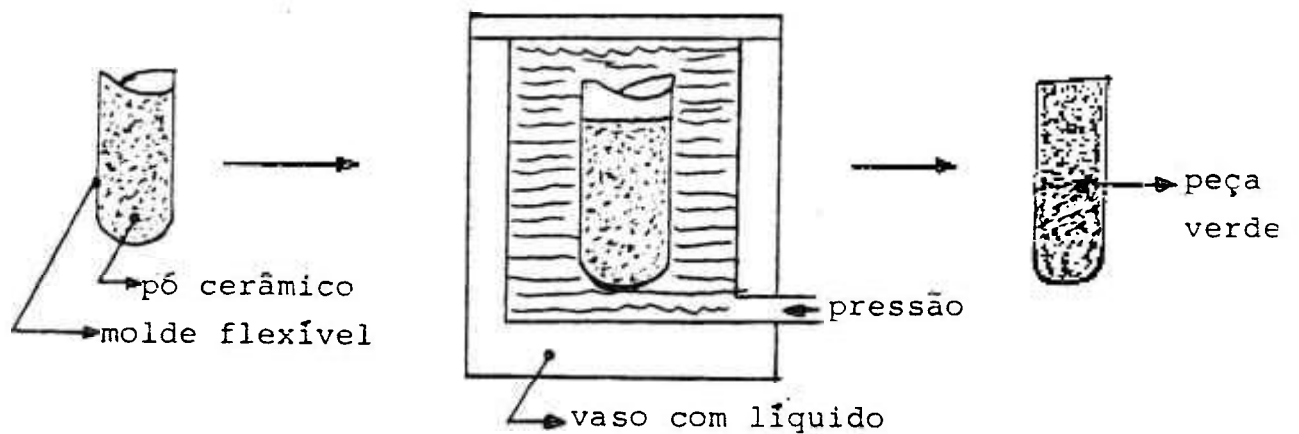


FIGURA II.2 - Prensagem Isostática "Wet Bag".

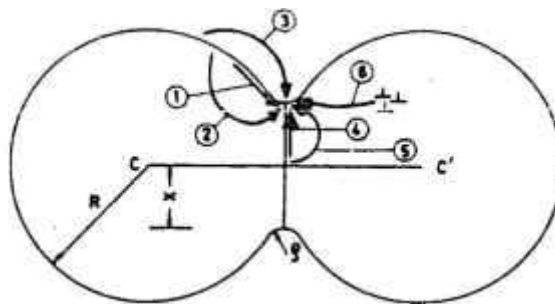


FIGURA II.3 - Esquema da Geometria de Sinterização entre Duas Esferas Mostrando Seis Caminhos Alternativos de Transporte de Material. (42)

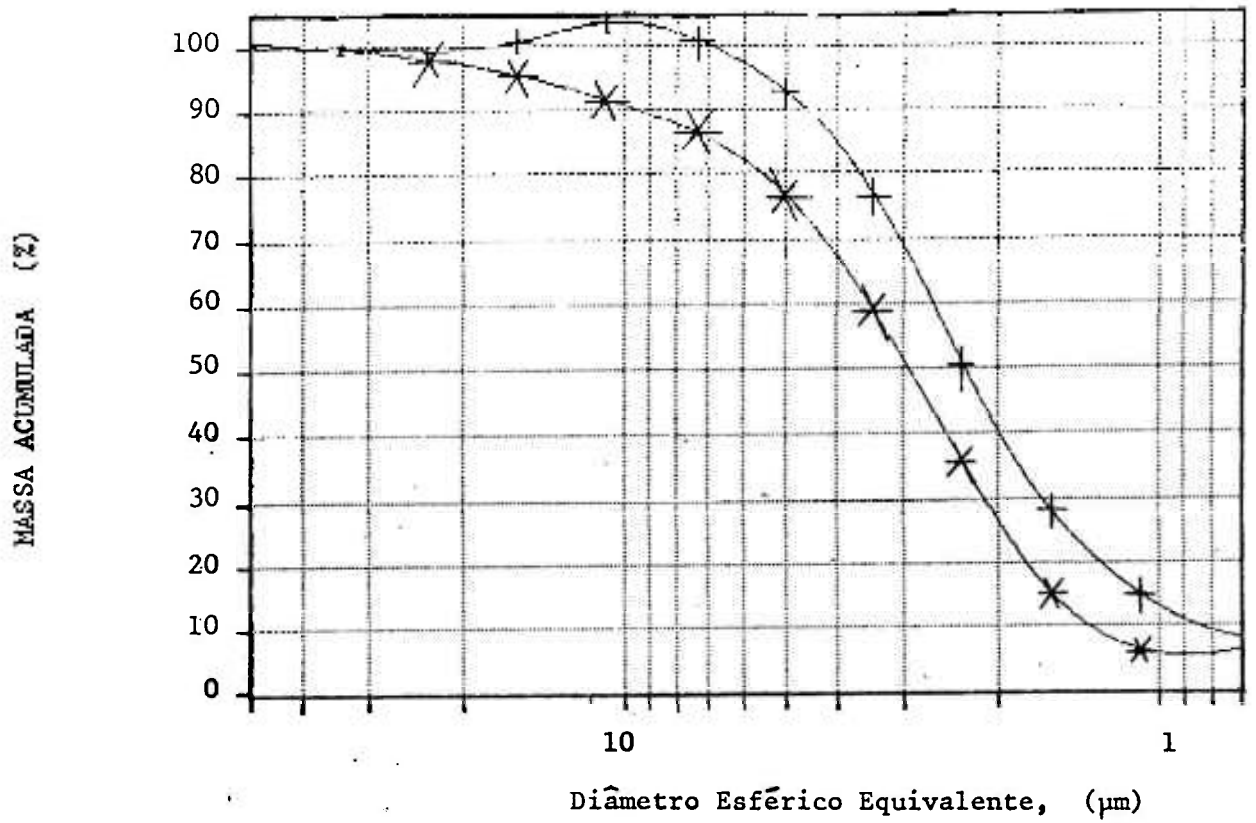


FIGURA IV.1 - Distribuição granulométrica da alumina recebida (*) e da alumina moída (+).

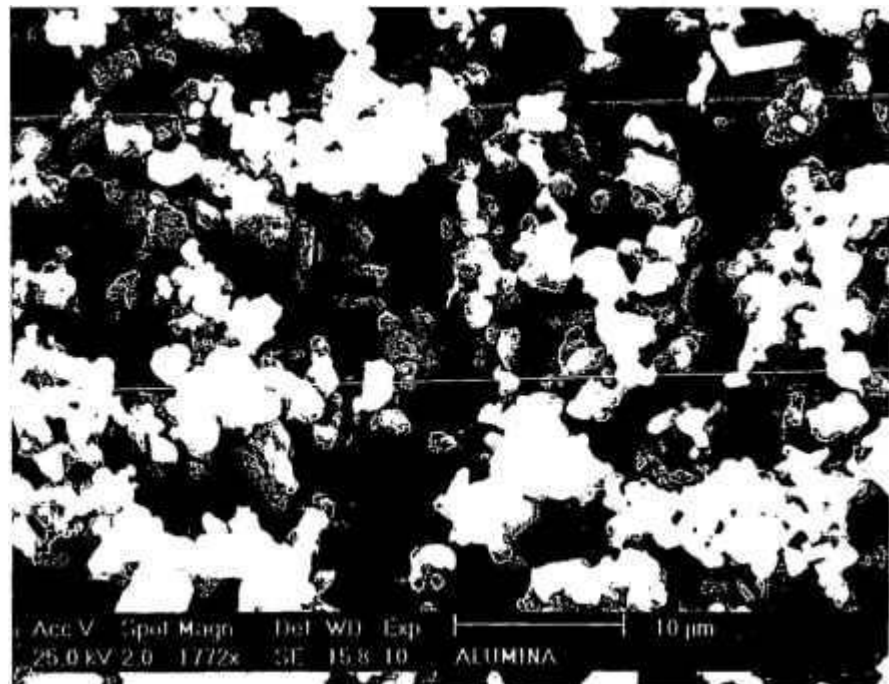


FIGURA IV.2 - Micrografia da alumina como recebida.

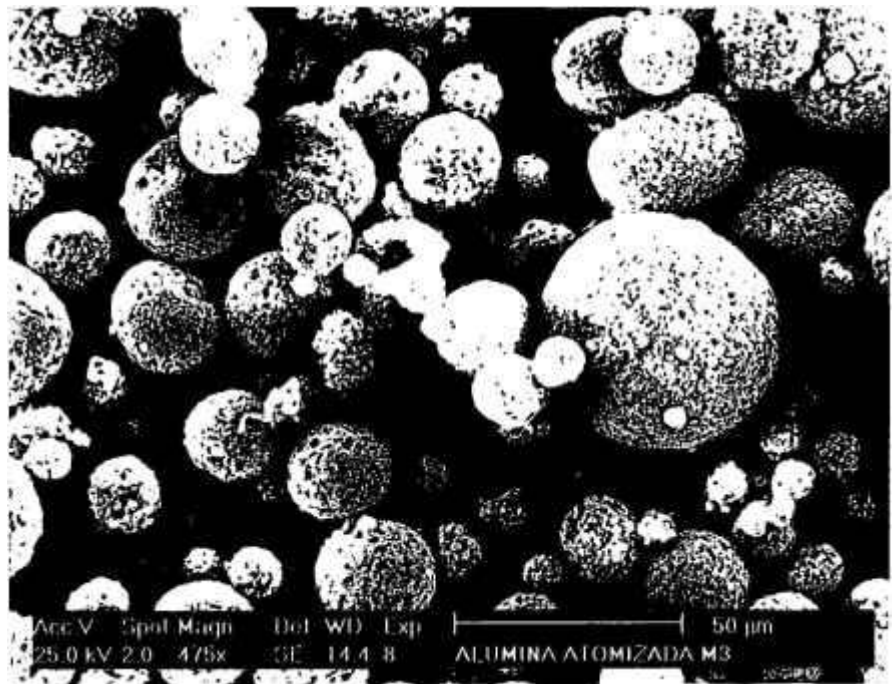


FIGURA IV.3.a - Alumina atomizada.

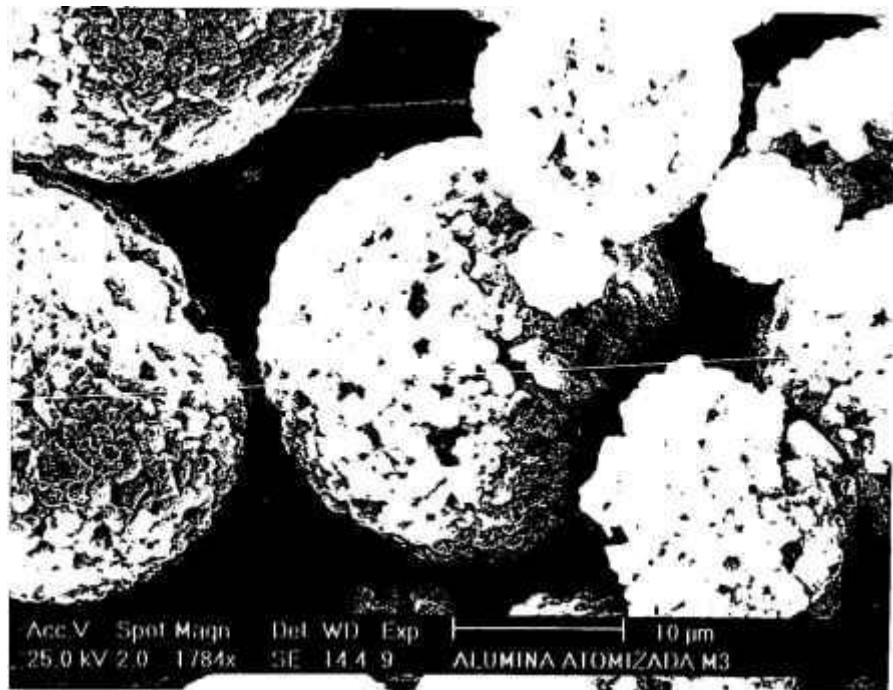


FIGURA IV.3.b - Alumina atomizada.

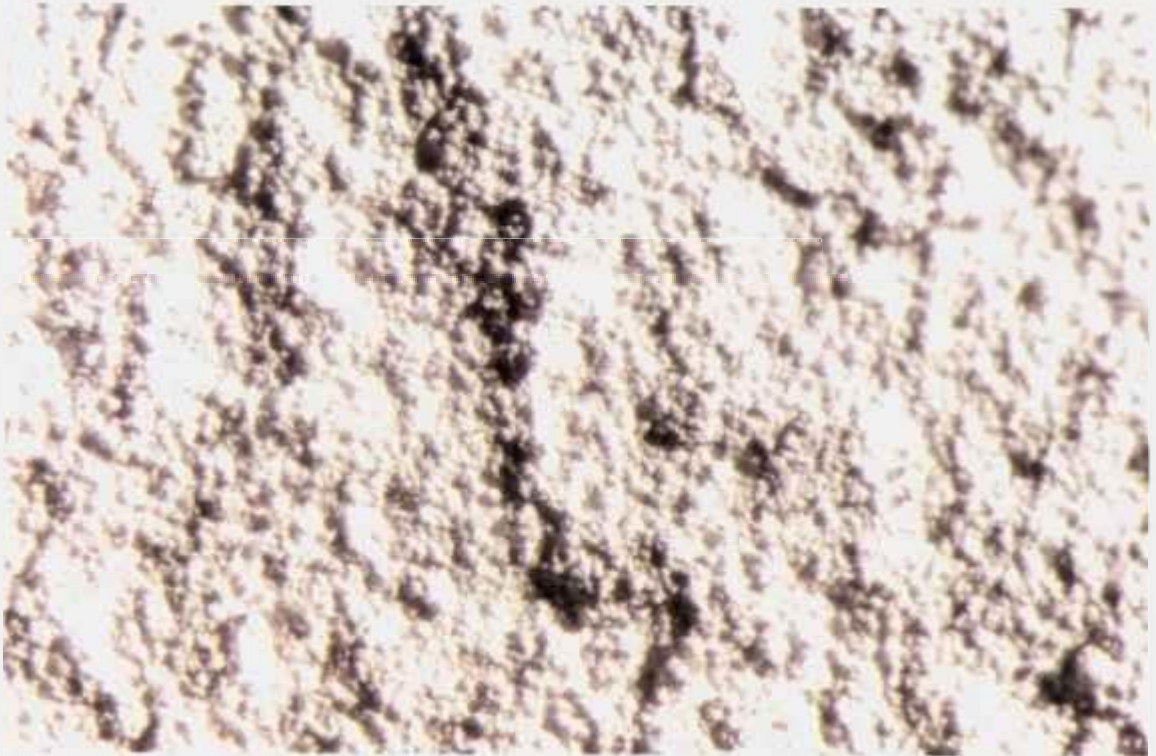


FIGURA IV.4 - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 6 MPa. Aumento 25 vezes.

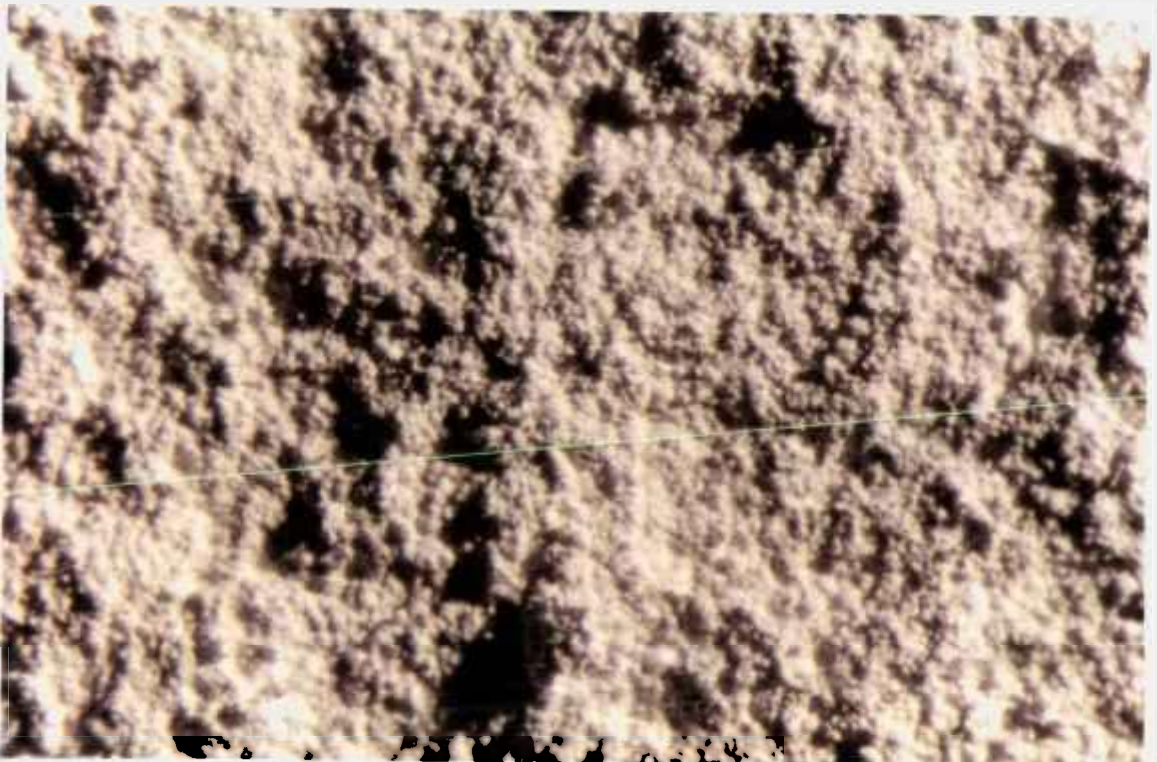


FIGURA IV.5 - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 15 MPa. Aumento 25 vezes.



FIGURA IV.6.a - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 150 MPa. Aumento 25 vezes.

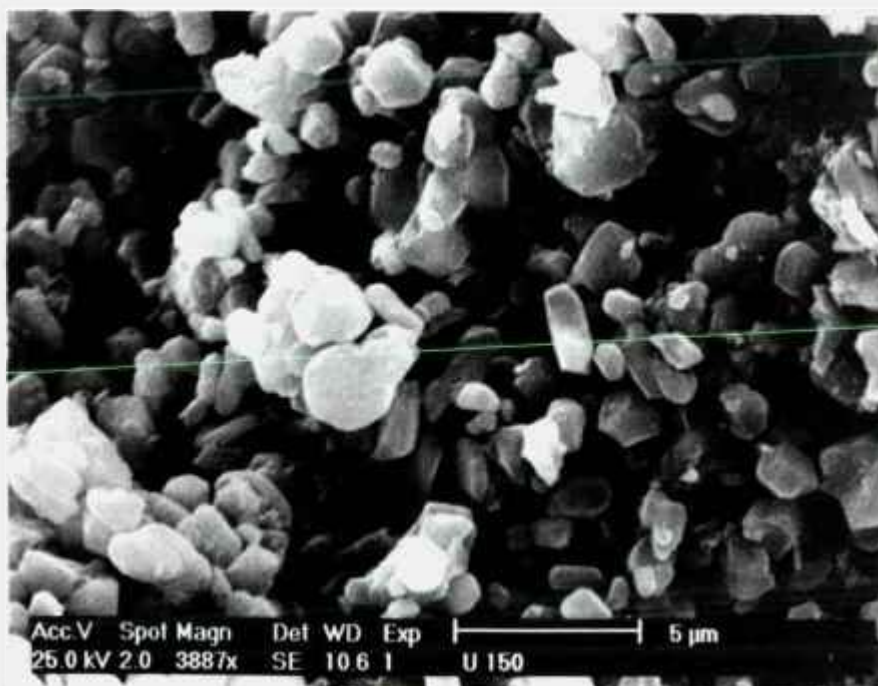


FIGURA IV.6.b - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 150 MPa.



FIGURA IV.7.a - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Isostaticamente a 200 MPa. Aumento 25 vezes.

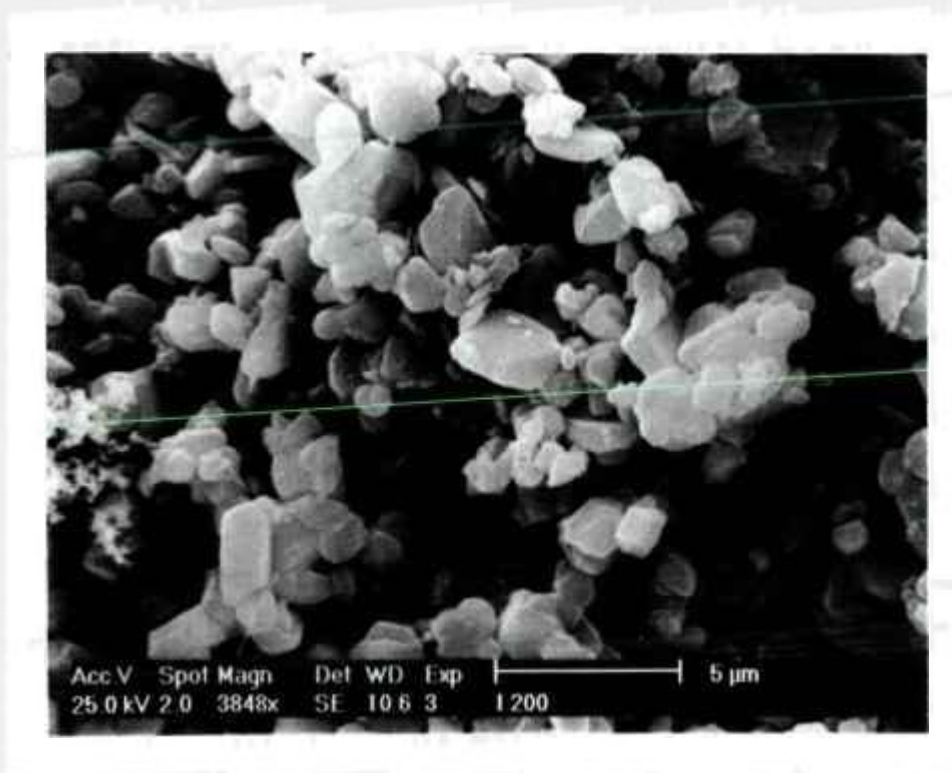


FIGURA IV.7.b - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Isostaticamente a 200 MPa.

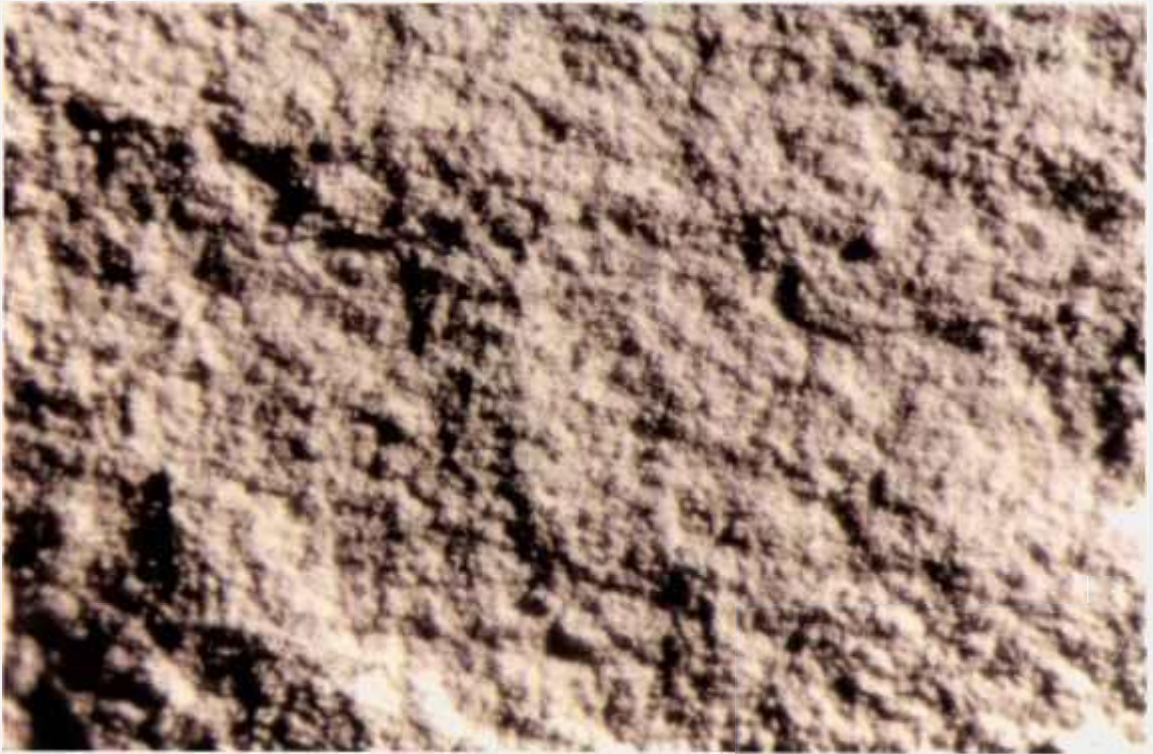


FIGURA IV.8.a - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 15 MPa e Isostaticamente a 200 MPa. Aumento 25 vezes.

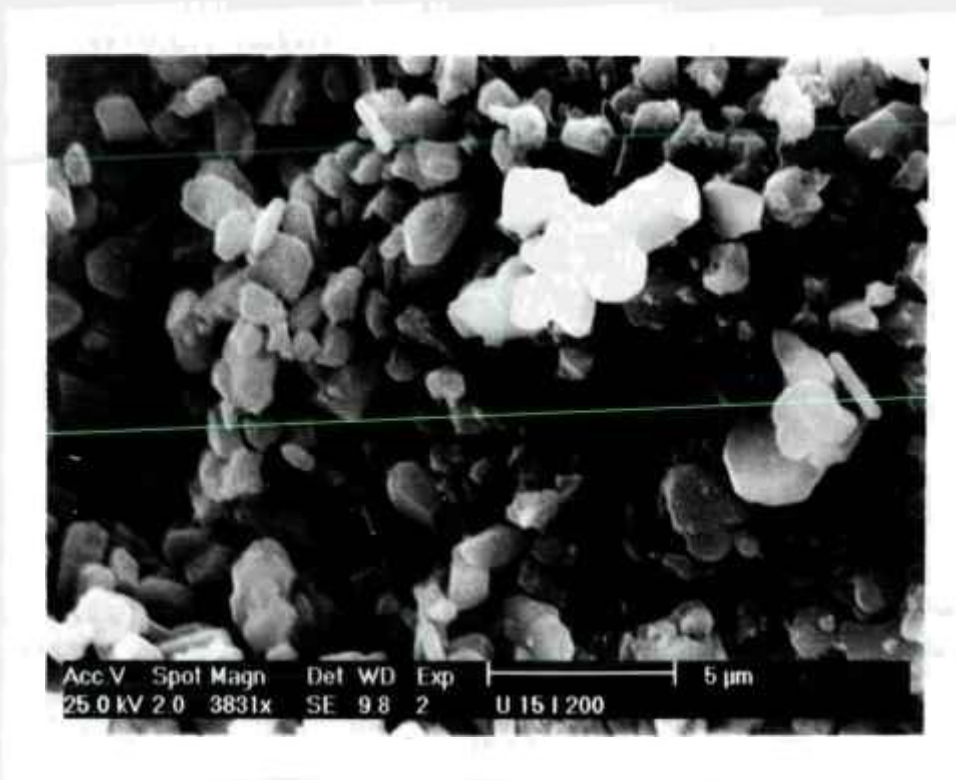


FIGURA IV.8.b - Superfície de Fratura. Corpo Verde Prensado Uniaxialmente a 15 MPa e Isostaticamente a 200 MPa.



FIGURA IV.9.a - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, prensado Uniaxialmente a 150 MPa. Aumento 18 vezes.

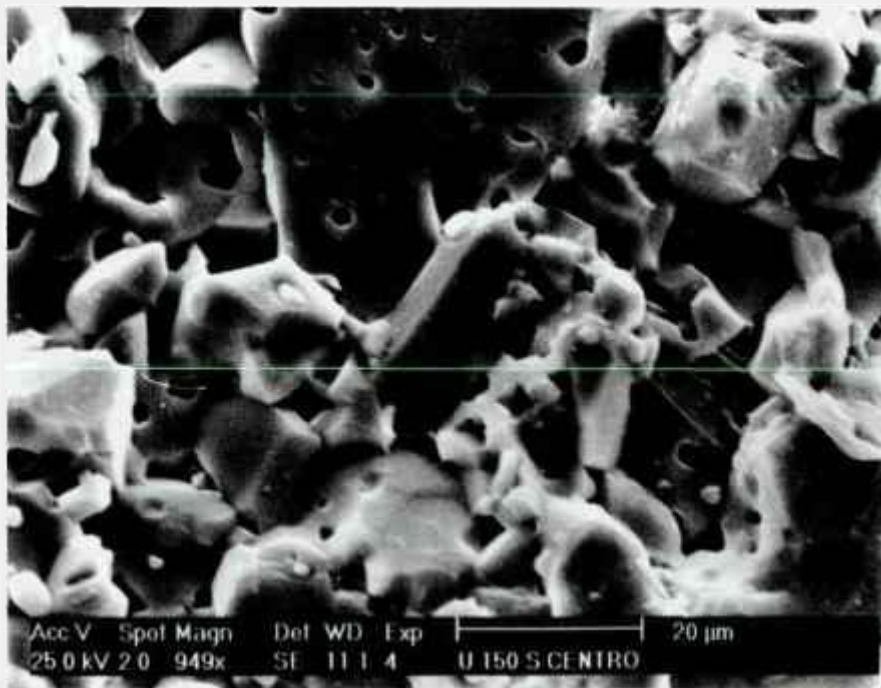


FIGURA IV.9.b - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, Prensado Uniaxialmente a 150 MPa.



FIGURA IV.10.a - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, Prensado Isostaticamente a 200 MPa. Aumento 18 vezes.

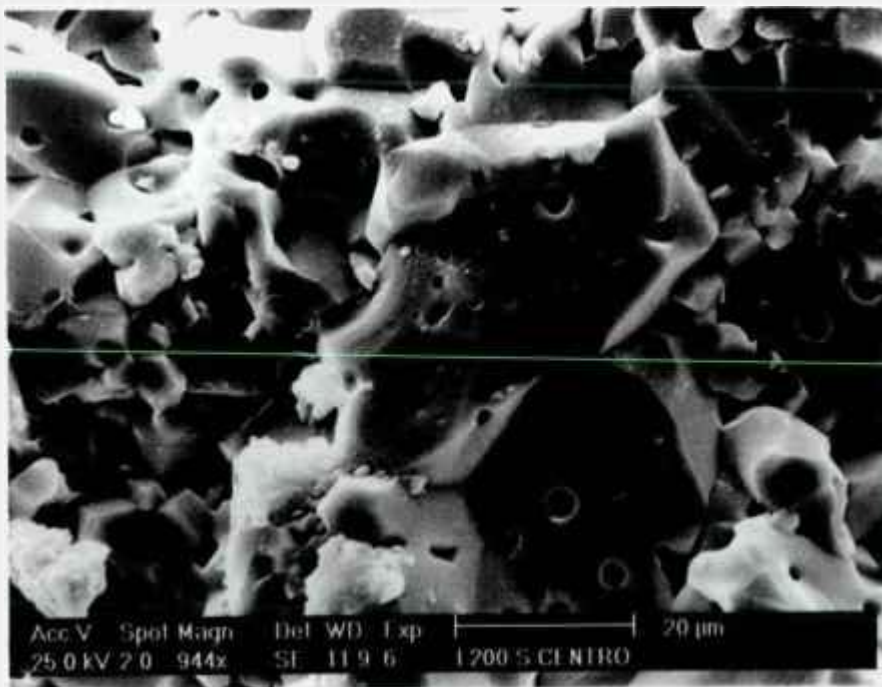


FIGURA IV.10.b - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, Prensado Isostaticamente a 200 MPa.



FIGURA IV.11.a - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, Prensado Uniaxialmente a 15 MPa e Isostaticamente a 200 MPa. Aumento 18 vezes.

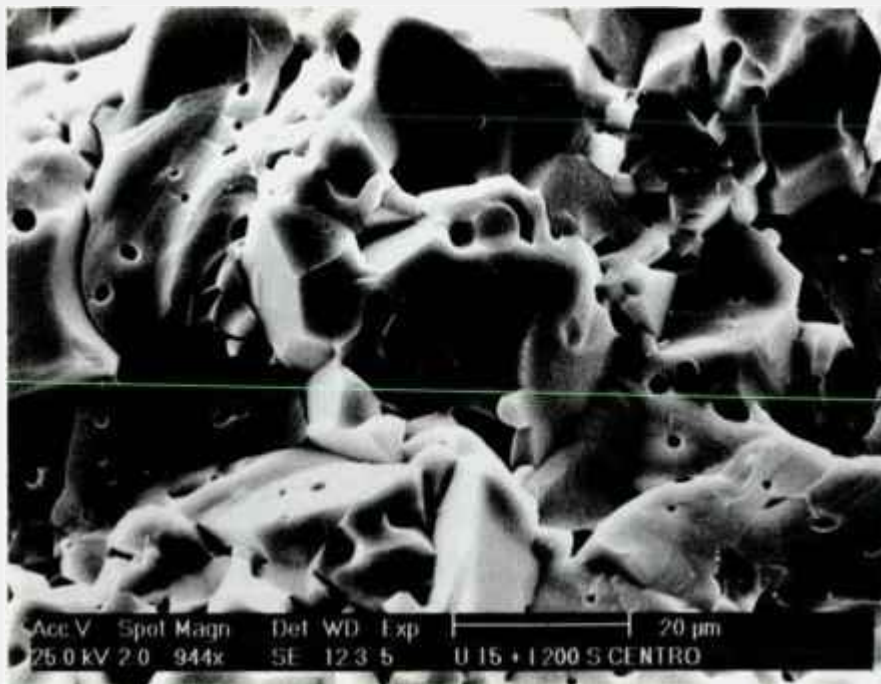


FIGURA IV.11.b - Superfície de Fratura. Corpo Sinterizado, Prensado Uniaxialmente a 15 MPa e Isostaticamente a 200 MPa.





CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM
COMPOSTOS DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA
DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA
INDUZIDO (ICP-AES)**

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Antonio Roberto Lordello**

**São Paulo
1993**

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

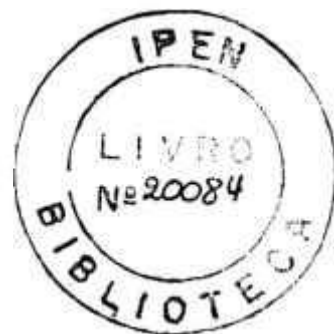
DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA
INDUZIDO (ICP-AES)

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear

ORIENTADOR : DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO

São Paulo
1993



AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai, à minha mãe e ao meu irmão e esposa pela compreensão, incentivo, força e generosidade durante esse longo tempo.

Agradeço ao Dr. Lordello, orientador e grande amigo, pela orientação sempre correta, paciência, compreensão e dedicação.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar suas facilidades.

Agradeço à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro para a execução deste trabalho.

Agradeço à todas as pessoas e instituições que contribuíram, e muito, não apenas para a realização deste trabalho como também para o meu próprio desenvolvimento.

A TODOS, MUITO OBRIGADO

DEDICATÓRIA

A todos que participaram das histórias escritas nas
entrelinhas deste texto.

A todos que participam de histórias.

À todas as histórias.

DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA
INDUZIDO (ICP-AES)

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

RESUMO

O controle analítico de vários compostos de urânio de pureza nuclear demanda o uso de técnicas analíticas sensíveis que permitam determinar os elementos microconstituíntes presentes.

Neste trabalho realizou-se o estudo da determinação de Al, Ag, B, Ba, Bi, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn e Zr em compostos de urânio utilizando a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) como técnica analítica e o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator para a separação química do urânio.

A separação do urânio se faz necessária em virtude do seu espectro de emissão complexo que interfere nas linhas analíticas referentes aos microconstituíntes que irão ser determinados.

Inicialmente estudou-se a interferência do urânio em função de sua concentração em soluções aquosas. Em seguida, avaliou-se a influência da razão TBP/CCl₄, a concentração de HNO₃ e o número de equilíbrios na extração do urânio. Na etapa seguinte, investigaram-se essas mesmas variáveis na recuperação dos microconstituintes na fase aquosa.

Ao final desses estudos concluiu-se que, a partir de uma solução aquosa de urânio de concentração igual a 100 g/L em meio nítrico, as melhores condições para a extração desse elemento e a recuperação dos microconstituintes são as seguintes: volume da fase aquosa inicial, 50 mL, volume da mistura TBP/CCl₄, 40 mL em cada equilíbrio, concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial, 3 M, razão TBP/CCl₄, 35/65 (V/V), número de equilíbrios entre a fase aquosa e a fase orgânica, 4 vezes e tempo de cada equilíbrios, 2 min.

Estabelecido o procedimento, verificou-se a sua precisão e exatidão.

DETERMINATION OF SEVERAL IMPURITY ELEMENTS IN URANIUM COMPOUNDS
BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY
(ICP-AES)

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

ABSTRACT

The analytical control of nuclear grade uranium compounds demands the use of very sensible analytical techniques which permit the determination of the impurity elements at low level concentrations.

In this work the determination of Al, Ag, B, Ba, Bi, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn and Zr in uranium compounds was studied. TBP was used as uranium extracting agent and ICP-AES as analytical technique.

Chemical uranium separation is necessary in order to eliminate or minimize spectral interference on analytical lines of impurity elements due its complex emission spectrum.

Interference of uranium concentrations in aqueous solutions was first studied. The influence of TBP/CCl₄ ratio, the HNO₃ concentration and the number of equilibrium between aqueous (AP) and organic (OP) phases in uranium extraction were also studied. These same variables were considered when impurities recovery was studied.

After these studies, the best conditions to perform uranium separation and impurities recovery were found to be :

- Uranium concentration in initial AP : 100 g/L,
- Acid medium : Nitric acid,
- Initial nitric acid concentration in AP : 3 M,
- AP volume : 50 mL,
- TBP/CCl₄ ratio : 35/65 V/V,
- TBP/CCl₄ volume : 40 mL,
- Number of equilibrium between AP and OP : 4,
- Time needed for each equilibrium : 2 min,

Accuracy and precision were obtained in these conditions.

ÍNDICE

CAPÍTULO I		PÁGINA
I.1-	Aspectos gerais	01
I.2-	Introdução	05
I.3-	Objetivo	09
I.4-	Revisão bibliográfica	10
CAPÍTULO II		
II.1-	O urânio	20
II.1.1-	Separação química do urânio	22
II.1.1.1-	Separação por precipitação	22
II.1.1.2-	Separação por troca iônica	23
II.1.1.3-	Separação por extração líquido-líquido	24
II.2-	O fosfato de tri-n-butila	26
II.2.1-	O TBP e sua aplicação na tecnologia nuclear	26
II.2.2-	Algumas características químicas e físicas do TBP	28
II.2.3-	Reação e mecanismo	30
II.2.4-	Natureza dos elementos extraíveis	32
II.2.5-	O efeito salino	33
II.2.6-	A escolha do diluente	35
II.2.7-	Aspectos tóxicos do TBP	36
II.3-	A espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)	37
II.3.1-	Interferências	38
II.3.1.1-	Causas das interferências	39
II.3.2-	Limites de detecção e de determinação	43
CAPÍTULO III		
III.1-	Resumo do plano de trabalho	46
III.2-	Descrição experimental	47
III.2.1-	Equipamentos	47

III.2.2-	Vidraria e outros materiais de laboratório	49
III.2.3-	Reagentes	52
III.2.4-	Compostos de partida, materiais de referência e soluções padrões	53
III.2.4.1-	Curvas de calibração	56
III.2.5-	Preparação do TBP	56
III.2.5.1-	Preparação da mistura TBP/CCl ₄	57
III.2.5.2-	Recuperação da mistura TBP/CCl ₄ . Reversão do urânio da fase aquosa	58
III.3-	Procedimentos experimentais	59
III.3.1-	Determinação dos parâmetros experimentais do espectrômetro	59
III.3.1.1-	Determinação da melhor posição (altura) de observação	59
III.3.1.2-	Determinação das condições de operação do monocromador N + 1	60
III.3.2-	Limites de detecção	61
III.3.3-	Limites de determinação	63
III.4-	Estudo da interferência do espectro de emissão do urânio nas linhas analíticas dos elementos estudados	64
III.5-	Eficiência da mistura TBP/CCl ₄ na extração de urânio	64
III.5.1-	Em função do número de equilíbrios	64
III.5.2-	Em função da razão TBP/CCl ₄ e da concentração de HNO ₃	65
III.6-	Recuperação de elementos adicionados à uma matriz de urânio. Determinação após separação prévia da matriz por extração	66
III.7-	Precisão e exatidão do procedimento proposto	67
III.8-	Procedimento proposto	68
III.9-	Laboratórios	70

CAPÍTULO IV

IV.1-	Resultados e discussão	71
IV.1.1-	Altura de observação	71

IV.1.2-	Condições de operação do monocromador N + 1	75
IV.1.3-	Limites de detecção e de determinação	77
IV.1.4-	Interferências do espectro de emissão do urânio nas linhas analíticas de outros elementos	80
IV.1.5-	Canais Fixos	81
IV.1.6-	Monocromador N + 1	84
IV.1.7-	Eficiência da extração de urânio pela mistura TBP/CCl ₄	86
IV.1.7.1-	Em função do número de equilíbrios de extração ...	86
IV.1.7.2-	Em função da razão TPB/CCl ₄ e da concentração de HNO ₃	90
IV.1.8-	Recuperação de elementos adicionados à uma matriz de urânio. Determinação após separação prévia da matriz por extração	94
IV.1.8.1-	Otimização da razão TPB/CCl ₄	94
IV.1.8.2-	Em função da concentração de HNO ₃	98
IV.1.9-	Precisão e exatidão do procedimento proposto	101
IV.1.10-	Comparação entre a ICP-AES e a Espectrografia de Emissão	106
IV.2-	Comentários finais	110
IV.3-	Trabalhos futuros	112
CAPÍTULO V		
V-	Bibliografia	113

CAPÍTULO I

I.1- ASPECTOS GERAIS

O tratamento que tem sido dado à geração da energia elétrica por meio de processos nucleares tem despertado já há algum tempo na população mais esclarecida muitas discussões e controvérsias.

Acontecimentos como o que se deram em Three Miles Island, Chernobyl e Goiânia, o problema do lixo radioativo, entre outras coisas, fazem com que desperte na consciência das pessoas uma atitude de restrição e até de total intolerância em relação à energia nuclear. Há alguns anos, diversos países reviram de uma forma muito séria os seus programas de instalação de usinas de geração de energia elétrica por processos nucleares e, após isso, muitos desses países paralisaram boa parte desses programas.

A realidade, porém, parece ser um tanto diferente. Paralelamente à essa questão, outro tema de muita importância também está ganhando a atenção das pessoas, isto é, o consumo de

energia ou, se visto de um outro ponto de vista, a crise energética mundial (1,2,3).

As conseqüências diretas dessa crise se fazem sentir com a falta de combustíveis para o sistema de transportes, geração de energia, nas necessidades domésticas, se fazem sentir ainda durante os "black-outs" ocasionais nas redes de transmissão e distribuição de energia elétrica devido ao sobrecarregamento dos sistemas etc.

As conseqüências indiretas estão mais presentes no cotidiano da população mundial porém não são percebidas como tal pela maiorias das pessoas. O constante aumento das tarifas energéticas, a escassez de certos produtos e serviços ou a perda da qualidade desses mesmos produtos e serviços, a mudança de atitudes políticas e a recessão econômica mundial são alguns exemplos de que o consumo de energia deve ser tratado hoje, mais do que nunca, com muita seriedade.

Percebe-se nas atitudes de alguns países que a crise de energia é um fato que está sendo acompanhado muito de perto. Diversos programas de implantação de usinas de geração de energia elétrica por processos nucleares estão sendo reativados. O planejamento, a pesquisa e o desenvolvimento de processos e equipamentos mais eficientes na geração de energia nas suas mais diversas formas tem conotação não simplesmente econômica, mas também de salvação.

No Brasil a situação não é diferente. Para que aconteça o desenvolvimento que tanto esperamos, os processos tradicionais

de geração de energia elétrica (hidroelétrica e fóssil por exemplo) serão insuficientes dentro de 20-30 anos e outras fontes deverão ser necessariamente utilizadas (2). Apesar do país atravessar uma recessão econômica muito intensa (que na verdade é também reflexo de uma situação mundial), com conseqüente diminuição do consumo de energia, algum dia essa situação irá passar. Diversos especialistas na área de energia dão um prazo de algumas décadas para que o país, em ritmo normal de desenvolvimento, comece a sentir pela falta principalmente da energia elétrica. E nesse sentido, a contragosto de muitas pessoas, a energia de origem nuclear é uma das alternativas mais indicadas para o nosso país.

Um argumento que tem sido considerado nas discussões é a questão de que se conhecemos a energia nuclear o suficiente para fazermos uso dela (2). Porém, esse mesmo raciocínio também deve ser considerado para as demais fontes de geração de energia. A queima do carvão em usinas termoelétricas já se mostrou muito prejudicial se não for acompanhada por algumas medidas protecionistas para o meio ambiente (4). A geração por usinas hidroelétricas, que parece ser uma das formas mais limpas, tem também aspectos ambientais controversos (2).

De um certo modo, a sociedade tem boa parte da culpa por essa situação. O padrão consumista que tem caracterizado a sociedade tem se intensificado e espalhado muito rapidamente. Os muitos programas de conscientização para a racionalização do consumo de energia tem se diluído com o tempo pois, apesar de tudo, "a falta de energia ainda está muito distante da nossa realidade". O consumismo exagerado e mal informado está dando

lugar ao desperdício. Porém, não devemos nos iludir considerando que a simples correção da postura consumista irá nos livrar desse fantasma que é a crise energética .

A opção pela energia nuclear não deve ser considerada simplesmente como consequência dessa crise, mas também como uma etapa no desenvolvimento e no progresso da sociedade humana.

Sem dúvida alguma, somente pela análise da relação custo/benefício englobando todas as formas de geração de energia, do quanto podemos abrir mão do conforto e da segurança é que poderemos concluir se realmente "vale a pena" continuarmos a desenvolver e construir novas usinas nucleares.

I.2- INTRODUÇÃO

Sem dúvida alguma o elemento de maior importância para a indústria nuclear é o urânio por ser o mais tradicional dos combustíveis (^{235}U) utilizados em reatores nucleares de geração de energia elétrica.

Partindo do minério a obtenção do combustível, já com o enriquecimento desejado, envolve um conjunto de etapas do chamado ciclo do combustível nuclear. Em várias etapas desse ciclo são realizadas análises químicas de acompanhamento visando estabelecer a composição química do produto obtido.

Os compostos de urânio apresentam normalmente diversas impurezas. Entre elas estão alguns elementos que possuem elevada seção de choque de captura de nêutrons térmicos. A presença desses elementos é indesejável pois, capturando nêutrons, a taxa da reação e, conseqüentemente, a eficiência do reator para a produção de energia irá diminuir. Há casos, porém, em que alguns elementos como o Gd são adicionados para otimizar a taxa de queima (burn-up) do elemento combustível. Os elementos que possuem maiores seções de choque de captura de nêutrons térmicos são os seguintes : Gd, B, Cd, Li, Ag, Dy, Sm e Eu.

Outros elementos como Na, P, Mg, Si, Al, Ca, Mo, Fe, Cr, Mn, K e Ni estão presentes por serem muito comuns. Esses atuarão durante os processos de transformação metalúrgica dos compostos de urânio e nas características do produto final (elemento combustível).

O problema não está relacionado somente à presença desses elementos e sim com a quantidade em que estão presentes. Os elementos de elevada secção de choque de captura de nêutrons térmicos não são tolerados mais do que a baixas concentrações. A TABELA 1 apresenta, a título de ilustração, as especificações padrão da ASTM, C 753-88 para pós sinterizáveis de UO_2 de grau nuclear (5), C 776-89 para pastilhas sinterizadas de UO_2 (6) e C 996-90 para hexafluoreto de urânio enriquecido com menos de 5 % de ^{235}U (7) e a especificação do pó de U_3O_8 utilizado em placa do elemento combustível padrão do reator IEA-R1 do IPEN (8). Apesar de os valores para cada elemento nas especificações serem até um tanto elevados, há de se considerar que essas estabelecem ainda uma concentração máxima de 1 500 $\mu g/g$ U para a contribuição do conjunto dos elementos. Isso significa que, com a presença desses elementos, a restrição é mais severa. Os compostos de urânio que são usualmente analisados para a determinação de impurezas metálicas são os óxidos U_3O_8 , UO_2 , UO_3 , os fluoretos UF_4 e UF_6 , o urânio metálico e outros compostos como o diuranato de amônio (DUA) e o nitrato de uranilo (NU).

A análise desses compostos é realizada tradicionalmente por espectrografia de emissão óptica onde as impurezas são determinadas diretamente sem separação prévia da matriz.

Nos últimos anos outras técnicas analíticas juntaram-se à espectrografia de emissão para a determinação dessas impurezas. Dessas, podemos destacar a Espectrofotometria de Absorção Atômica Convencional (AAS) e com Forno de Grafita (GFAAS), a Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-AES) e a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS).

TABELA 1 - Concentrações máximas de diversos elementos conforme as especificações padrão C 753-88, C 776-89 e C 996-90 da ASTM e a especificação do pó de U_3O_8 utilizado em placas do elemento combustível padrão do reator IEA-R1 do IPEN.

Elemento	Concentração Máxima ($\mu\text{g.g}^{-1}$ U)			
	ASTM			Especificação
	C 753-88	C 776-89	C 996-90	IPEN
Al	250	250	-	250 ✓
B	-	-	4	2
C	100	100	-	500
Ca + Mg	200	200	-	200 ✓
Cd	-	-	-	0,5
Cl	-	25	-	-
Cl + F	350	-	-	350
Co	100	100	-	3
Cr	200	250	-	200
Cu	250	-	-	250
F	-	15	-	-
Fe	250	500	-	250 ✓
H (total)	-	2	-	-
Li	-	-	-	5
Mn	250	-	-	250 ✓
Mo	250	-	-	250
N	200	75	-	200
Ni	200	250	-	200 ✓
P	250	-	-	250
Pb	250	-	-	250
Si	250	250	50	250 ✓
Sn	250	-	-	250
Ta	250	-	-	250
Th	10	10	-	10
Ti	250	-	-	10
V	250	-	-	250
W	250	-	-	250
Zn	250	-	-	250

A escolha da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido para o desenvolvimento deste trabalho levou em conta os seguintes aspectos :

- a) É uma técnica analítica moderna que tem demonstrado muita aceitação pois proporciona grande versatilidade em sua aplicação, rapidez nas determinações e muita confiabilidade nos resultados.
- b) Desenvolver um método analítico que possa complementar ou substituir os métodos espectrográficos praticados atualmente no laboratório.
- c) Minimizar a dependência de materiais e reagentes importados uma vez que parte do material utilizado pela espectrografia de emissão, como eletrodos e placas fotográficas, é importado e de custo elevado.

I.3- OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método de análise de compostos de urânio que possibilite a determinação de um maior número de elementos impurezas em concentrações pequenas utilizando a espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido.

Como técnica auxiliar foi utilizada a extração líquido-líquido para a separação química da matriz (urânio) a fim de eliminar ou minimizar as interferências devido ao complexo espectro de emissão do urânio.

Procurou-se estabelecer um procedimento que aliasse simplicidade, rapidez e que produzisse resultados semelhantes ou superiores aos obtidos pela análise espectrográfica.

I.4- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A determinação de impurezas metálicas em compostos de urânio é realizada convencionalmente há mais de quarenta anos pela técnica da Espectrografia de Emissão com excitação por arco de corrente contínua e registro em placas fotográficas (9,10,11,12).

A técnica utilizada nesse caso é conhecida como destilação fracionada com carreadores (do termo em inglês "Carrier-Distillation Technique"). Essa técnica dispensa a separação prévia da matriz permitindo um ganho significativo no tempo de tratamento da amostra. Para isso, adiciona-se um carreador espectroquímico à amostra que proporciona condições favoráveis durante a descarga no arco para a volatilização e excitação somente das impurezas, permanecendo o urânio no eletrodo. Pela simplicidade da técnica evita-se uma maior contaminação da amostra devido justamente às características do tratamento. Além disso, a maioria dos elementos apresenta uma sensibilidade de detecção muito boa. Uma das desvantagens da técnica é o controle efetivo pequeno da descarga, que resulta em baixa precisão.

O trabalho pioneiro utilizando essa técnica foi publicado em 1946 por Scribner e Mullin (13) onde apresentam um método de determinação de impurezas em U_3O_8 utilizando o Ga_2O_3 como carreador espectroquímico.

Desde então muitos trabalhos foram realizados introduzindo-se o uso de outros carreadores ou misturas dos mesmos (14,15).

A AAS é uma técnica analítica que também tem sido utilizada para esse tipo de análise. No início, como em qualquer técnica, a AAS apresentava limites de detecção mais elevados do que os atuais, mas com os avanços incorporados à técnica e principalmente com o advento da técnica da introdução de amostras por vaporização eletrotérmica, a AAS ganhou muito em relação aos limites iniciais. Em pelo menos dois aspectos, entretanto, a AAS convencional ou com vaporização eletrotérmica leva desvantagem em relação à ICP-AES. Primeiro, não é uma técnica multielementar (isto é, que realiza determinações simultâneas) à maneira das técnicas de emissão e, segundo, não é uma técnica muito sensível para a determinação de boro que é um dos principais elementos de interesse nas análises de compostos de urânio. Na seqüência dos resumos apresentados nesta revisão bibliográfica serão incluídos alguns trabalhos com AAS, pois apresentam tratamento de amostra muito semelhante ao realizado quando se utiliza a ICP-AES.

Em 1968, quando a ICP-AES ainda estava tomando forma, Walker e Vita (16) descreveram um trabalho onde realizam a determinação de diversas impurezas em compostos de urânio por meio da AAS procedendo à separação prévia da matriz com fosfato de tri-n-butila (TBP). Um dos pontos avaliados pelos autores foi a ocorrência de interferências provenientes da presença de urânio (devido à elevação da viscosidade da solução, absorção de radiações em determinadas regiões do espectro etc.) em função da concentração desse elemento na solução. Os autores discutiram, ainda, o efeito da presença de íons fluoreto e fosfato, uma vez que em certas concentrações esses íons interferem tanto na extração de urânio quanto durante a determinação de alguns elementos. Com a finalidade de verificar a eficiência do

procedimento adotado, os autores analisaram amostras por eles sintetizadas obtendo resultados muito bons.

Utilizando-se ainda a espectrografia de emissão, em 1975 Moseeva e colaboradores (10) publicaram um trabalho onde a determinação de uma série de impurezas em compostos de urânio é realizada após a separação prévia da matriz. A separação é realizada utilizando TBP como agente extrator e CCl_4 como diluente. A concentração de HNO_3 na fase aquosa antes dos equilíbrios foi fixada em 6 M. Para cada amostra foram realizados cinco equilíbrios com a mistura extratora. A massa inicial de urânio foi de dois gramas, podendo também ser o equivalente em outro composto.

Em 1983, Bangia e colaboradores (17) aproveitaram as características da AAS com vaporização eletrotérmica e realizaram um trabalho onde determinam Cd, Co, Cu e Ni em urânio de alta pureza. Os autores realizaram separação prévia da matriz utilizando di-n-octilsulfóxido (DOSO) por apresentar melhor eficiência na extração de urânio do que o TBP. A mistura extratora consistia em DOSO 0,2 M em xileno e a fase aquosa em HNO_3 3 M. Uma das vantagens desse procedimento é que utiliza-se apenas cem miligramas de urânio ao passo que outros métodos ou procedimentos geralmente empregam massas maiores. A influência da presença de Al, Ca, Fe, Mg, Pb e W que, segundo os autores, podem estar presentes em grandes quantidades, foi também avaliada. Os resultados mostraram que a presença de até 500 ppm (sic) de cada um desses elementos não apresentava efeito apreciável. Da mesma forma, dez microgramas de urânio resultava apenas em um pequeno

deslocamento das curvas analíticas dos elementos analisados, sem comprometer a determinação.

O aparecimento de trabalhos com a utilização da técnica ICP-AES na análise de compostos de urânio teve início efetivo em 1983 quando surgiram várias aplicações. Assim, nesse ano, Halouma e colaboradores (18) realizaram um estudo sobre os efeitos de vários fatores como concentração de HNO_3 , concentração do fosfato de tris-(2-etilhexil) (TEHP) em hexano, e concentração do íon fluoreto para manter o Zr na fase aquosa. Estudaram a recuperação dos elementos em baixas concentrações e as interferências espectrais decorrentes do urânio remanescente em solução. Realizando apenas dois equilíbrios, separaram quantidade de urânio suficiente para permitir a determinação de trinta e dois elementos com eficiência de recuperação superior a 90 %.

Bear e colaboradores (19), também em 1983, relataram um estudo onde determinam B e Cd em U_3O_8 após a separação prévia da matriz com óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) diluído em ciclohexano. A acidez da fase aquosa foi fixada em HNO_3 2 M. Para um grama de urânio realizam três equilíbrios e para dois gramas quatro ou cinco equilíbrios. Os autores admitem que as condições da extração poderiam ser melhoradas pois partindo de dois gramas de urânio e quatro equilíbrios com a mistura extratora a fase aquosa ainda continha 5 000 $\mu\text{g/mL}$ de urânio. Nessas condições, admitem ainda que a determinação do B fica prejudicada devido à estrutura da radiação de fundo (background) do urânio perto da sua linha analítica. Em concentrações menores (\pm 1 000 $\mu\text{g/mL}$ de urânio) as interferências poderiam ser toleradas com correções adequadas.

Coleman (20), 1983, comparou a eficiência e a seletividade de três agentes extratores muito utilizados para a separação de urânio, o TEHP em hexano, o TOPO em ciclohexano e o TBP puro. Os resultados mostraram-se um pouco melhores para o TEHP. O autor determinou cerca de dezesseis elementos em padrões provisórios de U_3O_8 do New Brunswick Laboratory.

Floyd e colaboradores (21), ainda em 1983, determinaram pelo menos sete elementos em amostras de UF_6 e de urânio metálico separando previamente a matriz por extração com TEHP em hexano. Para dez gramas de urânio realizaram três equilíbrios com a mistura extratora. A porcentagem de recuperação para dezessete elementos em uma amostra sintética foi melhor que 95 % com exceção do Mo que teve apenas 92 %.

Short e colaboradores (22), 1983, determinaram dezenove elementos em padrões sintéticos de U_3O_8 com separação da matriz com TEHP em heptano. A massa de urânio de partida foi de dois gramas. Realizaram dois equilíbrios com a mistura extratora. Nessas condições, a concentração de urânio remanescente na fase aquosa foi inferior a 100 ppm (sic). Abaixo dessa concentração, segundo os autores, o urânio não produz interferências nas condições e com o tipo de equipamento que utilizaram para realizar as medidas.

Larson e Slagle (23), 1983, apresentaram um método onde determinam dezessete elementos tanto em urânio na forma metálica como em óxido utilizando o TBP diluído em CCl_4 para a separação da matriz. A concentração de HNO_3 na fase aquosa foi acertada em 1,6 M. A massa utilizada foi o equivalente a dois e meio gramas de

urânio. Realizaram dois equilíbrios. A porcentagem de recuperação para a maioria dos elementos foi cerca de 100 %.

Kirkbright e Snook (24), 1983, relataram um estudo para a determinação de diversos elementos em urânio utilizando a técnica da introdução de amostras por vaporização eletrotérmica aplicada em ICP-AES. Particularmente, os autores estudaram as curvas analíticas dos elementos, observando um comportamento linear de várias ordens de grandeza em baixas concentrações. Comentam, ainda, sobre o aumento da intensidade das linhas de emissão e da melhora do limite de determinação do Cd na presença de urânio e afirmam não se tratar de interferências espectrais devido ao urânio, pois fenômeno similar ocorre na presença de Se(VI). Concluem que o fenômeno está relacionado à melhoria no transporte do Cd para o plasma.

A introdução de amostras por vaporização eletrotérmica é um sistema muito interessante pois permite que, sob condições específicas, somente os elementos de ponto de ebulição mais baixos volatilizem-se e entrem no plasma, permanecendo o urânio e alguns outros elementos de características mais refratárias na câmara de aquecimento, dispensando, portanto, a separação prévia da matriz em muitos casos.

Page e colaboradores, em dois trabalhos publicados, o primeiro em 1983 (25) e o outro em 1984 (26), apresentaram um estudo da utilização da técnica de introdução de amostras sólidas em ICP-AES aplicada à análise de U_3O_8 . Os autores valeram-se dos conhecimentos do bem sucedido método da destilação fracionada utilizado em espectrografia de emissão porém, com excitação por

plasma induzido. Com as adaptações necessárias na tocha do plasma e a montagem do conjunto de eletrodos de grafita, determinaram uma série de elementos diretamente em amostras sintéticas e padrões de U_3O_8 do New Brunswick Laboratory sem separação prévia da matriz.

Ainda em 1984, Gleisberg (27) relatou um método de determinação de quatorze elementos em urânio com separação da matriz utilizando o TBP. Segundo o autor, o método é válido tanto para a determinação com AAS como também por técnicas de emissão.

Em 1985, Lorber e Goldbart (28), num trabalho semelhante ao de Page e colaboradores (25 e 26), descreveram um método de introdução de amostras sólidas aplicadas à análise de óxidos de urânio. Apresentam os limites de determinação obtidos no trabalho comparando-os com limites obtidos por espectrografia de emissão, ICP-AES convencional e com vaporização eletrotérmica. Os limites obtidos pelo trabalho são melhores que os obtidos utilizando a ICP-AES convencional (soluções) perdendo, porém, para alguns elementos para a espectrografia de emissão.

Andonnie e colaboradores (29), em 1985, apresentaram um método para a determinação de dezessete elementos em urânio por AAS. Para isso, a matriz foi separada utilizando-se TBP puro e a concentração de HNO_3 na fase aquosa foi fixada em 6 M. Realizaram dois equilíbrios. Apesar de alguns elementos apresentarem porcentagens de recuperação abaixo do conseguido por outros autores, os resultados são satisfatórios. O método poderia ser melhorado, entretanto, se fosse acompanhado com uma amostra "em branco".

Em 1986, Burba e Willmer (30) relataram um estudo onde utilizam coletores de celulose (celulose-Hyphan e celulose condicionada na forma Fe(III) e In(III)) para a retenção de diversos elementos e não a do urânio. Para isso, o urânio deve estar na forma de complexos aniônicos, como $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Com esse método conseguiram coeficientes de distribuição, K_d , da ordem de 10^3 a 10^5 e fatores de enriquecimento maiores que 10^5 . O método foi aplicado em determinações via AAS e ICP-AES.

No mesmo ano, Fuxing e colaboradores (31) publicaram um trabalho onde determinam quarenta elementos em compostos de urânio. O urânio é retido em coluna cromatográfica preenchida com TEHP em politrifluoromonocloroetileno (Kel-F). A solução influente é mantida em meio HNO_3 3 M. O equipamento para a determinação dos elementos resultou de diversas modificações. A excitação dos elementos foi obtida por plasma induzido e as medidas foram com observação axial (o normal é observação lateral) com pequeno deslocamento da parte posterior do plasma; o caminho óptico era de um espectrógrafo de tamanho médio e os espectros registrados em placas fotográficas. Os resultados obtidos foram bons, com recuperação da maioria dos elementos em cerca de 100 %.

Em 1987, Huff (32) comparou a eficiência do TEHP e do di-n-hexil-N,N-dietilcarbamoilmetilenofosfonato (DHECMP) em polímeros de trifluorocloroetileno (Plaskon), acondicionados separadamente, em colunas cromatográficas. Os meios estudados foram HNO_3 4,1 M e 8,2 M. A eficiência dos métodos parece ser boa, pois o autor conseguiu recuperação de cerca de 100 % para a maioria dos elementos e não menciona qualquer tipo de

interferência causada por alguma quantidade de urânio que possa ter sido eluído com os demais elementos.

A grande vantagem de se utilizar métodos cromatográficos é a possibilidade de se trabalhar com massas e volumes reduzidos, devido à alta eficiência do método. Massas e volumes reduzidos porém, podem não ser adequados para aquelas determinações com consumo elevado de solução ou quando houver necessidade de redução do volume para elevar a concentração de algum elemento.

Santoliquido (33), em 1988, apresentou um resumo dos resultados do projeto para a certificação de materiais de referência (U_3O_8) da série CRM 12 3(1-7) do New Brunswick Laboratory. Nessa publicação, a autora compara os resultados para diversos elementos determinados por GFAAS e ICP-AES. As determinações por ICP-AES necessitaram ser precedidas de separação química do urânio o que foi realizado por meio do TBP. A autora concluiu que as duas técnicas analíticas são complementares sendo uma ou outra mais adequada para determinados elementos.

Ainda em 1988 a ASTM (12) apresentou um método para a determinação de quatorze elementos em compostos de urânio por AAS. Assim como em outros métodos, a solução dos elementos deverá estar em HNO_3 de 6 a 8 M e o agente extrator ser o TBP. O procedimento apresenta uma particularidade em relação aos demais procedimentos de extração aqui relacionados. O primeiro equilíbrio é realizado com TBP puro e os demais com uma mistura TBP/ CCl_4 (20/80, V/V).

Apesar de existirem agentes extratores de urânio mais eficientes, o TBP continua sendo muito utilizado pois satisfaz

plenamente as necessidades de um processo de extração líquido-líquido quer seja em grande escala ou a nível de laboratório. No capítulo II serão abordados alguns aspectos sobre a separação química do urânio onde serão discutidas algumas características e propriedades químicas e físicas desse agente extrator.

CAPÍTULO II

II.1- O URÂNIO

O urânio tem número atômico igual a 92 e ocupa lugar no sétimo período da Tabela Periódica fazendo parte dos chamados Elementos Actinídeos. Na natureza ocorre na forma de três isótopos, ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U , sendo 0,005 % , 0,72 % e 99,275 % as abundâncias isotópicas respectivas e o segundo o de maior interesse na tecnologia nuclear. Em solução, o urânio pode apresentar-se nos estados de oxidação 3+, 4+, 5+ e 6+ no íon UO_2^{2+} , o mais estável de todos. A distribuição dos seus elétrons apresenta a seguinte configuração, $[\text{Rn}]5f^36d7s^2$. Uma das características dessa configuração é a pequena diferença de energia entre os subníveis 5f e 6d que eleva significativamente as probabilidades de ocorrerem transições eletrônicas envolvendo esses dois subníveis. Como consequência, quando excitado, o urânio apresenta um espectro de emissão muito rico e complexo.

As análises de compostos de urânio por espectrografia de emissão são realizadas pela técnica da destilação fracionada com

carreadores justamente para manter o urânio no eletrodo e evitar que entre no arco elétrico e seja excitado. Para se ter uma idéia, existem mais de cinco mil linhas de emissão (atômicas e iônicas) de urânio tabuladas (excitação por arco C.C.) (34). A excitação do urânio provocaria uma sobreposição de seu espectro, extremamente complexo, com o de outros elementos a serem determinados.

Não somente o urânio mas outros elementos também apresentam espectros de emissão muito ricos em linhas. Entre esses elementos podemos citar o Fe, o Zr, o Ce, o Th etc.

A ICP-AES também é uma técnica analítica susceptível à esse inconveniente pois trata-se de uma técnica de emissão e utiliza o plasma induzido como fonte de excitação.

Os recursos que tem sido utilizados para contornar esse problema em ICP-AES são a melhoria do sistema óptico e a separação química da matriz (urânio). Esse segundo recurso tem sido muito empregado pois nem sempre é possível melhorar o sistema óptico do equipamento com um custo baixo e, acima disso, com resultados satisfatórios. Entretanto, a separação química do urânio das demais impurezas ou, pelo menos, da maioria, é um procedimento já há muito conhecido (extração líquido-líquido, troca iônica etc.) e bem sucedido.

II.1.1- SEPARAÇÃO QUÍMICA DO URÂNIO

Como já foi visto anteriormente, a determinação de elementos impurezas em compostos de urânio é muito prejudicada justamente pela sua presença como interferente (não só em técnicas de emissão).

Um dos meios utilizados para a solução desse problema é a separação química do urânio dos demais elementos de interesse. Os métodos existentes baseiam-se tanto no tratamento e separação das impurezas quanto no tratamento e separação da matriz (urânio), sendo essa última a mais utilizada.

Como técnicas de separação podem ser aplicadas a extração líquido-líquido, a precipitação, a troca iônica, a cromatografia, a destilação, a sublimação, a eletrólise, a eletrodialise etc. Dessas, a extração líquido-líquido é a mais utilizada atualmente, principalmente para a determinação de impurezas que estejam em quantidades muito pequenas.

II.1.1.1- SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

A técnica da precipitação para a separação do urânio é bastante conhecida tendo sido desenvolvidos inúmeros métodos e reagentes para tal. Por essa técnica tanto o urânio quanto os demais elementos podem ser precipitados e separados. Porém, as separações não são quantitativas para todos os elementos. A seguir, são relacionados alguns reagentes utilizados.

a) PRECIPITAÇÃO DO URÂNIO (35,36)

- Com NH_4OH a partir de soluções de U(VI)
- Com H_2O_2 em soluções ácidas
- Com H_3PO_4 em soluções ácidas de U(VI)
- Com ácido oxálico em soluções de U(IV)
- Com ácido tânico
- Com 8-hidroxiquinoleína

b) PRECIPITAÇÃO DAS IMPUREZAS (35,36)

- Precipitação de Fe, Ga, Zr, Nb, Sb, Sn, Hf, Ti, V e Ta com Cupferron

As técnicas de precipitação utilizando carreadores também são utilizadas. Nesse caso, as precipitações são realizadas quando se deseja separar pequenas quantidades tanto de urânio quanto dos demais elementos. Os carreadores mais utilizados são os hidróxidos que formam colóides, tais como os de Fe, Al, Ca, Mg, Sn, Th, Zr e Ti (35,36).

II.1.1.2- SEPARAÇÃO POR TROCA IÔNICA

A troca iônica é uma técnica muito utilizada em análises de compostos de urânio. A técnica é muito interessante pois permite tanto separações como concentrações numa mesma etapa. As separações são quantitativas mas nem sempre livres de outras espécies.

A aplicação de um ou outro tipo de resina (catiônica ou aniônica, forte ou fraca, mais aberta ou mais fechada, com grãos

grandes ou pequenos etc.) depende do tipo de análise que se pretende realizar, isto é, da espécie a ser determinada, sua concentração, possíveis interferentes e da técnica de determinação.

Quando é necessária a retenção do urânio, utiliza-se preferencialmente resinas aniônicas. O urânio forma complexos aniônicos com, por exemplo, SO_4^{2-} , Cl^- e CO_3^{2-} , que são retidos por resinas desse tipo, sendo que outras espécies não formam complexos aniônicos nesses meios. Além disso, pode-se ainda, utilizar ácidos orgânicos (ácido acético e ácido ascórbico, por exemplo) para a formação de complexos aniônicos com o urânio.

A aplicação das resinas catiônicas não segue uma linha específica, como também ocorre com as aniônicas, podendo ser utilizadas tanto para a retenção do urânio como das demais espécies. Em certos casos, sistemas como os utilizados para as resinas aniônicas podem ser utilizados com as resinas catiônicas, porém com a retenção não dos complexos aniônicos do urânio e sim das outras espécies catiônicas. Pode-se ainda, por exemplo, utilizar o EDTA que forma complexos com muitas espécies e não com o urânio.

II.1.1.3- SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O uso da técnica de extração líquido-líquido para a separação/purificação do urânio teve rápido desenvolvimento a partir da década de 40 quando houve necessidade de obter-se

grandes quantidades desse elemento com certo grau de pureza durante o desenvolvimento do Projeto Manhattan.

Durante todos esses anos muitos agentes extratores foram estudados e desenvolvidos alguns com relativo sucesso, outros apenas como fruto das pesquisas e, finalmente, aqueles de cujo bom desempenho se faz uso até hoje, como é o caso do TBP, TOPO e TEHP entre outros.

Um dos primeiros agentes extratores de urânio utilizado foi o éter dietílico tanto em escala industrial quanto em procedimentos analíticos. A metil isobutil cetona (MIBK) também é um dos extratores que tem sido utilizado desde os anos 40 tanto em escala de laboratório quanto industrial. Outro extrator muito conhecido é o dibutoxitetraetileno glicol ou penta éter. As amins e, em especial, as de cadeias longas, apesar de serem consideradas como sistemas líquidos de troca iônica são utilizadas em procedimentos que se assemelham com a extração líquido-líquido. Outros reagentes também tem sido utilizados como é o caso de sistemas envolvendo cupferron, 8-hidroxiquinoleína, dietil-ditiocarbamato etc. Porém, realmente são os compostos organofosforados, classificação que inclui o TBP, TOPO e o TEHP, que demonstraram melhor desempenho ao longo desses anos.

O TBP, assim como o éter dietílico e a MIBK, começou a ser estudado nos anos do Projeto Manhattan, mas as informações ficaram guardadas sob segredo até 1949 quando foi publicado o primeiro trabalho que trazia o TBP ainda como agente extrator de Ce(IV) e uma breve menção da possibilidade de ser utilizado na extração de urânio. Porém, a partir da década de 50 os trabalhos

começaram a ser revelados, principalmente durante as conferências de Genebra sobre o uso pacífico da energia atômica (sic), o que possibilitou a geração de grandes quantidades de informações e aplicações para o TBP.

II.2- O FOSFATO DE TRI-n-BUTILA

Certamente, de todas as substâncias, naturais ou artificiais, utilizadas na tecnologia nuclear, o fosfato de tri-n-butila, TBP, está entre as mais estudadas e conhecidas em todos os aspectos.

A sua aplicação não se restringe apenas à área nuclear onde são incontáveis os trabalhos publicados utilizando esse reagente. Encontramos aplicação para o TBP também na indústria de plásticos, onde teve início o seu uso, de alimentos, de papel, de processos inorgânicos etc.

A importância desse reagente pode ser avaliada tanto pela quantidade de publicações a seu respeito quanto ao conteúdo delas e, em algumas, pela forma quase emocional como é tratado (37).

II.2.1- O FOSFATO DE TRI-n-BUTILA E SUA APLICAÇÃO NA TECNOLOGIA NUCLEAR

Apesar do seu variado campo de aplicações, é na tecnologia nuclear que o TBP se destaca com inúmeros trabalhos.

O TBP é empregado durante o ciclo do combustível nuclear em processos de separação/purificação do urânio e seus produtos de fissão e também em procedimentos analíticos relacionados.

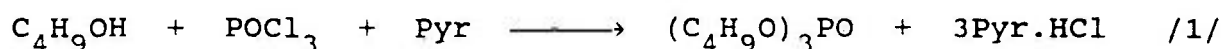
Certamente, a aplicação analítica mais importante do TBP está nos procedimentos de determinação de urânio (38,39) onde exista necessidade de separá-lo devido às interferências provocadas por outros constituintes da amostra. Nesse caso, podem ser separadas ou extraídas quantidades consideráveis, correspondendo, em concentração, a $\mu\text{g/mL}$ ou, mesmo, mg/mL .

Praticamente todas essas aplicações referem-se especificamente à determinação do urânio e não das impurezas, isto é, dos demais elementos. No caso da determinação de impurezas em compostos de urânio, como já mencionado no Capítulo I, a técnica ainda hoje muito empregada é a Espectrografia de Emissão Óptica que dispensa a separação prévia da matriz (urânio).

Entretanto, o aparecimento de outras técnicas analíticas tais como a AAS e a ICP-AES, que também propiciam a análise de compostos de urânio, introduziram certas vantagens como, por exemplo, menor custo por análise, precisão e exatidão mais altas, simplicidade no trato das amostras e limites de detecção mais baixos para a maioria dos elementos de interesse. O uso da AAS e ICP-AES fez com que os procedimentos analíticos se voltassem para a utilização de técnicas auxiliares como a extração líquido-líquido, troca iônica etc; assim como a espectrografia de emissão, a AAS e a ICP-AES também sofrem com os inconvenientes das interferências provocadas pelas altas concentrações de urânio.

II.2.2- ALGUMAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO TBP

O TBP é um éster de massa molar igual a 266,32 g que é obtido principalmente a partir de reações de álcool (butanol) com compostos de fósforo (óxidos, oxicloretos, fosfatos etc.). A reação abaixo, por exemplo, pode ser conduzida em laboratório com cerca de 90 % de rendimento :



onde Pyr é piridina.

Quando puro, o TBP é líquido, translúcido, praticamente incolor e inodoro, pouco miscível com a água mas miscível com diversos reagentes orgânicos.

O TBP reage com a água (hidrólise), atuando os ácidos minerais e as bases como catalizadores, resultando em ácido dibutil fosfórico, ácido monobutil fosfórico, ácido fosfórico e butanol. Reage também com o ar ou o oxigênio em altas temperaturas e com o AlCl_3 , o POCl_3 , alguns nitratos e cloretos de zircônio em condições específicas.

Entretanto, pode-se minimizar os efeitos dessas reações com cuidados simples, sendo a maioria dessas reações lentas e seus

produtos facilmente elimináveis. Para alguns processos de extração, a viscosidade e a densidade são duas das principais desvantagens do TBP. A primeira porque dificulta uma boa contactação entre as fases orgânica (TBP) e aquosa devido à sua elevada viscosidade e a segunda por dificultar a separação das fases após a contactação (equilíbrio) pois apresenta densidade muito próxima à da água (ver TABELA 2).

A TABELA 2 apresenta as principais características físicas do TBP.

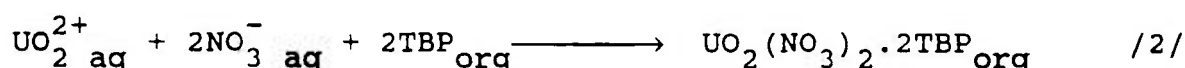
TABELA 2 : Algumas características físicas do TBP (40)

Ponto de Fusão	$\pm -80 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Ebulição	$284 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
Densidade (25 $^\circ\text{C}$)	$0,9727 \pm 0,0004 \text{ g/mL}$
Viscosidade (25 $^\circ\text{C}$)	$3,32 \pm 0,07 \text{ cpoise}$

II.2.3- REAÇÃO E MECANISMO

O TBP normalmente aparece representado como $(C_4H_9O)_3PO$, destacando-se o grupamento fosforilo $P=O$. É o caráter eletronegativo do oxigênio desse grupamento que proporcionará afinidade e intensidade para a formação de ligação do tipo coordenada com os cátions. Essa característica é determinada pela basicidade dos grupos substituintes alquila, arila, haletos etc. (41,42,43) ligados ao grupamento $P=O$.

A equação /2/ ilustra, tomando como exemplo o íon UO_2^{2+} em presença de íons NO_3^- , a reação entre o TBP e o cátion do metal hexavalente.



O mecanismo /3a e 3b/ aceito para essa reação estabelece a seguinte seqüência: num instante inicial temos o íon urânio, UO_2^{2+} , hidratado com seis moléculas de H_2O ; em seguida, dois íons NO_3^- entram no plano do cátion central (urânio) deslocando quatro moléculas de H_2O ; nesse instante, já temos a formação da molécula neutra $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ /3a/; em seguida, duas moléculas de TBP entram na esfera de hidratação do cátion central deslocando as duas moléculas de H_2O restantes formando a molécula solvatada $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ /3b/.

O desempenho do sistema representado pelo equação /2/ estará sujeito a condições experimentais como por exemplo, temperatura, concentração dos íons NO_3^- e UO_2^{2+} e de outras espécies.

A razão ou coeficiente de distribuição, D, é um parâmetro que representa em valores o desempenho desse sistema em condições experimentais específicas. Esses valores são obtidos a partir da relação a seguir :

$$D = \frac{\text{Concentração Total do Urânio na Fase Orgânica}}{\text{Concentração Total do Urânio na Fase Aquosa}} \quad /5/$$

II.2.4- NATUREZA DOS ELEMENTOS EXTRAÍVEIS

A aplicação mais conhecida para o TBP é a extração de urânio com diversas finalidades. É também utilizado na extração de outros elementos tais como Fe, Zr, Hf etc. (44). Sob determinadas condições e especificamente em meio NO_3^- , o TBP torna-se extremamente seletivo (não específico) ao urânio o que confere excelentes condições de separação dos demais elementos.

Os elementos que são preferencialmente extraídos pelo TBP são aqueles que formam, em solução, cátions com cargas elevadas como é o caso dos lantanídeos e actinídeos com cargas 3+, 4+ e 6+ (40,45). Alguns desses elementos, porém, não são extraídos ou o são em pequena extensão como, por exemplo, o Al em meio NO_3^- . Isso deve-se em grande parte ao fato de estarem mais ou menos fortemente hidratados às moléculas de H_2O na fase aquosa.

O urânio é extraído como íon uranilo, UO_2^{2+} , isto é, U(VI). Atribui-se a excelente extractibilidade do U(VI) pelo TBP ao fato de ocorrer um deslocamento de cargas negativas em direção aos dois oxigênios deixando o urânio com densidade de carga mais positiva, favorecendo a ligação com os dois íons NO_3^- e as duas moléculas de TBP ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$).

As espécies (cátions) são extraídas como moléculas neutras (equação /2/) em sistemas com TBP, podendo, entretanto, apresentar pequena ionização na fase orgânica quando em concentrações muito baixas.

II.2.5- O EFEITO SALINO

O efeito da adição à fase aquosa de determinados cátions e ânions, geralmente na forma de sais, com a finalidade de melhorar a extração de outra espécie é conhecido como Efeito Salino.

Tomemos como exemplo a extração de urânio com TBP em meio NO_3^- . É conhecido que a extração do urânio é muito favorecida

entre 5 e 7 M de HNO_3 quando somente esse está presente. Com a adição de quantidades adequadas de, por exemplo, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à fase aquosa, consegue-se um desempenho semelhante e até superior em concentrações mais baixas de HNO_3 (40).

A ação dos íons do sal dissociado é explicada da seguinte forma. O cátion Al^{3+} em solução estará hidratado por diversas moléculas de H_2O e, ao que parece, torna o íon urânio, mais disponível. Como o grau de hidratação está associado ao tamanho e à carga do cátion, quanto menor o seu tamanho e maior a carga melhor será o desempenho. Esse comportamento porém, ainda não está totalmente esclarecido. Por sua vez, a elevação da concentração do ânion NO_3^- na fase aquosa, proporcionará, pela Lei da Ação das Massas, o deslocamento do equilíbrio (equação /2/) para a formação do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e, conseqüentemente, do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ (40).

Esse recurso é muito interessante pois permite o trabalho em baixas concentrações ácidas diminuindo, principalmente nos processos em larga escala, o ataque dos equipamentos e o custo. Apesar disso, apresenta a desvantagem de se poder introduzir algum tipo de contaminante junto com os sais, mesmo esses sendo de grau analítico.

O conceito de efeito salino é aplicado também para os ácidos e não apenas aos sais como pode parecer. O efeito da concentração de HNO_3 na extração do urânio é um exemplo característico (38, 40, 46, 47, 48).

II.2.6- A ESCOLHA DO DILUENTE

Existem alguns motivos que fazem com que haja necessidade de se diluir o TBP em um diluente adequado. A elevada viscosidade do TBP (3,32 cpoise) em equilíbrio com uma solução aquosa, faz com que as duas fases percam eficiência de contato, diminuindo, dessa forma, a área da interface onde ocorrem as reações. Também, a sua densidade (0,9727 g/mL) sendo muito próxima à da água dificulta a separação das fases após o equilíbrio, ocorrendo, sob certas condições, a inversão das fases antes e depois do equilíbrio (o TBP solvatado ao $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, em grandes quantidades, torna-se mais denso que a solução aquosa porém, em pequenas quantidades, ainda se mantém menos denso). Nessas condições, portanto, é necessária muita atenção para a observação da inversão das fases. Um terceiro motivo relaciona-se ao fato de ser o TBP um agente extrator muito poderoso. Em determinadas etapas do processo de purificação do urânio ou em procedimentos analíticos, essa característica torna-se inconveniente pois dificulta a reversão do urânio para a fase aquosa (40).

A escolha do diluente deve seguir, a princípio, estes critérios : tipo do processo utilizado para a extração, miscibilidade com a fase aquosa, densidade e viscosidade, ponto de ebulição e ponto de fulgor, formação de terceira fase, estabilidade química quando puro e misturado ao TBP (40).

Os diluentes mais utilizados para o TBP são : tetracloreto de carbono, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, querosene (Varsol), benzeno etc. A maioria desses diluentes apresenta uma série de desvantagens para o procedimento analítico

adotado neste trabalho. O Varsol, por exemplo, é uma mistura de hidrocarbonetos que pode variar de lote para lote, é inflamável e tem densidade que, se não é próxima à da água, não favorece significativamente a separação das fases. Apesar disso, é muito utilizado por ser muito barato se comparado aos outros reagentes e tem um desempenho satisfatório.

Dos possíveis diluentes para o TBP, estabeleceu-se para o desenvolvimento deste trabalho o tetracloreto de carbono (CCl_4) pois, de acordo com as características do procedimento de extração, mostrou-se adequado pelas seguintes razões : é de fácil manuseio observando-se os cuidados usuais, é facilmente encontrado na forma pura (P.A.), é miscível com o TBP, tem boa viscosidade, tem boa estabilidade química na sua forma pura e misturado ao TBP, aparentemente não extrai qualquer elemento nas condições dos experimentos, não é inflamável, sob determinadas condições é um dos diluentes que mais favorece a extração do urânio (40), não forma a terceira fase e eleva a densidade da mistura acima à da solução aquosa, facilitando a separação das fases por manter a fase orgânica sempre na parte inferior do funil de separação e é pouco miscível com a água.

II.2.7 - ASPECTOS TÓXICOS DO TBP

Apesar do TBP não ser produzido em grande quantidade, o seu campo de aplicação é bem variado. Isso valeu a realização de inúmeros trabalhos a respeito de questões ambientais e até uma publicação da Organização Mundial da Saúde (OMS) (49).

O TBP não apresenta grande toxidez para os seres humanos. De uma forma geral o contato do ser humano com o TBP é por meio de alimentos, água, ar e em função de atividades ocupacionais.

O TBP é facilmente absorvido pela pele provocando irritações. O mesmo acontece com as mucosas. A exposição ao TBP pode provocar dores de cabeça, náuseas, irritações de mucosas, olhos etc. Apesar disso, não há registros de casos de envenenamento por TBP.

Não existem dados suficientes para avaliar as conseqüências da exposição dos seres humanos ao TBP. Um dos poucos registros disponíveis menciona a ocorrência de náuseas e dores de cabeça em trabalhadores expostos a concentrações acima de 15 mg/m^3 .

II.3- A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICP-AES)

A ICP-AES é uma técnica já consolidada na química analítica tendo aplicações na análise de materiais das mais diversas áreas como, por exemplo, metalurgia, geologia, ambiental, tecnologia nuclear, petroquímica, medicina etc. Na tecnologia nuclear a técnica pode ser aplicada praticamente em todas as etapas do ciclo do combustível nuclear, do minério e concentrados de urânio ao reprocessamento e rejeitos produzidos.

Como características, a técnica apresenta caráter multielementar, capacidade de realizar determinações em baixas concentrações, simplicidade de operação do equipamento, análise de amostras nos estados líquido, sólido e gasoso, razoável suscetibilidade a interferências etc. Portanto, a ICP-AES é uma das melhores técnicas de análise elementar justamente pelas características que lhe confere grande versatilidade.

Os fundamentos e conceitos relacionados à técnica podem ser encontrados facilmente e em abundância na literatura (50,51,52,53,54,55) por isso não serão abordados neste texto. Serão discutidos, entretanto, a ocorrência das interferências e os limites de detecção pois são aspectos de grande importância para o trabalho.

II.3.1- INTERFERÊNCIAS

A ocorrência de interferências em espectroscopia de emissão óptica é um fenômeno muito conhecido e estudado. Assim, também em ICP-AES as interferências são observadas e, como em outras técnicas de emissão, tem sido estudadas em matrizes específicas ou para aqueles elementos que interferem ou sofrem interferências conhecidas.

Em espectroscopia de emissão, podemos definir interferência como tudo que, por meio de causas, modifica o comportamento e/ou altera o espectro de emissão da espécie excitada (átomo neutro, íon ou molécula).

Na prática, as interferências aumentam, diminuem ou provocam variações no sinal total das intensidades de emissão num determinado comprimento de onda, região ou ainda no espectro por inteiro (registrável). São observadas basicamente como, sobreposição de linhas (devido a outras linhas ou bandas moleculares), variação da radiação de fundo (background) e supressão de sinal (FIGURA 1). Como resultado, podem ocorrer falsas avaliações das espécies de interesse e prejuízos na determinação de espécies que estejam presentes principalmente em pequenas concentrações.

As interferências de ordem essencialmente espectrais são bem conhecidas havendo explicações satisfatórias para as ocorrências. Já as interferências de ordem química, anteriormente não consideradas, são hoje descritas em diversos trabalhos, porém, carecem de explicações mais consistentes (56). Em ambos os casos, a ocorrência das interferências está associada na maior parte das situações à complexidade da matriz analisada.

II.3.1.1- CAUSAS DAS INTERFERÊNCIAS

Certos elementos como, por exemplo, o U, o Fe, o Zr e o Ce, apresentam espectros de emissão muito ricos e complexos e provocam severas interferências nos espectros de outros elementos. Normalmente, essas interferências são do tipo sobreposição de linhas ou aumento da radiação de fundo. Essas interferências, porém, variam de intensidade em função das concentrações dos elementos interferentes e interferido. No presente trabalho tanto

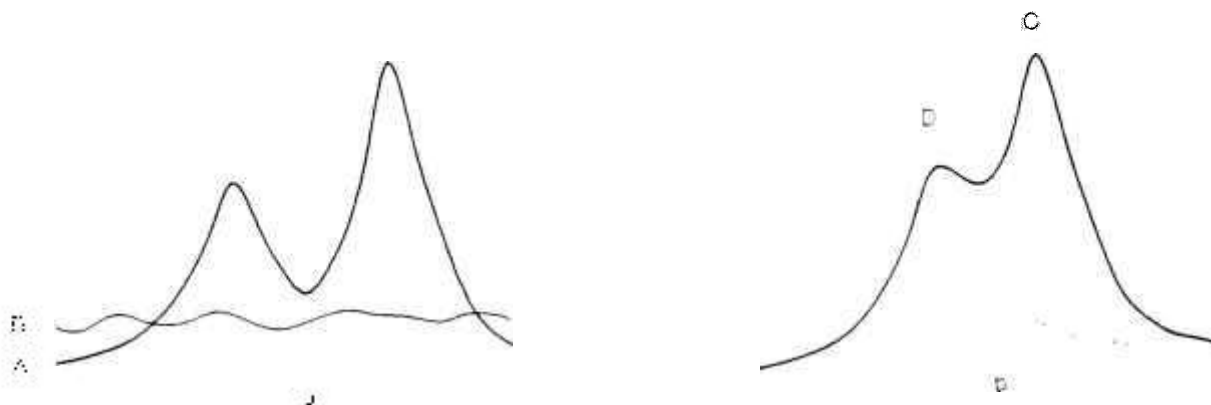


FIGURA 1: Interferência espectral em ICP-AES. Representação das duas ocorrências mais comuns.

- a) Nesta situação o espectro de emissão (A) do elemento sofre interferência com o aumento da radiação de fundo (B) provocada por um outro elemento ou por moléculas.
- b) A proximidade de uma linha de emissão intensa (C) de um outro elemento acarreta situações dessa natureza, o que pode ser representado pela sobreposição parcial ou total da linha analítica (D).

Em ambas as situações há alteração das intensidades das linhas.

a matriz (compostos de urânio) como a sua concentração (100 g/L) contribuem como causas mais acentuadas das interferências devendo, portanto, proceder-se à separação química prévia do urânio.

A atmosfera do ambiente do plasma pode também contribuir para algum tipo de interferência. O aparecimento de bandas decorrentes da emissão por moléculas, tais como CO, NO, OH e CN, que são observadas em determinadas regiões do espectro é devido tanto à composição da amostra quanto à atmosfera que envolve o plasma.

Os gases que mantêm o plasma, normalmente o argônio, podem provocar interferências uma vez que também são excitados. Entretanto, as linhas de emissão do argônio não apresentam grandes inconvenientes pois estão mais concentradas na região acima de 400nm. Isso representa uma boa liberdade já que a maioria dos elementos determinados por ICP-AES apresentam as melhores linhas analíticas abaixo de 400 nm.

As interferências causadas pelo sistema óptico apresentam-se basicamente como redução das intensidades das linhas de emissão e variação da radiação de fundo. As causas desses efeitos são normalmente o espalhamento da luz (difração) ao passar por fendas, espelhos e redes de difração com defeitos ou com deposição de pó.

Já as interferências devido ao sistema de introdução de amostras são em muitos casos severas. A eficiência dos sistemas que produzem nebulização pneumática de líquidos é dependente principalmente da viscosidade desses. A formação de partículas

grandes durante o processo de nebulização pode acarretar desde o desarmamento do plasma até a redução das temperaturas de suas regiões pois demanda mais energia até a etapa de atomização. A diminuição das temperaturas do plasma pode alterar o equilíbrio ionização/deionização de certas espécies provocando a variação das intensidades de determinadas linhas de emissão. Antes, durante e depois da etapa de nebulização, a presença de elementos facilmente ionizáveis (EIE) parece contribuir com outros mecanismos de interferências que não sejam decorrentes da variação da densidade eletrônica. Li e colaboradores (56) atentam para o fato de poder estar ocorrendo uma combinação metal(EIE)-metal(analisado) e não somente as combinações oxigênio/hidróxido-metal(analisado). A primeira ligação sendo mais fraca que a segunda explicaria o aumento da intensidade de certas linhas atômicas sem alteração significativa na densidade eletrônica. Além disso, um outro fenômeno associado à etapa de nebulização também pode ocorrer. Borowiec e colaboradores (57) observaram um "enriquecimento" de Na nas gotículas produzidas após a nebulização na presença de Mg em proporções acima de 50:1 (Mg:Na), sendo mais pronunciado em gotículas de menor tamanho. Já Skogerboe e Olsen (58) compararam a nebulização de uma solução contendo Pb e uma contendo Pb e Na. Observaram que no primeiro caso mais Pb era liberado. Os sistemas de introdução baseados na vaporização eletrotérmica também não estão livres das interferências. Assim como na GFAAS, as interferências mais observadas derivam dos efeitos de matriz e de memória.

As causas das interferências não podem, entretanto, ser consideradas independentes umas das outras. A ocorrência de determinadas interferências pode estar relacionada a várias

causas. Deve-se considerar, finalmente, que as interferências são também função dos parâmetros de operação do equipamento (potência aplicada, frequência da corrente, vazão dos gases que mantém o plasma, altura de observação etc.) podendo ser amenizadas com a otimização destes parâmetros em cada situação.

II.3.2- LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

O limite de detecção calculado é um parâmetro cujo valor estabelece, em condições ideais (soluções puras, linha analítica em região livre de interferências etc.), a quantidade mínima, de uma dada espécie possível de ser medida dentro de certos limites de precisão utilizando uma determinada técnica, equipamento e método de análise. Normalmente, o limite de detecção é dado em valores de concentração ($\mu\text{g/mL}$, mg/mL , $\mu\text{g/g}$ etc.) ou, de forma absoluta, em massa (g). Como parâmetro, tem significado nas duas situações seguintes: a) em análises, onde há necessidade de se determinar espécies em concentrações muito pequenas, atuando como referência, e b) em comparações entre técnicas, equipamentos e métodos, onde se avalia a conveniência ou a evolução de cada um desses fatores citados.

Os limites de detecção calculados neste trabalho foram obtidos a partir da seguinte equação :

$$LD = \frac{K \cdot DP_B \cdot C_P}{I_{Liq}} \quad /6/$$

onde,

LD = Limite de detecção

K = Constante (2, $2\sqrt{2}$, 3, $3\sqrt{3}$, ...)

DP_B = Desvio padrão da radiação de fundo (background) no comprimento de onda da linha analítica do elemento estudado

C_p = Concentração do elemento estudado na solução padrão

I_{Liq} = Intensidade líquida do elemento estudado

Os fundamentos estatísticos envolvidos nos cálculos dos limites de detecção no caso específico dessa equação podem ser encontrados de forma mais detalhada na referência (50).

Um outro termo também utilizado na definição dos limites analíticos inferiores é o limite de determinação. Este limite estabelece a quantidade mínima de uma dada espécie possível de ser realmente medida dentro de certos limites de precisão (em condições ideais o limite de determinação é cerca de cinco vezes superior, com 10 % de imprecisão, ao limite de detecção, porém, fora dessas condições, pode ser uma ou duas ordens de grandeza superior, (50)). O limite de determinação é estabelecido experimentalmente analisando-se uma série de soluções dos elementos de interesse mantendo-se as características das soluções as mais próximas possíveis das amostras reais. Essas soluções são preparadas em uma seqüência decrescente de concentração. O limite de determinação do elemento é alcançado quando as medidas de

concentração do elemento apresentarem a imprecisão máxima previamente estabelecida. Esta imprecisão é definida em função, principalmente, da ordem de grandeza da concentração medida e das características da espécie a ser determinada .

Em ICP-AES, os limites de determinação são muito baixos sendo, em uma comparação geral, melhores que os obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, melhores para muitos elementos que os alcançados por AAS e melhores para alguns elementos que os que se pode conseguir por GFAAS.

A importância de se alcançar baixos limites de determinação neste trabalho está na necessidade de se determinar, por exemplo, B e Cd, atingindo os limites especificados em normas para o urânio de pureza nuclear. A especificação para elementos de alta secção de choque de absorção para nêutrons térmicos, como o B e o Cd, é muito restrita.

Nessas análises onde as espécies são determinadas em concentrações muito pequenas os limites de determinação tem importância destacada no sentido de prevenir os erros chamados de tipo I e tipo II (59). Os erros do tipo I acontecem quando uma determinada espécie é dada como presente sendo que na realidade não está e, inversamente, os erros do tipo II acontecem quando uma determinada espécie, presente na amostra, é dada como ausente.

CAPÍTULO III

III.1- RESUMO DO PLANO DE TRABALHO

Neste capítulo são apresentados os estudos realizados visando o desenvolvimento de um procedimento para a determinação de microconstituintes em compostos de urânio utilizando-se a espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-AES) como técnica analítica e a distribuição líquido-líquido como técnica auxiliar para a separação química do urânio.

Numa primeira etapa procurou-se ensaiar e estabelecer condições em que o urânio fosse melhor extraído com a mistura TBP/CCl₄ em meio de HNO₃. Para isso, foram variados a razão entre o agente extrator (TBP) e o diluente (CCl₄), o número de equilíbrios de extração, conseqüentemente o volume total da mistura extratora, e a concentração do ácido na fase aquosa inicial.

Verificadas essas condições, foram adicionados à uma solução de urânio Cd, Cu, Al, Mn, Ni, Cr, Ca, Fe, V, B, Zr, Mo,

Zn, Co, Ba, Mg, Bi, Pb e Sn e verificado, em função das mesmas variáveis do estudo anterior, sob quais condições esses elementos são melhor mantidos na fase aquosa após os equilíbrios de extração.

As fases aquosas, onde estavam os elementos a serem determinados, foram analisadas por ICP-AES.

Estabelecidas essas condições, foram verificadas a exatidão do procedimento proposto analisando-se materiais de referência certificados (U_3O_8 do NBL) e a precisão pela análise de soluções sintéticas.

III.2- DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

III.2.1- EQUIPAMENTOS

Utilizou-se um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido, da Jarrel-Ash Division, modelo AtomComp Series 800, com possibilidade de operação simultânea com vinte e cinco canais analíticos fixos e seqüencial por meio de um monocromador (N+1) de comprimento de onda variável na região de 190 a 910 nm. O equipamento conta com um nebulizador de fluxo cruzado e a aquisição e processamento dos sinais é realizado por um computador modelo PDP8/A da Digital. As condições de operação do equipamento são apresentadas na TABELA 3.

TABELA 3 : Condições de operação do espectrômetro de emissão com fonte de plasma induzido.

Potência aplicada (nominal)	1,1 kW
Potência refletida (nominal)	< 10 W
Frequência da corrente	27,12 MHz
Vazão do gás argônio :	
- Externo (refrigerante)	20 L.min ⁻¹
- Intermediário (auxiliar)	1 L.min ⁻¹
- Interno (arraste)	0,4 L.min ⁻¹

As linhas analíticas referentes aos elementos estudados estão relacionadas nas TABELAS 4 e 5.

As melhores linhas são aquelas que apresentam a maior relação entre a intensidade da linha e da radiação de fundo e são virtualmente livres de interferências espectrais devido a linhas de emissão de outros elementos.

As linhas analíticas dos elementos analisados pelo sistema de canais fixos não são necessariamente as melhores para esses elementos. Isso devido à impossibilidade de se remanejar as fotomultiplicadoras em função de outros procedimentos de análise existentes.

Já com o monocromador N+1 pode-se selecionar dentre as linhas analíticas mais utilizadas aquelas que apresentaram os melhores resultados tanto no que diz respeito à relação entre as intensidades da linha e da radiação de fundo quanto à interferências devido ao espectro de emissão do urânio.

III.2.2- VIDRARIA E OUTROS MATERIAIS DE LABORATÓRIO

- Funis de separação do tipo pera, de vidro, de 125 e 1 000 mL de capacidade,
- Funis de separação do tipo pera, de polipropileno, de 250 mL de capacidade,
- Balões volumétricos, de vidro, de 50, 100, 200 e 250 mL de capacidade,
- Balões volumétricos de polimetilpenteno de 50 mL de capacidade,

TABELA 4 : Comprimentos de onda (λ) referente aos elementos determinados por meio dos canais fixos

Elemento	λ (nm)
Cd	228,802(I) ^a
Cu	324,754(I)
Al	308,215(I)
Mn	257,610(II) ^a
Ni	231,604(II)
Cr	267,716(II)
Fe	271,441(II)
Ca	393,366(II)
V	292,406(II)
B	249,773(I)
Zr	339,198(II)
Mo	202,030(II)
Ag	328,068(I)
U	409,014(II)

a - A indicação (I) ou (II) representa linha atômica ou iônica (M^+), respectivamente.

TABELA 5 : Comprimentos de onda (λ) selecionados para a determinação dos elementos pelo monocromador N + 1.

Elemento	λ (nm)
Zn	213,856(I) ^a
Co	238,892(II) ^a
Bi	223,061(I)
Sn	235,484(I)
Ba	233,527(II)
Mg	279,553(II)
Pb	220,353(II)
Fe	238,204(II)

a - A indicação (I) ou (II) representa linha atômica ou iônica (M^+), respectivamente.

- Provetas de vidro de diversas capacidades,
- Pipetas graduadas e volumétricas de vidro de diversas capacidades,
- Béqueres de Teflon de 125 mL de capacidade,
- Vidros de relógio de diversos diâmetros,
- Funis de haste curta de diversos tamanhos,
- Frascos de polietileno de tampa rosqueável de 100 mL de capacidade,
- Frascos de vidro de tampa rosqueável de 1 000 mL de capacidade,
- Papeis de filtro de malha média da Carl Schleicher & Schüll,
- Suportes e garras ajustáveis,
- Chapas/mantas de aquecimento,
- Agitadores magnéticos e barras magnéticas revestidas de Teflon,
- Balança analítica,
- Outros materiais de uso corrente em laboratório químico.

III.2.3- REAGENTES

- Ácido nítrico (HNO_3), P.A., Merck e QM,
- Fosfato de tri-n-butila ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃PO, grau técnico,
- Tetracloreto de carbono (CCl_4), P.A., Merck,
- Carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), P.A., Riedel-De Häen AG,
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), P.A., Merck,
- Água deionizada e bidesionizada (Troca iônica).

III.2.4- COMPOSTOS DE PARTIDA, MATERIAIS DE REFERÊNCIA E SOLUÇÕES PADRÕES

Nos experimentos onde houve necessidade de se compor uma solução sintética cuja matriz fosse constituída de urânio partiu-se do dióxido de urânio, UO_2 . Esse composto é de fácil solubilização e encontra-se disponível no IPEN com grau de pureza nuclear conveniente aos experimentos realizados.

As soluções padrões utilizadas para o levantamento das curvas analíticas e para os experimentos de adição/recuperação foram preparadas a partir de padrões de pureza espectrográfica de procedência da Johnson Matthey Chemicals Ltd. Para cada elemento, sempre que possível, foi escolhido um composto de estabilidade química e física grande e de fácil solubilização. A solubilização dos compostos seguiu conforme apresentado na TABELA 6. Prepararam-se soluções-estoque em concentração de 5 000 $\mu\text{g/mL}$ com exceção do B e do Cd cujas soluções-estoque estavam a 1 000 $\mu\text{g/mL}$.

A exatidão do método foi verificada analisando-se materiais de referência certificados (U_3O_8) da série 95(1-7) de procedência do New Brunswick Laboratory, New Brunswick, N.J., USA. Dessa série selecionaram-se as amostras 95-2 e 95-5 pois apresentam composição química semelhante às de amostras reais. A TABELA 7 mostra a composição química desses materiais de referência escolhidos.

TABELA 6 : Condições de pré-tratamento e solubilização dos compostos utilizados para a preparação das soluções-estoque. Procedência : Johnson Matthey Chemicals Ltd.

ELEMENTO	COMPOSTO DE PARTIDA	PRÉ-TRATAMENTO	SOLUBILIZAÇÃO
Cd	CdO	1	HCl
Cu	CuO	1	HNO ₃
Al	Al ⁰	2	HCl + HNO ₃
Mn	Mn ₃ O ₄	1	HCl
Ni	NiO	1	HCl + HNO ₃
Cr	Cr ⁰	2	HCl
Fe	Fe ₂ O ₃	1	HCl
Ca	CaCO ₃	3	HNO ₃
V	V ₂ O ₅	1	H ₂ SO ₄
B	H ₃ BO ₃	4	NH ₄ OH
Zr	ZrO ₂	3	H ₂ SO ₄ + HF
Mo	MoO ₃	1	HCl + HNO ₃
Ag	AgNO ₃	3	HNO ₃
U	U ₃ O ₈	1	HNO ₃
Bi	Bi ₂ O ₃	1	HCl
Ba	BaCO ₃	3	H ₂ O
Pb	PbO	1	HNO ₃
Zn	ZnO	1	HCl
Co	Co ⁰	2	HCl
Mg	MgO	1	HCl
Sn	Sn ⁰	2	HCl

- 1) Calcinação a 800 °C
- 2) Limpeza com solução de HCl diluído
- 3) Secagem a 110 °C
- 4) Secagem em dessecador com sílica gel por 24 horas

TABELA 7 : Composição química dos materiais de referência escolhidos para a avaliação da exatidão do método. Procedência : New Brunswick Laboratory (NBL).

ELEMENTO	TEORES ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ U)	
	MATERIAL DE REFERÊNCIA	
	95-2	95-5
Cd	2,3	0,1
Cu	21	1,4
Al	210	14
Mn	22	2
Ni	44	4
Cr	42	5
Fe	220	22
Ca ^a	10	1
V	45	3
B	2,2	0,3
Mo	21	2
Ag	2,5	0,1
Bi ^a	20	1
Pb	20	1
Li ^a	10	0,5
Mg ^a	40	2
K ^a	250	10
Na ^a	160	8
Sn	20	1
Zn ^a	200	10

a - Valor nominal. Não determinado quimicamente

III.2.4.1- CURVA ANALÍTICA

A curva analítica para cada elemento determinado foi construída a partir de uma solução de HNO_3 e de soluções multi-elementares com a mesma concentração de HNO_3 que a primeira. Em função do programa do computador, os elementos foram separados em três grupos (três soluções multielementares) na concentração de $10 \mu\text{g/mL}$ de cada elemento. A concentração de HNO_3 foi ajustada em função do experimento realizado.

III.2.5- PREPARAÇÃO DO TBP

Neste trabalho utilizou-se TBP de grau técnico uma vez que não foi possível a aquisição do reagente de grau P.A.

A purificação do TBP, depois de utilizado ou quando não utilizado por muito tempo, se faz necessária para a retirada dos seus produtos de degradação (ácido monobutil fosfórico, ácido dibutil fosfórico, ácido fosfórico e butanol).

Encontram-se na literatura diversos métodos de purificação do TBP (30,45,46,47). Para este trabalho purificou-se o TBP utilizando o seguinte procedimento :

- Inicialmente filtrou-se o TBP em papel de filtro de malha média para a eliminação de material particulado proveniente dos tambores de armazenamento. Em seguida, lavou-se o TBP com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 10 g/L agitando-se num funil de separação dois volumes de TBP

para cada volume da solução. Após a separação das fases a solução de lavagem é desprezada. O TBP é, então, agitado com igual volume de água deionizada desprezando-se as águas de lavagem após a separação das fases. Esta operação é repetida até que as águas de lavagem saiam neutras. Finalmente, o TBP é filtrado em papel de filtro do mesmo tipo do utilizado no início e guardado em recipiente de vidro escuro.

III.2.5.1- PREPARAÇÃO DA MISTURA TBP/CCl₄

A mistura TBP/CCl₄ é preparada misturando-se volumes dos reagentes, medidos em proveta, de acordo com a razão entre eles previamente estabelecida para o experimento.

Essa mistura deverá ser equilibrada, momentos antes dos equilíbrios de extração, com uma solução de HNO₃ cuja concentração deverá ser igual à concentração desse ácido na solução de urânio (fase aquosa) antes dos equilíbrios. O volume da solução de HNO₃ deverá corresponder à metade do volume da fase orgânica, sendo esse equilíbrio repetido duas vezes com duas alíquotas distintas da solução do ácido. Assim, uma parte do HNO₃ irá se transferir para a fase orgânica o que, na prática, melhora a extração do urânio.

III.2.5.2- RECUPERAÇÃO DA MISTURA TBP/CCl₄. REVERSÃO DO URÂNIO DA FASE ORGÂNICA

Após os procedimentos de extração de urânio a mistura TBP/CCl₄, agora contendo urânio, pode ser recuperada para outras extrações.

Para isso, deve-se proceder à reversão do urânio, que está na mistura orgânica na forma de UO₂(NO₃)₂.2TBP, para uma solução aquosa. Geralmente, essa reversão se dá lavando a mistura com água ou uma solução alcalina (28,29).

O procedimento de recuperação da mistura utilizado neste trabalho foi o seguinte :

- Em um béquer são colocados iguais volumes da mistura TBP/CCl₄ e água deionizada. As duas fases são misturadas por cerca de cinco minutos com o auxílio de um agitador magnético. Após a mistura, permite-se que as fases se separem, retirando-se a fase aquosa do béquer. Essa limpeza deve ser repetida três ou quatro vezes. Em seguida, adiciona-se igual volume de solução de (NH₄)₂CO₃ a 2,5 g/L e repete-se a agitação. Após a agitação e a separação das fases, a fase aquosa é retirada do béquer. Repete-se novamente essa operação. Nesta etapa do procedimento o urânio já deverá ter sido revertido para as fases aquosas de lavagem estando a fase orgânica livre do elemento. As fases aquosas contendo o urânio deverão ser armazenadas para a recuperação desse elemento não podendo ser desprezadas. Em seguida, a fase orgânica deverá ser agitada, em funil de separação, com igual volume de água deionizada,

repetindo-se a operação até que as águas de lavagem saiam neutras. Em uma última operação, a fase orgânica deverá ser filtrada em papel de filtro de malha média e guardada em recipiente de vidro escuro.

Certamente, após a recuperação, a mistura já não terá a mesma razão inicial entre o TBP e o CCl_4 , devendo ser analisada (48,49,51) para a determinação da nova razão e permitir a sua correção.

III.3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

III.3.1- DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO ESPECTRÔMETRO

III.3.1.1- DETERMINAÇÃO DA MELHOR POSIÇÃO (ALTURA) DE OBSERVAÇÃO

Realizou-se um estudo para a determinação da melhor posição (altura) de observação da tocha utilizando o sistema óptico de canais fixos (simultâneo).

Os dados foram gerados obtendo-se valores de intensidade de cada canal analítico a partir de uma solução de HNO_3 a 10 % V/V e uma solução multielementar contendo 10 $\mu\text{g/mL}$ dos elementos correspondentes aos canais fixos em HNO_3 10 % V/V.

A TABELA 8 apresenta as razões entre as intensidades obtidas à partir das soluções multielementares e de HNO_3 , respectivamente.

III.3.1.2- DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO MONOCROMADOR N+1

O monocromador N+1 é um acessório interessante pois permite selecionar, no modelo instalado no espectrômetro, linhas cujos comprimentos de onda estejam entre 190 e 910 nm.

Neste trabalho, o monocromador foi utilizado para a determinação de elementos que não possuem canais fixos no espectrômetro, tais como Sn, Pb, Zn, Mg, Co e Ba, e no caso do Fe, para as determinações na etapa final do trabalho pois o seu canal fixo passou a apresentar respostas incoerentes.

Selecionaram-se as linhas analíticas para cada elemento por meio de uma busca nos trabalhos de literatura e tabelas de comprimento de onda. Em seguida, otimizaram-se experimentalmente a altura da fenda de entrada, a posição de observação no plasma e a potência da fotomultiplicadora.

Utilizaram-se soluções individuais em concentrações variando de 1 a 100 $\mu\text{g/mL}$ dependendo do elemento considerado. O meio foi HNO_3 3 M.

A TABELA 9 apresenta o resumo dos resultados obtidos.

III.3.2- LIMITES DE DETECÇÃO

Os limites de detecção foram calculados a partir da equação seguinte já apresentada no Capítulo II, sub-ítem II.3.2, equação /6/.

$$L.D. = \frac{K \cdot DP_B \cdot C_P}{I_{Liq}}$$

As medidas experimentais necessárias foram realizadas utilizando-se uma solução de HNO_3 3 M e uma solução multielementar sintética em HNO_3 3 M contendo apenas os elementos de interesse em concentrações conhecidas.

Estabeleceu-se o valor 2 para a constante K. O desvio padrão (DP_B) do conjunto de medidas da radiação de fundo no comprimento de onda correspondente a cada elemento foi calculado a partir da equação seguinte :

$$DP_B = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad /7/$$

onde,

x_i corresponde à intensidade de cada medida no comprimento de onda correspondente ao elemento, obtida com a solução de HNO_3 3 M,

\bar{x} é a média das 11 medidas de x_i

n é o número de medidas, isto é, 11.

A concentração C_p não foi a mesma para todos os elementos. Para o B, Cd e Zr a C_p foi de 2 $\mu\text{g/mL}$, para o urânio 1 $\mu\text{g/mL}$ e para os demais 2,5 $\mu\text{g/mL}$.

A intensidade líquida, I_{Liq} , corresponde à média das intensidades líquidas individuais, x_{Liq} .

$$I_{\text{Liq}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=11} x_{\text{Liq}}(i)}{11} \quad /8/$$

A intensidade líquida individual, x_{Liq} , é obtida subtraindo-se da intensidade, x_{Elem} , produzida pelo elemento a partir da solução multielementar, a intensidade \bar{x} da radiação de fundo no comprimento de onda correspondente.

$$x_{\text{Liq}} = x_{\text{Elem}} - \bar{x}$$

/9/

A TABELA 10 apresenta os resultados obtidos.

III.3.3- LIMITES DE DETERMINAÇÃO

Prepararam-se várias séries de soluções (onze soluções paralelas por série) contendo os elementos de interesse em meio HNO_3 3 M e na presença de 1 $\mu\text{g/mL}$ de urânio. Cada série correspondeu a uma concentração única para os elementos sendo a menor concentração 0,010 $\mu\text{g/mL}$, aumentando progressivamente nas outras séries.

Essas soluções foram analisadas medindo-se experimentalmente as concentrações dos elementos e, calculando-se em seguida as inexatidões e imprecisões dessas medidas por série.

Com a finalidade de se estabelecer o limite de determinação de cada elemento, considerou-se a concentração cujas imprecisões e inexatidões ficassem abaixo de cerca de 20 % .

Os resultados são apresentados na TABELA 10.

III.4- ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO URÂNIO NAS LINHAS ANALÍTICAS DOS ELEMENTOS ESTUDADOS

Neste estudo utilizaram-se soluções contendo apenas urânio.

A partir de uma solução-estoque de 5 000 $\mu\text{g/mL}$ U prepararam-se, por diluições adequadas soluções de 40, 20, 10, 5 e 1 $\mu\text{g/mL}$.

Essas soluções foram analisadas, tanto nos canais fixos como no monocromador N+1, de modo que os sinais de interferência do urânio resultassem em valores de concentração aparente de cada elemento.

Os resultados são apresentados nas TABELAS 11 e 12.

III.5- EFICIÊNCIA DA MISTURA TBP/ CCl_4 NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO

III.5.1- EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE EQUILÍBRIOS

Realizou-se uma série de experimentos com o objetivo de avaliar a eficiência da mistura extratora na extração de urânio em solução aquosa. De início procurou-se avaliar a extração em função do número de equilíbrios.

Tanto neste experimento quanto nos experimentos de recuperação das impurezas não foi estudada a influência do tempo de equilíbrio entre as fases aquosas e orgânicas. O tempo de dois minutos é recomendado em trabalhos (10,23,29) semelhantes encontrados na literatura.

As condições experimentais são dadas a seguir :

- Concentração das soluções de urânio : 100 g/L
- Acidez das soluções de urânio : $\text{HNO}_3 \pm 2 \text{ M}$
- Razão TBP/ CCl_4 : 40/60 V/V
- Volume da mistura TBP/ CCl_4 em cada equilíbrio : 40 mL
- Volume das soluções de urânio : 50 mL
- Tempo de cada equilíbrio : 2 min

Os resultados são apresentados nas TABELAS 13 e 14.

III.5.2- EM FUNÇÃO DA RAZÃO TBP/ CCl_4 E DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3

Verificou-se a eficiência da mistura TBP/ CCl_4 na extração de urânio em função da razão TBP/ CCl_4 e da concentração de HNO_3 . Nesta etapa o número de equilíbrios foi fixado em quatro. Excluindo-se os parâmetros estudados, foram mantidas as mesmas condições experimentais do item anterior.

Os resultados são apresentados na TABELA 15.

III.6- RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS ADICIONADOS A UMA MATRIZ DE URÂNIO. DETERMINAÇÃO APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DA MATRIZ POR EXTRAÇÃO.

Verificou-se neste experimento a recuperação dos elementos Cd, Cu, Mn, Ni, Cr, Ca, V, B, Zr, Mo e Al adicionados na forma de solução à várias soluções de urânio. Estas soluções foram submetidas aos procedimentos de extração estando as condições experimentais resumidas a seguir:

- Massa de UO_2 : 5,6722 gramas (equivalente a cinco gramas de urânio)
- Concentração de urânio na fase aquosa inicial : 100 g/L
- Concentração dos elementos adicionados : de acordo com as TABELAS 16 e 17
- Concentração de HNO_3 : entre 1 e 6 M, conforme o experimento.
- Volume da fase aquosa : 50 mL
- Volume da fase orgânica : 40 mL
- Número de equilíbrios : 4
- Tempo de cada equilíbrio : 2 min
- Acidez da fase aquosa inicial : variou-se entre 1 e 6 M, de acordo com o experimento
- Razão TBP/CCl_4 : 35/65 e 40/60, V/V.

A concentração de cada elemento é dada nas TABELAS 16 e 17 juntamente com os resultados desses experimentos. Para cada elemento escolheu-se uma concentração que fosse condizente com os teores habitualmente encontrados em amostras reais.

III.7- PRECISÃO E EXATIDÃO DO PROCEDIMENTO PROPOSTO

A avaliação da precisão e exatidão do procedimento proposto (III.8) foi realizada após o estabelecimento das condições experimentais ensaiadas ao longo do trabalho.

Estas condições também serão seguidas para a análise de amostras reais.

A precisão da análise foi determinada analisando-se em paralelo seis amostras iguais cuja composição das impurezas foi obtida com a adição de quantidades conhecidas dos elementos de interesse. Calculou-se o desvio padrão e o desvio padrão relativo de cada elemento e os resultados estão apresentados na TABELA 18.

A exatidão da análise foi avaliada analisando-se dois padrões espectrográficos certificados a saber, 95-2 e 95-5 do New Brunswick Laboratory. Devido à massa utilizada (equivalente a cinco gramas de urânio) não foi possível realizar mais do que uma única análise com cada padrão. Os resultados estão apresentados na TABELA 19.

Para os experimentos de precisão as análises foram acompanhadas por três soluções em branco. Para os experimentos de exatidão as análises foram acompanhadas por duas soluções em branco. Em ambos os casos utilizou-se as médias dos brancos.

III.8- PROCEDIMENTO PROPOSTO

- 1- Pesar uma massa do composto equivalente a cinco gramas de urânio ,
- 2- Solubilizar, em béquer de Teflon, com HNO_3 1:1 . Para certos compostos muito reativos mesmo a frio, recomenda-se primeiro a adição de água e depois o ácido. A solubilização pode ser realizada com aquecimento por pouco tempo (\pm 15 min) sem ultrapassar 70-80 °C.
- 3- Após resfriar a solução até a temperatura ambiente, transferir a solução para um balão volumétrico de 50 mL, se possível de material isento de B, adicionar HNO_3 de modo a ter após o acerto do volume uma solução 3 M e, finalmente, completar com água.

Notas : A- É importante manter sempre constante o tempo e a temperatura de solubilização. Dessa forma a concentração ácida final será aproximadamente a mesma em todas as amostras solubilizadas.

B- Recomenda-se que todas as análises sejam acompanhadas de uma solução em branco. Essa solução é constituída de água e HNO_3 nas mesmas quantidades das utilizadas nas amostras e submetida ao mesmo tratamento dado às amostras.

4- Preparação da mistura TBP/ CCl_4 .

4.1- Medir por meio de uma proveta os volumes necessários de TBP e CCl_4 para obter a razão 35/65 (V/V). Esses volumes são levados para um funil de separação de 2 000 mL. Agitar.

Nota : A- Como cada amostra requer 160 mL de fase orgânica, além de outros 160 mL para uma amostra em branco,

recomenda-se preparar um volume da mistura que permita reparar qualquer perda durante a análise.

- 4.2- A essa mistura adicionar solução de HNO_3 3 M. O volume deve corresponder à metade da mistura TBP/ CCl_4 . Agitar por dois minutos.
- 4.3- Permitir que as fases se separem e eliminar a fase aquosa.
- 4.4- Repetir outra vez os itens 4.2 e 4.3.
- 4.5- Após a eliminação da fase aquosa do item 4.4, filtrar a fase orgânica em papel de filtro de malha média e recolher em recipiente de vidro escuro. Tampar.

Nota : A- A preparação da mistura TBP/ CCl_4 deverá ser realizada momentos antes dos equilíbrios.

- 5- Para um funil de separação de 125 mL, de preferência de material isento de boro, transferir a solução do balão volumétrico adicionando-se, em seguida, 40 mL da mistura TBP/ CCl_4 . Agitar por dois minutos. Em todos os equilíbrios de extração a relação entre a fase orgânica e a fase aquosa sempre será de 40/50 (V/V).
- 6- Permitir que as fases se separem e recolher a fase orgânica em um recipiente.
- 7- Repetir os itens 5 e 6 mais três vezes.
- 8- Lavar o cano de saída do funil de separação com etanol P.A. para a eliminação de qualquer resíduo de TBP.
- 9- A fase aquosa final é transferida para um recipiente que possa ser fechado tomando o cuidado de não permitir que passem também resíduos da fase orgânica.
- 10- Nesse ponto a fase aquosa está pronta para a análise

no espectrômetro. As condições experimentais do equipamento estão apresentadas na TABELA 3. As linhas analíticas dos elementos determinados são apresentadas nas TABELAS 4 e 5. A altura de observação está na posição 16 mm e a curva de calibração é construída como apresentado no item III.2.4.1.

III.9- LABORATÓRIOS

Algumas soluções foram analisadas por técnicas que não a ICP-AES. Os laboratórios, todos da Supervisão de Caracterização Química do IPEN, que realizaram as análises são :

- Laboratório de Espectrografia de Emissão
- Laboratório de Fluorescência de Raios X
- Laboratório de Eletroanalítica
- Laboratório Analítico

CAPÍTULO IV

IV.1- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1.1- ALTURA DE OBSERVAÇÃO

De uma forma simplificada, a distribuição da temperatura e da densidade eletrônica no plasma (ICP), com fins analíticos, tem importância somente quando consideradas na região axial ao toróide formado. Isso porque, em função das características geométricas dessa fonte de excitação, resultantes dos fenômenos físicos atuantes, a amostra percorrerá um caminho que segue o eixo do plasma, formando algo como um filete que representa a zona onde ocorrerão, finalizando uma seqüência de processos, a excitação e a emissão por parte das espécies presentes. Além disso, a tocha é posicionada na direção vertical e a observação, nesse tipo de equipamento, é realizada na direção radial e na altura do plasma, considerando o conjunto tocha/plasma como um cilindro.

Assim, considerando que as diferentes espécies tem características e comportamentos distintos, fica evidente que deve haver uma melhor posição de observação para cada espécie. Felizmente, a procura pela melhor posição de observação pode ser reduzida à uma única dimensão, sendo que essa segue a direção axial ao toróide. A outra dimensão, a radial ao toróide, é limitada pela pequena largura do filete (zona de excitação e emissão) se comparada ao seu comprimento, não proporcionando uma variedade de posições de observação. Percebe-se que nessa avaliação não estão sendo consideradas a altura e a largura da fenda de entrada do caminho óptico do equipamento.

Finalmente, devemos considerar que o equipamento realiza determinações simultâneas. Portanto, a posição de observação, ou melhor, a altura de observação, deverá ser tal que permita a determinação de todos os elementos de interesse, isto é, uma "altura de observação média". É óbvio que alguns elementos serão prejudicados. Poderia-se, então, determinar grupos de elementos que apresentassem um comportamento semelhante. Em muitas análises, porém, os elementos de interesse apresentam comportamento muito próximo (como é o caso dos elementos determinados neste trabalho), não sendo vantajoso separá-los em grupos pois não haveria melhoria significativa da análise, além de se dispender mais tempo.

O objetivo desta série de experimentos foi estabelecer a melhor posição de observação no plasma para uma dada espécie, sob condições rotineiras de operação do espectrômetro. Para isso, foram obtidas razões entre as intensidades de emissão de uma dada linha da espécie e a intensidade da radiação de fundo no mesmo

comprimento de onda. O maior valor corresponde à melhor altura de observação. A explicação e as discussões são dadas a seguir.

Observando-se a TABELA 8 verifica-se, de um modo geral, que não há variações significativas entre os valores obtidos para as posições 15, 16 e 17 mm acima da bobina de indução. Os valores mais baixos, encontrados para a posição 14 mm, devem-se diretamente tanto à diminuição das intensidades de emissão das espécies quanto ao aumento da radiação de fundo.

Um comportamento que não pode ser notado a partir dos dados da TABELA 8 é a variação das intensidades de emissão em função da altura de observação quando se introduz a solução multielementar e quando é introduzida a solução ácida (branco). Na posição 14 mm os sinais decorrentes da radiação de fundo são mais intensos do que nas demais posições e os sinais decorrentes da solução multielementar são apenas um pouco mais altos para alguns elementos. Em função desse comportamento as razões para a posição 14 mm são menores que para as demais posições. Já na posição 17 mm, as intensidades decorrentes da radiação de fundo são mais baixas que para as demais posições mas as intensidades decorrentes da solução multielementar não são tão altas, sendo comparadas às das posições 15 e 16 mm e, em alguns casos, mais baixas. Assim, as razões resultantes não diferem muito das obtidas nas posições 15 e 16 mm.

Dentre os elementos cujos canais correspondem a linhas atômicas, o Cd, o Cu e a Ag tem desempenho um pouco melhor na posição 17 mm. Por outro lado, o Ni, o Cr, o Ca e o Mo, cujos canais são de linhas iônicas, apresentam melhor desempenho na posição 16 mm. Esse comportamento é decorrente de inúmeras

TABELA 8: Razões de intensidade obtidas entre uma solução multielementar com 10 µg/mL de cada elemento em HNO₃ 10 % V/V e uma solução de HNO₃ 10 % V/V em função da altura de observação.

ELEMENTO	ALTURA DE OBSERVAÇÃO (mm)			
	14	15	16	17
Cd(I)	122,7	156,0	165,8	172,8
Cu(I)	23,5	29,4	30,9	32,6
Al(I)	3,7	4,2	4,4	4,3
B(I)	21,9	24,3	25,8	25,8
Ag(I)	11,0	15,0	16,1	17,0
Mn(II)	194,8	236,4	239,0	238,7
Ni(II)	44,9	55,2	56,0	55,1
Cr(II)	30,1	38,8	39,3	39,2
Ca(II)	98,9	148,4	154,2	148,9
V(II)	19,0	23,2	23,8	24,8
Zr(II)	37,2	47,7	49,6	51,1
Mo(II)	52,6	61,4	62,6	62,5
U(II)	1,6	1,7	1,8	1,9

variáveis. A distribuição da temperatura no plasma possui uma importante função já que atua no processo de dessolvatação, atomização (formação tanto de átomos neutros quanto de íons) e excitação das espécies. Nas posições inferiores as temperaturas tendem a ser mais altas favorecendo a formação de espécies iônicas. Nas posições superiores, com o abaixamento da temperatura, a formação e a excitação dos átomos neutros são mais favorecidas. Associadas à temperatura, devem também ser consideradas as características dos elementos presentes na amostra introduzida, a densidade eletrônica, o equilíbrio ionização/deionização etc. Essa explicação dada anteriormente deve ser considerada como uma visão geral do que acontece no plasma já que cada elemento tem as suas características próprias comportando-se de maneira peculiar.

Os valores obtidos para as posições 15, 16 e 17 mm, apesar disso, apresentam variações muito sutis. Numa determinação simultânea, a posição de observação deve ser escolhida de tal forma que o desempenho dos elementos analisados seja uniforme para todos. Para este trabalho, em função dos resultados obtidos, escolheu-se a posição 16 mm (a mesma recomendada pelo fabricante) para as determinações simultâneas.

IV.1.2- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO MONOCROMADOR N+1

Na TABELA 9 pode-se observar o resumo das melhores condições experimentais para os elementos estudados.

A linha Mg(II) 279,553 nm é apresentada nas tabelas de comprimentos de onda (66) como muito intensa, destacando-se das

TABELA 9 : Resumo da otimização das condições experimentais de operação do monocromador N + 1 para os elementos estudados.

Elemento	Comprimento de Onda	Concentração da solução de otimização	Potência da fotomultiplicadora	Altura da fenda de entrada	Melhor posição de observação
	(nm)	($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	(a)	(mm)	(mm)
Zn(I)	213,856	10	9	2	12
Pb(II)	220,353	100	9	3	12
Bi(I)	223,061	100	9	4	9
Ba(II)	233,527	10	8	3	12
Sn(I)	235,484	100	9	3	10
Fe(II)	238,204	10	8	3	12
Co(II)	238,892	10	9	3	11
Mg(II)	279,553	1	4	2	12

(a) - Unidade arbitrária

demais. As linhas Zn(I) 213,856 nm, Ba(II) 233,527 nm e Fe(II) 238,204 nm também são intensas, mas não tão quanto a do Mg. Essas diferenças podem ser observadas avaliando-se as condições experimentais otimizadas para cada elemento mostradas na TABELA 9. A primeira diferença está na concentração das soluções dos elementos utilizada para a otimização. No caso do Mg, foi necessário uma solução de apenas 1 $\mu\text{g/mL}$, ao passo que para os demais foram empregadas soluções de 10 $\mu\text{g/mL}$ ou mais. A razão disso está no fato de que a linha é resultado de uma transição eletrônica que probabilisticamente ocorre um certo número de vezes. Um dos fatores que determinam a intensidade das linhas é a frequência da ocorrência da transição. Outro fator que pode ser avaliado é a altura da fenda de entrada do caminho óptico. Linhas pouco intensas normalmente necessitam de uma altura de fenda maior, para que mais radiação entre no espectrômetro propriamente dito. Assim, as linhas já separadas sensibilizarão a fotomultiplicadora no final do caminho óptico. Pode-se ainda variar a potência fornecida à fotomultiplicadora em função das condições experimentais como pode ser visto na TABELA 9.

IV.1.3- LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO

Os valores, calculados e obtidos experimentalmente, apresentados na TABELA 10 estão satisfatórios para a maior parte dos elementos, levando-se em conta a composição de amostras reais e as concentrações máximas estabelecidas em normas como, por exemplo, a ASTM C 776-89. Para alguns elementos, como é o caso do Sn, Pb e Bi, os resultados obtidos são altos, porém esperados pois por esta técnica de introdução de amostra alcança-se pouca

TABELA 10 : Limites de detecção (LD) e de determinação (LDT) dos elementos estudados. Valores (LD) calculados à partir da equação /6/, capítulo II.

Elemento (linha, nm)	LD ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	LDT ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)
Mg 279,553(II)	0,0009	(a)
Mn 257,610(II)	0,001	0,01
Cd 228,802(I)	0,001	0,01
Mo 202,030(II)	0,002	0,02
Cr 267,716(II)	0,002	0,02
Ni 231,604(II)	0,004	0,02
V 292,406(II)	0,004	0,02
B 249,773(I)	0,006	0,04
Zn 213,856(I)	0,006	(a)
Zr 339,198(II)	0,007	(a)
Ba 233,527(II)	0,008	(a)
Ca 393,366(II)	0,009	(a)
Co 238,892(II)	0,02	(a)
Al 308,215(I)	0,02	(a)
Fe 271,441(II)	0,03	(a)
Cu 324,754(I)	0,05	0,04
U 409,014(II)	0,1	(a)
Sn 235,484(I)	0,2	(a)
Pb 220,353(II)	0,2	(a)
Bi 223,061(I)	0,5	(a)

(a) - A ser determinado

sensibilidade de detecção. No caso do Al e Ca os resultados poderiam ser melhores porém existe, provavelmente, algum problema com os canais desses elementos que está prejudicando o desempenho. O Cu, contrariamente aos demais elementos, apresentou um valor de limite de determinação inferior ao de detecção. Esse comportamento é devido à pouca precisão durante o período em que foram realizadas as medidas para o cálculo do limite de detecção. O urânio é um elemento interessante. Apesar de ter um espectro de emissão muito rico e complexo, não apresenta linhas de emissão muito intensas, razão pela qual os seus limites de detecção e de determinação serem relativamente altos.

Uma informação de importância que pode ser extraída deste experimento é que com o equipamento disponível e seguindo as condições experimentais indicadas pode-se realizar determinações de diversos elementos a níveis baixos de concentração. Elementos como B e Cd, por exemplo, podem ser determinados em concentrações da mesma ordem de grandeza das obtidas por espectrografia de emissão, de forma a atender várias normas que especificam os produtos de urânio para aplicações nucleares.

Como comentado no Capítulo II, os limites de determinação alcançados são mais altos que os de detecção. Isso implica que as linhas analíticas estão em regiões que apresentam algum tipo de interferência espectral. Em termos práticos, serão os limites de determinação os utilizados, quando necessário, nos procedimentos e análises de rotina.

IV.1.4- INTERFERÊNCIAS DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO URÂNIO NAS LINHAS ANALÍTICAS DE OUTROS ELEMENTOS

O principal objetivo deste estudo foi verificar as interferências devido ao espectro de emissão de urânio nas linhas analíticas dos diversos elementos estudados e estabelecer uma concentração máxima de urânio remanescente na fase aquosa após as extrações com TBP, de modo que não ocorram interferências significativas nas linhas analíticas dos elementos de interesse.

Halouma e colaboradores (18) afirmam que para as condições por eles utilizadas até 100 $\mu\text{g/mL}$ Urânio não havia interferências nas linhas analíticas estabelecidas para o trabalho. Já Bear e colaboradores (19) encontraram dificuldades em abaixar a concentração de urânio remanescente na fase aquosa tanto que após quatro equilíbrios (TOPO/ciclohexano) obtiveram 5 000 $\mu\text{g/mL}$ U e relataram que nas suas condições 1 000 $\mu\text{g/mL}$ U produziria um desvio considerável. Short e colaboradores (22) conseguiram com apenas dois equilíbrios (TEHP/heptano) abaixar a concentração de urânio remanescente na fase aquosa para níveis inferiores a 100 ppm (sic) eliminando, dessa forma, as interferências espectrais.

O critério utilizado na análise das concentrações aparentes apresentadas nas TABELAS 11 e 12 para estabelecer se são ou não significativas baseou-se no fato de se estar determinando elementos em concentrações pequenas. Em função dos processos de solubilização e diluição da amostra (este trabalho), um valor de concentração aparente de 0,02 $\mu\text{g/mL}$, por exemplo, representa 0,2 $\mu\text{g/g}$ na amostra sólida, isto é, dez vezes maior considerando-

se a mudança da unidade de concentração. Valores dessa ordem de grandeza não representam maiores problemas para elementos como Fe, Cr e Ca, por exemplo, que normalmente estão presentes em teores mais elevados, da ordem de 100 $\mu\text{g/g}$ e, eventualmente, chegando a 1 000 ou 2 000 $\mu\text{g/g}$. A especificação (ver TABELA 1, por exemplo) individual para cada um desses elementos também se refere a teores mais elevados. Porém, o Cd e o B, somente para citar dois exemplos, são elementos muito representativos porque as especificações são mais rígidas.

Um aspecto importante que deve ser considerado é a escolha das linhas analíticas de cada elemento. Quando se utiliza o monocromador N + 1 ou se dispõe um sistema seqüencial tem-se maior liberdade, pois é possível, dentro das limitações do poder separador, escolher qualquer linha em uma região ampla de comprimentos de onda. Dessa forma, pode-se escolher a melhor linha para cada elemento, levando-se em consideração a relação intensidade da linha/intensidade do fundo, a ocorrência de linhas próximas indesejáveis, definição da linha, tipo (atômica ou iônica) etc. Com os canais fixos ou sistema simultâneo, já não há essa liberdade, uma vez que as fotomultiplicadoras são instaladas em posições pré-determinadas exigindo tempo e um técnico capacitado para a sua remoção e reinstalação.

IV.1.4.1- CANAIS FIXOS

Como pode ser verificado na TABELA 11, as interferências nos canais dos elementos, observadas como concentração aparente, aumentam com o aumento da concentração de urânio nas soluções. Apesar disso, para a maior parte dos elementos as interferências

TABELA 11 - Interferências devido ao espectro de emissão do urânio nas linhas analíticas referentes aos elementos de canais fixos, utilizando-se soluções de diversas concentrações de urânio. Os valores correspondem à concentração aparente do elemento ($\mu\text{g/mL}$).

Elemento	Comprimento de Onda do Canal (nm)	Concentração de urânio ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)				
		1	5	10	20	40
Mo	202,030	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cd	228,802	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ni	231,604	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
B	249,773	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,07	0,1
Mn	257,610	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02
Cr	267,716	< 0,02	0,02	0,05	0,09	0,2
Fe	271,441	< 0,03(a)	0,3	0,7	1,5	2,9
V	292,406	< 0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
Al	308,215	0,06	0,3	0,7	1,4	2,7
Cu	324,754	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,05	0,1
Ag	328,068	(b)	0,01	0,05	0,1	0,2
Zr	339,198	< 0,01	< 0,01(a)	0,01	0,03	0,06

(a) - Limites de detecção. As demais concentrações indicadas com o sinal "<" se referem aos limites de determinação.

(b) - Não determinado

não são significativas quando se utilizam soluções com concentração de urânio ao redor de 1 $\mu\text{g/mL}$. Já em soluções com 5 $\mu\text{g/mL}$ U, as interferências são mais pronunciadas para alguns elementos.

O B e o Cd, dois elementos de grande importância, não sofrem interferências significativas em presença de urânio na concentração de 1 $\mu\text{g/mL}$. Duas razões podem estar determinando esse comportamento : a pequena concentração de urânio e o fato das linhas analíticas utilizadas para esses elementos estarem em uma região de baixo comprimento de onda onde o espectro de emissão do urânio se mostra mais simples e pouco intenso.

Outro elemento de interesse é a Ag que também não sofre muita interferência em presença de urânio na concentração de 5 $\mu\text{g/mL}$ e, ao que tudo indica, também não deve sofrer interferências significativas quando o urânio estiver ao nível de 1 $\mu\text{g/mL}$. Esse fato tem grande importância, pois são elementos que apresentam elevada secção de choque de captura de nêutrons térmicos e, por isso, sua presença é restrita e muito controlada.

As linhas Fe(II) 271,441 nm e Al(I) 308,215 nm foram as mais prejudicadas pelas interferências do urânio. Em soluções cuja concentração de urânio é de cerca de 5 $\mu\text{g/mL}$ a interferência nessas linhas é de aproximadamente 0,3 $\mu\text{g/mL}$, ou seja 3 $\mu\text{g/g}$ U na amostra sólida. Apesar disso, esse valor não é suficiente para inviabilizar a determinação desses elementos pois, a especificação individual é muito superior a esse valor. Porém, nesse caso o fator determinante é a concentração com que esses elementos normalmente são encontrados nas amostras rotineiras. Não raro,

essas interferências representam somente cerca de 10 % da concentração real, o que para essa ordem de grandeza não pode ser considerado ruim.

IV.1.4.2- MONOCROMADOR N+1

A TABELA 12 apresenta as interferências devido ao urânio nas linhas analíticas do Zn, Pb, Bi, Co, Ba e Sn. Fez-se, inicialmente, um levantamento na literatura das linhas mais utilizadas em análises de compostos de urânio. Para a escolha da linha analítica levou-se em conta dois fatores, a intensidade da linha e a susceptibilidade às interferências do espectro de emissão do urânio. As linhas da TABELA 12 são aquelas que apresentaram os melhores resultados.

Nota-se que a linha Sn(I) 235,484 nm é muito modificada pela interferência do urânio mesmo em pequenas concentrações desse elemento. Outra linha do Sn, a 242,949 nm (não apresentada) também resulta no mesmo comportamento. A linha 189,980 nm do Sn não foi possível ser utilizada por limitações do monocromador. Nesse caso, como nos casos do Fe e do Al, o fator determinante também será a concentração com que o Sn estará presente na amostra, pois a sua especificação é muito maior.

As linhas indicadas dos demais elementos comportam-se satisfatoriamente e não apresentam interferências devido ao urânio mesmo quando esse está presente a 5 $\mu\text{g/mL}$ e, até, 10 $\mu\text{g/mL}$.

TABELA 12 : Interferências do espectro de emissão de urânio nas linhas analíticas referentes aos elementos determinados pelo monocromador N+1. Os valores correspondem à concentração aparente do elemento ($\mu\text{g/mL}$).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Concentração de U ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		
		1	5	10
Zn	213,856	< 0,01	< 0,01	0,01
Pb	220,353	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Bi	223,061	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ba	233,527	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sn	235,484	0,3	0,4	0,7

As concentrações indicadas com o sinal "<" referem-se aos limites de detecção do elemento em questão.

Os resultados deste estudo, tanto para os canais fixos quanto para o monocromador N+1 demonstram que apesar de o urânio ter um espectro de emissão muito rico, é possível realizar a determinação de outros elementos na presença de pequenas quantidades daquele elemento. A concentração de urânio presente estará limitada, todavia, a cerca de 1 $\mu\text{g/mL}$ quando da determinação de concentrações muito pequenas como é o caso do B e do Cd em diversas situações.

IV.1.7- EFICIÊNCIA DA MISTURA TBP/ CCl_4 NA EXTRAÇÃO DE URÂNIO

IV.1.7.1- EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE EQUILÍBRIOS DE EXTRAÇÃO

Apesar de o TBP ser um excelente agente extrator de urânio, as informações obtidas na literatura indicaram a necessidade de se realizar mais que um equilíbrio para a extração do elemento. Em função da quantidade de urânio utilizada (cinco gramas), 40 mL da mistura extratora, ou seja, 16 mL de TBP por equilíbrio, não são suficientes para extrair o urânio em uma única vez.

Observando-se as TABELAS 13 e 14 , nota-se claramente que quanto mais equilíbrios submete-se a fase aquosa com a fase orgânica, mais urânio é extraído.

A TABELA 13 apresenta a concentração de urânio na fase orgânica em função do número de equilíbrios, permitindo acompanhar

TABELA 13 : Concentração de urânio nas fases orgânicas (FO) após n equilíbrios de extração com TBP/CCl₄. Repetição com quatro soluções idênticas de urânio. Massa inicial em cada solução (FA) : 5 g de urânio.

Número de Equilíbrios	Concentração de Urânio na FO (g.L ⁻¹)					Porcentagem de Extração Acumulada (%)
	Solução					
	1	2	3	4	Média	
1	>60,0(a)	>60,0(a)	>60,0(a)	>60,0(a)	89,86(c)	89,86
2	9,5	10,4	11,3	8,5	9,9	99,76
3	0,19	0,22	0,26	0,15	0,21	99,97
4	0,01	<0,01(b)	0,05	(d)	0,02	99,99
5	<0,01(b)	<0,01(b)	(d)	(d)	<0,01	± 100,0
6	<0,01(b)	(d)	(d)	(d)	<0,01	± 100,0

(a) e (b) - Limites de determinação máximo e mínimo, respectivamente, do procedimento analítico utilizado pela técnica de Fluorescência de Raios-X .

(c) - Valor calculado considerando-se os valores médios da TABELA. Diferença entre a concentração inicial da solução (100 g/L) e a soma dos valores médios de concentração dos 2^{os}, 3^{os}, 4^{os} e 5^{os} equilíbrios.

(d) - Não medido

TABELA 14 - Concentração de urânio remanescente nas fases aquosas após 3, 4, 5 e 6 equilíbrios. Resultados de uma amostra por seqüência de equilíbrios.

	Números de Equilíbrios			
	3	4	5	6
Concentração de urânio ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	10,2	0,88	0,33	< 0,1

a extração durante as etapas do processo. A solução 1 foi submetida a seis equilíbrios de extração, a solução 2 a cinco equilíbrios, a solução 3 a quatro equilíbrios e a solução 4 a três equilíbrios. No primeiro equilíbrio cerca de 90 % de urânio já é extraído. Com o segundo equilíbrio a quantidade de urânio extraída eleva-se para mais de 99 % e assim sucessivamente até a quase total extração do elemento da fase aquosa. Dessa forma, foi possível determinar também a concentração de urânio remanescente na fase aquosa após três, quatro, cinco e seis equilíbrios.

Na TABELA 14 a eficiência do sistema de extração está representada em termos mais interessantes, isto é, em concentração de urânio na fase aquosa. No procedimento analítico estabelecido a concentração de urânio na fase orgânica não tem muita importância uma vez que os elementos de interesse serão determinados na fase aquosa. Portanto, a concentração de urânio remanescente na fase aquosa terá grande importância pois, como discutido em IV.1.4, as interferências nas linhas analíticas dos elementos de interesse aumentam com o aumento da concentração de urânio na solução.

Como pode ser observado, a concentração de urânio remanescente na fase aquosa final diminui à medida que o número de equilíbrios aumenta. Esse comportamento pode ser facilmente previsto analisando-se os resultados da TABELA 13. A TABELA 14 torna-se mais significativa em função dos valores alcançados no experimento. Com apenas três equilíbrios de extração a concentração de urânio remanescente na fase aquosa ficou em cerca de 10 $\mu\text{g/mL}$. Com quatro equilíbrios alcançou-se menos de 1 $\mu\text{g/mL}$, um valor muito bom e que satisfaz a condição para a determinação dos microconstituintes sem interferências significativas por parte

do urânio. Com cinco e seis extrações melhorou-se mais ainda a extração porém, não tem significado prático uma vez que interferências devido a concentrações de urânio inferiores a 1 $\mu\text{g/mL}$ não são diferenciadas claramente nas condições experimentais deste trabalho.

Em função desses resultados, quatro equilíbrios mostra-se como número adequado pois não é excessivo e permite uma boa extração do urânio.

Os resultados obtidos neste experimentos são muito bons, melhores até que alguns obtidos com agentes extratores conhecidamente mais eficientes.

O procedimento adotado por Moseeva e colaboradores (10), por exemplo, utilizando TBP permite que, ao final de cinco equilíbrios, ainda reste de cerca de 5 $\mu\text{g/mL}$ U.

A maioria dos trabalhos, porém, não apresenta claramente quanto de urânio realmente conseguiu-se extrair restringindo-se a informar que a concentração de urânio remanescente após os equilíbrios está dentro do limite permissível previamente investigado (22, 19).

IV.1.7.2. EM FUNÇÃO DA RAZÃO TBP/CCl_4 E DA CONCENTRAÇÃO DE HNO_3

Verificou-se a extração de urânio em função da quantidade de TBP variando-se a razão TBP/CCl_4 , assim como em função da concentração de HNO_3 .

Nota-se pelos resultados da TABELA 15 que, independentemente das condições utilizadas nos experimentos, consegue-se sempre resultados muito satisfatórios para a concentração de urânio remanescente na fase aquosa. Em todas as condições estudadas obteve-se uma concentração de urânio sempre inferior a 1 $\mu\text{g/mL}$.

Observando-se, porém, as curvas de Coeficiente de Distribuição em função da concentração de HNO_3 (40, 45, 67, 68) constata-se que a extração de urânio aumenta com o aumento da concentração de HNO_3 . Além disso, o aumento da quantidade de TBP deveria também provocar o aumento da quantidade de urânio extraída. Os resultados, porém, são tão próximos que não é possível afirmar em que condição a extração é mais favorecida. A explicação para esse comportamento pode ser obtida ao se analisar o procedimento de extração etapa por etapa.

No primeiro equilíbrio ocorre a saturação da fase orgânica pelo nitrato de urânio, sendo extraído cerca de 90 % do urânio da fase aquosa inicial, independentemente da concentração de HNO_3 , sendo maior a extração com o aumento da razão TBP/CCl_4 (aumento da quantidade de TBP). No segundo equilíbrio, como já não ocorre a saturação da fase orgânica com o nitrato de urânio, a eficiência da extração é bem melhor, sendo muito influenciada pela concentração de HNO_3 . Nessa etapa também devemos considerar que a concentração de urânio na fase aquosa está em um nível muito favorável à extração, sendo extraído cerca de 98 % desse elemento. Para o terceiro equilíbrio a fase aquosa já está com uma concentração de urânio pequena, desse modo, a eficiência da extração é menor. Nessas condições a extração chega a ser de cerca

TABELA 15 : Concentração de urânio na fase aquosa após 4 equilíbrios de extração . Variações da razão agente extrator/diluyente (TBP/CCl₄) e da concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial. Média de medidas de três amostras.

Concentração de HNO ₃	Concentração de urânio remanescente na fase aquosa (µg.mL ⁻¹)		
	Razão TBP/CCl ₄ em volume		
	(M)	30/70 ^(a)	35/65 ^(a)
2,0	0,3	0,4	0,7
2,5	0,4	<0,1	0,2
3,2	0,3	<0,1	0,6
3,7	0,3	<0,1	0,2
4,5	(c)	(c)	0,4

(a) - Determinado por voltametria (69)

(b) - Determinado por ICP-AES

(c) - Não determinado

de 90 %. No quarto equilíbrio a fase aquosa está com a concentração de urânio muito pequena, assim, a eficiência da extração é menor ainda.

Nas condições do experimento a concentração de HNO_3 e a razão TBP/CCl_4 atuam da seguinte forma : no primeiro equilíbrio a quantidade de TBP disponível é determinante pois a concentração de HNO_3 não impede a saturação da fase orgânica com o nitrato de urânio; no segundo e terceiro equilíbrios, não ocorrendo a saturação, o efeito salino em função da concentração de HNO_3 é mais significativo melhorando a eficiência da extração do urânio à medida que a concentração do ácido aumenta até cerca de 6 M; no quarto equilíbrio, já em concentrações muito pequenas de urânio a eficiência da extração não é tão favorecida como nas etapas anteriores mesmo com o aumento da concentração de HNO_3 ou da razão TBP/CCl_4 .

Acima de tudo, devemos considerar que a extração de urânio é muito boa em uma grande faixa de concentrações de HNO_3 . Numa situação onde não ocorresse saturação da fase orgânica as diferenças resultantes da variação da concentração de HNO_3 na fase aquosa inicial e da razão TBP/CCl_4 poderiam ser observadas mais acentuadamente em um único equilíbrio de extração. Porém, em uma seqüência de equilíbrios essas diferenças são minimizadas, pois eventuais quantidades de urânio que não forem extraídas em um determinado equilíbrio poderão ser extraídas nos equilíbrios seguintes.

Elevando-se ainda mais a concentração de HNO_3 e a quantidade de TBP, os resultados serão, com certeza, melhorados

porém podem não ser suficientes para que se possa reduzir o número de equilíbrios de quatro para três mantendo a concentração de urânio remanescente na fase aquosa em níveis satisfatórios, isto é, abaixo de 1 $\mu\text{g/mL}$.

Em resumo, somente em função da concentração de urânio remanescente na fase aquosa, qualquer combinação entre as concentrações de HNO_3 e as razões TBP/CCl_4 apresentadas na TABELA 15 pode ser utilizada para a obtenção de um resultado satisfatório.

IV.1.8- RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS ADICIONADOS À UMA MATRIZ DE URÂNIO. DETERMINAÇÃO APÓS SEPARAÇÃO PRÉVIA DA MATRIZ POR EXTRAÇÃO

IV.1.8.1- OTIMIZAÇÃO DA RAZÃO TBP/CCl_4

Os resultados apresentados nas TABELAS 16 e 17, expressos na forma de porcentagem de recuperação, são plenamente satisfatórios, visto que a maior parte deles estão muito próximos a 100 %.

Devido às características nucleares do material analisado, certos elementos são observados com maior atenção como é o caso do B e do Cd. Como pode ser visto, esses dois elementos foram adicionados numa concentração relativamente pequena, 0,4 $\mu\text{g/mL}$.

TABELA 16 : Porcentagem de recuperação de elementos adicionados à uma solução de urânio. Determinação após separação da matriz com mistura TBP/CCl₄ 35/65 (V/V). Variação da concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial. Média de três amostras.

Elemento	Concentração Nominal na Fase Aquosa Inicial (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de Recuperação (%)				
		Concentração de HNO ₃ (M) na Fase Aquosa Inicial				
		1,0	2,0	3,2	4,4	5,6
Cd	0,4	101	98	98	102	99
Cu	2,0	105	97	102	97	97
Al	10,0	103	94	96	99	94
Mn	2,0	102	98	99	100	100
Ni	10,0	99	96	97	102	102
Cr	10,0	76	94	97	100	100
Ca	10,0	103	97	99	100	101
V	2,0	110	101	99	100	98
B	0,4	107	112	101	105	109
Zr	2,0	96	86	46	24	11
Mo	2,0	104	99	102	107	97
Zn	5,0	(a)	(a)	100	(a)	(a)
Co	5,0	(a)	(a)	101	(a)	(a)
Ba	5,0	(a)	(a)	103	(a)	(a)
Mg	5,0	(a)	(a)	101	(a)	(a)
Bi	5,0	(a)	(a)	89	(a)	(a)
Pb	5,0	(a)	(a)	100	(a)	(a)
Sn	5,0	(a)	(a)	100	(a)	(a)
U	100(d)	121(b)	3,0(b)	0,2(b) 0,7(c)	0,9(b)	1,5(b)

(a) - Não determinado

(b) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração. Válido para as soluções de Cd, Cu, Al, Mn, Ni, Cr, Ca, V, B, Zr e Mo.

(c) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração. Válido para as soluções de Zn, Co, Ba, Mg, Bi, Sn e Pb.

(d) - Concentração em g/L

TABELA 17 : Porcentagem de recuperação dos elementos adicionados à uma solução de urânio. Determinação após separação da matriz com mistura TBP/CCl₄ 40/60 (V/V). Variação da concentração de HNO₃ na fase aquosa inicial. Média de três amostras.

Elemento	Concentração Nominal na Fase Aquosa Inicial (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de Recuperação (%)				
		Concentração de HNO ₃ (M) na Fase Aquosa Inicial				
		1,0	2,0	3,2	4,4	5,6
Cd	0,4	105	97	101	100	100
Cu	2,0	108	97	100	99	97
Al	10,0	102	95	96	96	96
Mn	2,0	105	97	101	100	102
Ni	10,0	102	96	99	101	103
Cr	10,0	78	96	99	100	101
Ca	10,0	113	102	100	96	99
V	2,0	109	99	102	99	105
B	0,4	111	99	103	104	109
Zr	2,0	96	92	61	14	6
Mo	2,0	107	100	105	112	104
U	100(a)	20(b)	1,1(b)	0,4(b)	0,2(b)	1,4(b)

(a) - Concentração em g/L.

(b) - Concentração de urânio, mg/L, remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração.

Uma preocupação além da extração por formação de complexos é a possível extração por arraste. Num fenômeno semelhante à coprecipitação, poderia se esperar que em certos sistemas (como em meio sulfúrico) determinados elementos fossem extraídos ocluídos, por exemplo, em formações de cadeias poliméricas. Em meio nítrico não há relato dessa formação em sistemas semelhantes ao presente trabalho. Caso isso viesse a acontecer, a determinação desses elementos que estão presentes em concentrações muito pequenas seria muito prejudicada. Entretanto, os resultados mostram uma recuperação muito boa para os elementos em ambas as razões TBP/CCl₄ experimentadas, levando a crer que não participam dessas interações discutidas.

As porcentagens de recuperação não apresentam diferenças significativas comparando-se as duas razões da mistura TBP/CCl₄. Constata-se, porém, que a concentração de urânio remanescente é maior quando se utiliza a razão 35/65 nas concentrações de 1 a 2 M de HNO₃.

O Al apresentou resultados um pouco inferiores à média dos demais elementos. Esse comportamento pode ter como causa uma possível afinidade do elemento com o TBP, uma vez que o Al, em solução, apresenta-se com número de oxidação 3+ e tem raio atômico pequeno, permitindo a formação de complexos com o TBP do tipo Al(NO₃)₃.nH₂O.xTBP.

No caso do Bi, a recuperação foi de 89 %. Segundo Ishimori (68), a extração do Bi é mais significativa em concentrações pequenas de HNO₃ (1 M), não apresentando, porém, uma explicação para esse comportamento.

Os demais elementos não apresentaram comportamentos característicos que fossem justificados pela variação da quantidade de TBP na mistura.

Os resultados das TABELAS 16 e 17 não apresentam qualquer vantagem de alguma das razões TBP/CCl₄ utilizadas. Como pode ser observado nessas tabelas e em outras (TABELAS 14 e 15) a extração do urânio é muito boa em ambas as condições e, do mesmo modo o é para a recuperação dos elementos adicionados à matriz (este experimento). Mesmo que a diferença entre as razões TBP/CCl₄ estudadas seja pequena, torna-se mais interessante utilizar menor quantidade de TBP (razão 35/65) em função dos seguintes detalhes : o TBP, apesar de poder ser encontrado no IPEN com relativa facilidade, é um produto importado e tem a desvantagem de ser de grau técnico (porém, tem mostrado ser conveniente); já o CCl₄, diluente que participa com mais da metade da mistura, é facilmente encontrado no mercado em grau analítico, é produzido no país e, além disso, quanto maior a participação do CCl₄, maior será a densidade da mistura melhorando, portanto, a separação da fase aquosa da orgânica. Em situações extremas (pouco TBP disponível), que não é o caso do trabalho, há uma maior disputa entre o nitrato de urânio e os nitratos dos demais cátions pelo TBP favorecendo o primeiro acentuando ainda mais a separação entre eles.

IV.1.8.2- EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HNO₃

Com relação à variação da concentração de HNO₃ os resultados observados são muito interessantes.

De um modo geral, a recuperação dos elementos é muito boa.

O B e o Cd apresentam resultados muito bons. Os resultados para o Cd ao longo da concentração de HNO_3 estudada não revelam nenhuma tendência característica. O B de um modo geral apresenta resultados acima de 100 % de recuperação. Esses valores podem ser interpretados como uma recuperação muito boa e, por outro lado, como uma pequena contaminação, possivelmente durante o procedimento de extração. Isso, se ocorrer, provavelmente será devido aos materiais à base de borosilicato e aos reagentes, principalmente HNO_3 concentrado, que ficam muito tempo em contato com seus recipientes. Mesmo assim, para a ordem de grandeza das concentrações de B que se espera determinar, esses valores de porcentagem de recuperação não apresentam nenhum inconveniente.

O Cr é um elemento cujos resultados variam com a concentração de HNO_3 . Em concentrações baixas a recuperação do Cr é pequena. Essa recuperação aumenta com o aumento da concentração de HNO_3 . Esse comportamento é devido à alguma competição entre o Cr e o urânio pelo TBP. Em concentrações mais baixas de HNO_3 o TBP perderia um pouco a elevada seletividade para com o urânio, tendo outros elementos maior probabilidade de formarem complexos com o TBP. Outra explicação possível é a formação, em altas concentrações de HNO_3 , de complexos iônicos de Cr com o íon NO_3^- que não podem ser extraídos pelo TBP (é o que acontece com o urânio em concentrações de HNO_3 acima de 6-7 M).

No caso do Zr, o que acontece é o oposto. Em baixas concentrações de HNO_3 sua recuperação é muito boa. Em altas

concentrações a recuperação é ruim. Esse comportamento é facilmente explicável pois o Zr, à maneira do urânio, forma complexos com o TBP que proporcionam uma boa extração da fase aquosa. À medida que a concentração de HNO_3 aumenta, a recuperação do Zr é prejudicada. Quando houver a necessidade de determinar Zr em um composto de urânio, deve-se trabalhar em concentrações iguais ou inferiores a 1 M. O Cr, todavia, não poderá ser determinado nessas condições. Um modo de contornar esse inconveniente é a adição de fluoreto à fase aquosa. A formação de complexos aniônicos de fluoreto com o Zr impedirá a sua extração pelo TBP. Ainda no caso de determinação de Zr em concentrações baixas de HNO_3 , deve-se estar atento à concentração de urânio remanescente. Apesar da linha Zr(II) 339,198 nm (canal fixo) utilizada neste trabalho apresentar certa liberdade em relação ao espectro de emissão do urânio, concentrações muito elevadas desse último elemento podem levar a resultados falsos.

Um fato comum a ambas as tabelas são os resultados acima de 100 % obtidos em HNO_3 1 M. Excetuando-se o Cr e o Zr, cujos resultados já foram comentados, para os demais elementos não foi encontrada uma justificativa satisfatória. De início foi descartada a hipótese da não semelhança entre amostras e padrões. Talvez, um fator que contribua para a obtenção desses valores mais altos, mas que não pode ser considerado como o único, é a concentração de urânio remanescente. Observando-se a TABELA 11 nota-se que alguns elementos são muito susceptíveis à interferências provocadas pelo espectro de emissão do urânio.

A concentração 3,2 M de HNO_3 (TABELAS 16 e 17) resultou em um bom índice de recuperação para a maioria dos elementos de

interesse. Tanto para os experimentos finais de precisão e exatidão como para as análises de amostras reais concluiu-se, portanto, pelo uso de uma concentração 3 M de HNO_3 na fase aquosa inicial. Concentrações mais baixas tem o inconveniente de resultar numa concentração de urânio remanescente muito alta, que poderia por em risco os resultados de alguns elementos. Concentrações mais elevadas, mesmo melhorando a extração de urânio, tem o inconveniente de consumir desnecessariamente uma quantidade maior de HNO_3 elevando o custo da análise e prejudicando a etapa de nebulização da solução, pelo aumento da viscosidade e da densidade da fase aquosa.

Mesmo que em 3 M de HNO_3 não seja possível a determinação de Zr, os resultados para os demais elementos são plenamente satisfatórios.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com aqueles publicados em literatura (10,18,22,23,31,32) verificou-se a obtenção de valores tanto de extração do urânio quanto de recuperação das impurezas semelhantes e até superiores. Esses resultados tornam-se mais significativos se for comparado o agente extrator utilizado neste trabalho (TBP) com os utilizados nos outros trabalhos (TEHP e TOPO, por exemplo).

IV.1.9- PRECISÃO E EXATIDÃO DO PROCEDIMENTO PROPOSTO

A precisão do procedimento proposto está apresentada na TABELA 18. Cabe aqui observar que a apresentação desses resultados na forma de desvio padrão e desvio padrão relativo representa o

quanto a medida desvia da média do conjunto de medidas realizadas (seis amostras distintas). À esse desvio podemos chamar de imprecisão da medida.

Considerando que os valores apresentados não são simplesmente a média da repetição de medidas de uma mesma amostra e sim a média das medidas de seis amostras distintas, os resultados alcançados estão muito bons.

O valor numérico da imprecisão deve ser analisado com certa cautela. Para o B, uma imprecisão da ordem de 9 - 10 %, apesar de numericamente alto, não invalida o procedimento de determinação do elemento, pois a ordem de grandeza da concentração medida é pequena (0,6 $\mu\text{g/g}$). À medida que aumenta a ordem de grandeza da concentração, as análises que tenham tal imprecisão começam a se tornar menos viáveis. Já o Cd, também medido na mesma ordem de grandeza que o B, apresentou uma precisão muito boa, ou seja, uma imprecisão de apenas 2 %.

Os demais elementos foram estudados em concentrações mais elevadas. Os resultados obtidos para eles também são muito satisfatórios pois, as maiores imprecisões alcançadas estão em torno de 2 % e as melhores abaixo de 1 %.

Com a análise dos materiais de referência do NBL pode-se avaliar o procedimento, em diferentes teores dos microconstituintes, em função da exatidão dos resultados (TABELA 19). Da mesma forma como foi exposto para a precisão, a exatidão é apresentada como erro relativo (inexatidão), ou seja, o quanto a medida se desloca de um valor real ou de consenso. Infelizmente, como já foi mencionado anteriormente, só foi possível calcular os

TABELA 18 : Precisão do método proposto. Desvio padrão e desvio padrão relativo calculados sobre seis amostras de UO_2 processadas em paralelo.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ U)	Desvio Padrão (s)	Desvio Padrão Relativo (%)
Cd	0,57	0,01	1,8
Cu	4,5	0,1	2,2
Al	11,1	0,1	0,9
Mn	2,90	0,03	1,0
Ni	12,8	0,1	0,8
Cr	11,7	0,1	0,9
Ca	19,5	0,1	0,5
V	2,70	0,02	0,7
B	0,64	0,06	9,4
Mo	2,83	0,03	1,1
Zn	5,00	0,04	0,8
Ba	5,0	0,1	2,0
Co	4,9	0,1	2,0
Mg	5,0	0,1	2,0
Bi	4,4	0,1	2,0
Pb	5,0	0,1	2,0
Sn	4,9	0,1	2,0

erros em uma única amostra de cada um dos dois materiais de referência por uma questão de limitação da massa (cinco gramas) utilizada por experimento.

Pelos valores apresentados na TABELA 19 nota-se a boa exatidão para o Cd e para o B, considerando a ordem de grandeza em que constituem a amostra. A Ag, outro elemento de importância na análise de compostos de urânio, também apresentou boa exatidão. Esse elemento não foi incluído juntamente com os demais em outros experimentos pois, como é conhecido, forma precipitados muito estáveis na presença de cloreto. Como diversas soluções estoque foram preparadas à partir da solubilização com soluções de HCl, tornou-se inviável o estudo da prata junto aos demais elementos.

Como seria de se esperar, a inexatidão para a maioria dos elementos é maior na amostra 95-5, uma vez que estão em teores mais baixos.

Para uma série de elementos os erros são muito grandes. Os resultados para o Mg apresentaram-se sistematicamente 50 % maiores que os certificados. O Sn apresentou os piores resultados dentre todos os elementos estudados. O Bi também apresentou erro muito elevado. Mais uma vez a possibilidade de ter ocorrido algum engano na preparação das soluções padrão foi eliminada no caso desses elementos; a contaminação também está descartada pois, os erros são muito elevados; as interferências interelementares também foram descartadas pois, em solução, as concentrações são pequenas e as interferências devido ao espectro de emissão do urânio também não deverão ocorrer pois a sua concentração na fase aquosa é também muito pequena.

TABELA 19 : Exatidão do método proposto. Análise dos materiais de referência certificados de U_3O_8 95-2 e 95-5 (NBL). Erro relativo calculado sobre uma única amostra submetida ao procedimento proposto.

Elemento	95-2			95-5		
	Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ U)	Obtido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ U)	Erro Relativo (%)	Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ U)	Obtido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ U)	Erro Relativo (%)
Cd	2,3	2,4	4	0,3	0,24	33
Cu	21	20	5	2	2	0
Al	210	190	10	24	19	21
Mn	22	23	5	4	3	25
Ni	44	39	11	6	5	17
Cr	42	40	5	8	6	25
Ca	10	12	20	2	4	100
V	45	43	4	5	4	20
B	2,2	2,0	9	0,3	0,5	67
Mo	21	20	5	3	2	33
Ag	2,5	2,3	8	0,2	0,2	0
Mg	40	60	50	4	6	50
Co	(a)	45	-	(a)	5	-
Ba	(a)	0,5	-	(a)	0,1	-
Zn	200	200	0	20	20	0
Sn	20	99	350	2	11	450
Bi	20	43	115	2	3	50
Pb	20	24	20	2	3	50
Fe	220	237	8	36	29	19
Na ^(b)	160	159	1	15	18	20
Li ^(b)	10	16	12	1	1	0
K ^(b)	250	220	12	15	18	28
U	0,5(c)	-	-	0,6(c)	-	-

(a) - Não certificado

(b) - Fotometria de chama (70)

(c) - Concentração de U ($\mu\text{g}/\text{mL}$) remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração.

Uma observação presente no certificado que acompanha esses materiais de referência do NBL diz que para os elementos Li, Mg, Na, K, Ca, Bi e Zn os valores listados são apenas nominais não tendo sido confirmados por análises químicas. A isso podem estar associadas parte das causas dessas inexatidões obtidas.

Mesmo que parte desses resultados de exatidão estejam destoantes em relação aos estudos de recuperação dos elementos microconstituintes, esses valores estão muito bons. Para um procedimento que se propõe a determinar o maior número de elementos possíveis admite-se como razoável que alguns elementos não se comportem satisfatoriamente. Mesmo assim, esses resultados permitem que se procedam as análises com segurança. Há de se considerar também os resultados muito bons conseguidos nos estudos de recuperação (TABELAS 16 e 17).

IV.1.10- COMPARAÇÃO ENTRE A ICP-AES E A ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO

O procedimento proposto neste trabalho foi aplicado à análise de uma amostra de U_3O_8 . Essa mesma amostra foi também analisada por espectrografia de emissão utilizando um procedimento adotado no Laboratório de Espectrografia de Emissão do IPEN para análises de compostos de urânio (71). Os resultados das duas análises são apresentados na TABELA 20.

Como podemos perceber, a maior parte dos resultados são concordantes. As diferenças entre os valores, com exceção do Al, podem ser explicados se observarmos algumas particularidades

TABELA 20 : Teores de microconstituintes em U_3O_8 de composição isotópica natural obtidas por espectrografia de emissão e ICP-AES (este trabalho)

Elemento	Teor ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
	Espectrografia de Emissão (a)	ICP-AES (b)
Cd	< 0,1	< 0,1
Cu	20	18
Al	120	9
Mn	5	1,3
Ni	< 4	0,8
Cr	< 5	0,2
Fe	80	73
Ca	(c)	5
V	3	0,7
B	< 0,1	< 0,4
Mo	< 2	< 0,2
P	< 100	(c)
Zn	10	(c)
Si	70	(c)
Mg	20	(c)
Pb	1	(c)
Sn	1	(c)
Bi	< 2	(c)
Ba	< 1	(c)
Co	< 10	(c)
U		0,7 (d)

(a) - Média de duas amostras. Análise semi-quantitativa

(b) - Média de três amostras. Análise quantitativa

(c) - Não determinado

(d) - Concentração ($\mu\text{g/mL}$) de urânio remanescente na fase aquosa após os procedimentos de extração

dessas duas técnicas. Essas considerações prévias são importantes no sentido de evitar má interpretação dos resultados.

O procedimento de análise espectrográfica utilizado para a análise dessa amostra fornece apenas resultados semi-quantitativos. Mesmo assim, os limites de determinação alcançados por essa técnica são suficientemente baixos para a determinação de elementos a níveis que satisfaçam as especificações (5,6,7). A ICP-AES (este trabalho) fornece resultados quantitativos para os elementos cujas concentrações encontram-se acima do limite de determinação.

Os limites de determinação apresentados neste trabalho são melhores do que os obtidos por espectrografia com exceção do B. Esse fato se deve em parte à menor sensibilidade da técnica espectrográfica para certos elementos, mas também às limitações impostas pelos materiais de referência certificados utilizados no procedimento.

Um ponto negativo para a técnica espectrográfica é a pequena precisão de suas análises (mesmo em procedimentos quantitativos), principalmente quando do uso do arco de corrente contínua como fonte de excitação. A precisão da ICP-AES é um dos pontos positivos da técnica justamente pela estabilidade de sua fonte.

À considerar somente essas particularidades dá-se a impressão de que a ICP-AES só apresenta vantagens sobre a espectrografia de emissão. Porém, em pelo menos dois pontos a espectrografia é mais vantajosa do que a ICP-AES : a) para muitas

análises de compostos de urânio a espectrografia utiliza menor quantidade de amostra (cerca de 200 mg) do que por ICP-AES (6 g, este trabalho) e b) pela espectrografia não há necessidade de se realizar a separação prévia da matriz (urânio) para a determinação das impurezas, diminuindo, inclusive, riscos de contaminação..

Não há diferença significativa em relação ao tempo gasto por ambas as técnicas. Em um dia (dois períodos de 4 horas), uma pessoa poderia, pelo procedimento deste trabalho, analisar três amostras em duplicata acompanhadas por uma amostra em branco, determinando no mínimo doze elementos por amostra. Essa quantidade de elementos pode eventualmente aumentar em função do interesse e da disponibilidade de canais fixos para esses outros elementos.

Como não se pretende realizar uma comparação exaustiva podemos concluir a partir desses comentários que ambas as técnicas são muito boas. A espectrografia de emissão continua sendo uma ferramenta ainda muito útil na análise dos compostos de urânio e a ICP-AES já há algum tempo tem se demonstrado (e verificado neste trabalho) uma técnica analítica muito interessante na análise desses materiais.

Certamente, o caráter complementar das duas técnicas trará bons resultados para o laboratório não apenas na análise de materiais de interesse nuclear.

IV.2- COMENTÁRIOS FINAIS

A técnica da distribuição líquido-líquido tem se mostrado muito eficiente na separação quantitativa de diversos elementos. Essa eficiência aliada às excelentes características da espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-AES) permitem que essas técnicas sejam utilizadas de forma associada para aplicação em diversas áreas, principalmente para a determinação de microconstituintes, muitas vezes necessitando a introdução de um fator de enriquecimento prévio, e/ou quando é necessária a eliminação da matriz interferente (espectro complexo). Ao final dos experimentos realizados neste trabalho, pode-se concluir que a associação foi muito feliz na análise de compostos de urânio.

Após os equilíbrios com a mistura TBP/ CCl_4 alcançou-se concentrações de urânio na fase aquosa menores que $1 \mu\text{g/mL}$ que mostraram ser favoráveis a esse tipo de análise, pois praticamente não produzem interferências (concentração aparente) significativas nos elementos de interesse. Dessa forma, as interferências devido ao espectro de emissão do urânio puderam ser eliminadas ou minimizadas com a extração somente do urânio da fase aquosa permitindo a determinação dos demais elementos de interesse.

O procedimento permite a determinação de diversos elementos em pequenas concentrações, permitindo a quantificação de B, Cd e Ag, por exemplo, em concentrações inferiores (ou pelo menos iguais) às recomendadas pelas especificações. Pode ser aplicado a diversas matrizes (compostos de urânio) preferencialmente as de maior pureza.

A combinação dessas duas técnicas resultou em um procedimento simples e de fácil aprendizagem minimizando etapas que poderiam acarretar em contaminação.

A precisão alcançada é muito boa mesmo em pequenas concentrações. Os resultados para a exatidão também foram bons principalmente levando-se em consideração a ordem de grandeza das concentrações medidas.

Assim, recomenda-se este procedimento de determinação de impurezas presentes em teores pequenos nos compostos de urânio em geral, inclusive para as análises rotineiras desses materiais.

Finalmente, acredita-se ter alcançado o objetivo proposto para este trabalho. Espera-se também que a leitura crítica deste texto possa colaborar com outras pessoas tanto na formação de opinião quanto na realização de outros trabalhos.

Nessas linhas finais torna-se necessário e até interessante que fique claro que a energia nas suas mais diversas formas de manifestação é fator imprescindível para a vida do Homem contemporâneo e, numa visão até um pouco mais abrangente, de sustentação do equilíbrio. Com este trabalho, procurou-se dar uma pequena contribuição à vasta área da geração de energia por processos nucleares sem, contudo, deixar de considerar os outros processos de geração.

IV.3- TRABALHOS FUTUROS

- Determinação de outros elementos de transição em compostos de urânio que não foram incluídos neste trabalho.

- Determinação de lantanídeos e actinídeos em compostos de urânio utilizando a ICP-AES e a extração líquido-líquido com TBP ou outro agente extrator.

- Nessa mesma linha pode-se estudar procedimentos de purificação de compostos de urânio em pequena escala.

- Determinação de impurezas em compostos de zircônio utilizando a ICP-AES e técnicas de extração líquido-líquido, troca iônica, precipitação, complexação e filtração para a separação da matriz e/ou concentração das impurezas.

V- BIBLIOGRAFIA

- 01- UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA. *Alternativas energéticas para o Brasil : documento do "Encontro da UnB", realizado pelo Decanato de Extensão no período de 30 de maio à 02 de junho 1978.* Brasília, 1978. (Encontros da UnB).
- 02- GOLDEMBERG, J. *Energia nuclear, sim ou não ?* Rio de Janeiro, Livraria José Olympio Editora S.A., 1987.
- 03- FURTADO, A.T. *Energia e desenvolvimento no Brasil.* In: PLANEJAMENTO energético : anais do 1º congresso brasileiro, realizado em Campinas, 8-12 maio 1989. s.l., s.e., s.d. v.1. p. 27-39.
- 04- SALA, O. *Energia nuclear.* In: UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA. *Alternativas energéticas para o Brasil : documento do "Encontro da UnB", realizado pelo Decanato de Extensão no período de 30 de maio à 02 de junho 1978.* Brasília, 1978. p. 30-42. (Encontros da UnB).
- 05- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for nuclear grade, sinterable uranium dioxide powder. 1992 (ASTM C 753-88). In: 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12.01 : Nuclear Energy (I). p ...
- 06- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . Standards specification for sintered uranium dioxide pellets. 1992 (ASTM C 776-89). In: 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12.01 : Nuclear Energy (I). p.....
- 07- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for uranium hexafluoride enriched to less than 5 % ²³⁵U. 1992 (ASTM C 996-90). In: 1992 Annual book of ASTM standards, volume 12.01 : Nuclear Energy (I). p...
- 08- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Especificação do pó de U₃O₈ para a placa combustível do elemento combustível padrão do reator IEA-R1.* São Paulo. Jan. 1988. (Doc. Interno nº R19-IPN-213PR-4EE-01).
- 09- PEPPER, C.E. *A review of spectrochemical emission methods and associated problems for the determination of impurities in nuclear grade uranium.* Cincinnati, USA, National Lead Company of Ohio, June, 1967. (NLCO-999).
- 10- MOSEVA, Z.P., PINCHUK, G.P., SOKOLOV, A.B., KARABASH, A.G., PEIZULAEV, Sh. I. *Chemicospectrographic determination of impurities in uranium with removal of the base by tributyl phosphate extraction.* J. Anal. Chem. USSR., 29:1373-76, 1975.
- 11- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets. 1988 (ASTM C 696-80). In: 1988 Annual book of ASTM standards, volume 12.01 Nuclear Energy (I). p. 54-86

- 12- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for chemical mass spectrometric, spectrochemical, nuclear, and radiochemical analysis of uranium hexafluoride. 1988 (ASTM C 761-88). In: 1988 Annual book of ASTM standards, volume 12.01 Nuclear Energy (I). p.233-291
- 13- SCRIBNER, B.F., MULLIN, H.R. Carrier-Distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 37:379-389, 1946.
- 14- PAULA REINO, L.C. *Determinação espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio*. São Paulo, 1980. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 15- LORDELLO, A. R., GOMES, R.P., ABRÃO, A. Spectrochemical procedures for analytical control of eighteen general impurities and fourteen rare earth elements in UO₂ pellets and other uranium-base materials. *J. Nucl. Mat.*, 81:241-247, 1979.
- 16- WALKER, C.R., VITA, O.A. Determination of impurities in uranium compounds by atomic absorption. *Anal. Chim. Acta*, 43:27-35, 1968.
- 17- BANGIA, T.R., KARTHA, K.N.K., VARGHESE, M., DHAWALE, B.A., JOSHI, B.D. Chemical separation and electrothermal atomic-absorption spectrophotometric determination of Cd, Co, Cu, and Ni in high-purity uranium. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 310:410-412, 1982.
- 18- HALOUMA, A.A., FARRAR, R.B., HESTER, E.A., MORROW, R.W. Determination of trace impurities in uranium matrices by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. In: LYON, W.F. ed. *Analytical spectroscopy : proceedings of the 26th conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct. 11-13, 1983*. Oak Ridge, 1984. p.201-203. (CONF-831025).
- 19- BEAR, B.R., EDELSON, M.C., GOPALAN, B., FASSEL, V.A. A preliminary study on the determination of boron and cadmium impurities in uranium oxide and uranium metals by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. In: LYON, W.F. ed. *Analytical spectroscopy : proceedings of the 26th conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct. 11-13, 1983*. Oak Ridge, 1984. p.187-193. (CONF-831025).
- 20- COLEMAN, C.J. Analyses of nuclear fuel and high-level waste by inductively coupled plasma-emission spectroscopy. In: LYON, W.F. ed. *Analytical spectroscopy : proceedings of the 26th conference on analytical chemistry in energy technology, held in Knoxville, Oct. 11-13, 1983*. Oak Ridge, 1984. p. 195-199. (CONF-831025).
- 21- FLOYD, M.A., MORROW, R.W., FARRAR, R.B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: the determination of trace impurities in uranium hexafluoride. *Spectrochim. Acta*, 38B(1/2):303-308, 1983.

- 22- SHORT, B.W., SPRING, H.S., GRANT, R.L. Determination of trace impurities in uranium hexafluoride by an inductively coupled argon plasma spectrometer. Piketon, USA, Goodyear Atomic Corporation, January, 1983 (GAT-T-3184).
- 23- LARSON, G.F., SLAGLE, R.E. Contribution to ASTM C-26 Task Group: determination of impurities in uranium by ICP-AES after separation with TBP. Quebec City, Canada, 1983. (Y/DK- 357).
- 24- KIRKBRIGHT, G.F., SNOOK, R.D. The determination of some trace elements in uranium by inductively coupled plasma emission spectroscopy using a graphite rod sample introduction technique. *Appl. Spectrosc.*, 37(1):11-16, 1983.
- 25- PAGE, B.D., MADRASWALA, K.H., GODBOLE, S.V., KULKARNI, M.J., MALLAPURKAR, V.S., JOSHI, B.D. Carrier distillation-ICAP approach for trace metal assay of U_3O_8 powder. *Fresenius Z. Anal.Chem.*, 315:38-41, 1983.
- 26- PAGE, A.G., GODBOLE, S.V., MADRASWALA, K.H., KULKARNI, M.J., MALLAPURKAR, V.S., JOSHI, B.D. Selective volatilisation of trace metals from refractory solids into an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, 39B(4):551-557, 1984.
- 27- GLEISBERG, B. Bestimmung von Elementspuren im Uran mittels Atom-Absorptionsspektrometrie nach Vorabtrennung der Matrix. *Isotopenpraxis*, 20(4):129-130, 1983.
- 28- LORBER, A., GOLDBART, Z. Convenient method for the determination of trace elements in solid samples using an inductively coupled plasma. *Analyst*, 110:155-157, 1985.
- 29- ANDONIE, O., SMITH, L.A., CORNEJO, S. Determinacion de 17 impurezas en compuestos de uranio de calidad nuclear por espectrometria de absorcion atomica. *Nucleotecnica*, 4(8):28-32, 1985.
- 30- BURBA, P., WILLMER, P.G. Multielement-Spurenabtrennung aus nuklearreinen Uran an Cellulose-Kollektoren zur Probenvorbereitung für die Atmospektroskopie (Flammen-AAS, ICP-OES). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 323:811-817, 1986.
- 31- FUXING, P., SULING, Y., QINGHUA, H., XIAOPING, W., HEYING, M., YANMIN, H., YUXIN, X., YI, X., TINGFANG, W. Determination of forty trace impurity elements in uranium compounds using inductively coupled plasma atomic emission spectrography with end-on viewing of the ICP and a medium-size spectrograph. *Spectrochim. Acta*, 41B(11):1211-16, 1986.
- 32- HUFF, E.A. Characterization of selected nuclear fuel cycle materials by column extraction chromatography and ICP-OES. *Spectrochim. Acta*, 42B(1/2):275-283, 1987.
- 33- SANTOLIVIDO, P.M. The determination of trace elements in uranium oxide (U_3O_8) by inductively coupled plasma emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 93(3):452-454, 1988.

- 34- ZAIDEL, A.N., KALITEEVSKII, N.I., LIPIS, L.V., CHAIKA, M.P. *Emission spectrum analysis of atomic materials. s.l., s.e., 1963. (AEC-tr-5145 (vol. 1)).*
- 35- ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR. Analytical chemistry of uranium. Jerusalem, IPST, 1963.
- 36- RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor materials. New Brunswick Lab., USAEC, 1964.
- 37- MCKAY, H.A.C. TBP - meeting-point of science and technology. In: Dyrssen, D.; LILJENZIN, J.O.; RYDBERG, J. eds. *Solvent extraction chemistry : proceedings of the conference on ... held in Gothenburg, Sweden, 27. August 1 September, 1966. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.185-194.*
- 38- BARTLETT, T.W. Some factors influencing the use of tributyl phosphate for the extraction of uranium in analysis. Oak Ridge, Tennessee, USA, Carbide and Carbon Chemicals, Feb. 1951. (K-706).
- 39- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração de urânio em soluções após extração com solvente. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-047).*
- 40- SCHULZ, W.W., NAVRATIL, J.D., TALBOT, A.E. *Science and technology of tributyl phosphate. Volume 1 : Synthesis, properties, reactions and analysis. Boca Raton, CRC Press, 1984.*
- 41- BURGER, L.L. Uranium and plutonium extraction by organophosphorus compounds. *J. Phys. Chem., 62:590-593, 1958.*
- 42- BLAKE Jr., C.A., BAES, C.F., BROWN, K.B., COLEMAN, C.F., WHITE, J.C. Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations international conference on ... held in Geneva, 8-20 August, 1958, v. 28 : Basic chemistry in nuclear energy. New York, 1959. p. 289-298.*
- 43- SIDDALL III, T.H. Trialkyl phosphate and dialkyl alkylphosphonates in uranium and thorium extraction. *Ind. Eng. Chem., 51(1):41-44, 1959.*
- 44- DE, A.K., KHOPAR, S.M., CHALMERS, R.A. *Solvent extraction of metals. London, Van Nostrand Reinhold, 1970.*
- 45- MCKAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting for the nitrates of the actinide elements. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy held in Geneva, 8-20 August, 1955. Vol.7:Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, N.Y., 1956, p. 314-317.*
- 46- HEALY, T.V., MCKAY, H.A.C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 2 - The extraction of the TBP phase. *Trans. Faraday Soc., 56:633-642, 1956.*

- 47- ALCOCK, K., BEST, G.F., HESFORD, E., MCKAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates - V. Further results for the tetra- and hexavalent actinide nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6:328-333, 1958.
- 48- SATO, T. The extracting of uranyl nitrate by tributyl phosphate in the presence of some nitrate salting-out agents. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16:156-158, 1960.
- 49- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Environmental health criteria 112. Tri-n-butyl phosphate*. Geneva, World health organization, 1991.
- 50- BOUMANS, P.W.J.M. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1 e part 2, John Wiley, 1987.
- 51- FASSEL, V.A. Quantitative elemental analyses by plasma emission spectroscopy. *Science*, 202:183-191, 1978.
- 52- BOUMANS, P.W.J.M. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: its present and future position in analytical chemistry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 299:337-361, 1979.
- 53- THOMPSON, M. The capabilities of inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry - some conjectures and refutations. *Analyst*, 110:443-449.
- 54- CHUDINOV, E.G. Atomic emission analysis with an inductively coupled plasma. Principles of the method and optimization of the measurements conditions. *J. Anal. Chem. USSR.*, 41:1491- 1508, 1986.
- 55- FASSEL, V.A. Analytical inductively coupled plasma spectroscopies - past, present, and future. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324:511-518, 1986.
- 56- LI, K.P., HWANG, J.D., WINEFORDNER, J.D. Studies of chemical interferences in an inductively coupled plasma using moment analysis of space-resolved emission profiles. *Anal. Chem.*, 62(13):1233-1238, 1990.
- 57- BOROWIEC, J.A., BOORN, A.W., PILLARD, J.H., CRESSER, M.S., BROWNER, R.F. Interference effects from aerosol ionic redistribution in analytical atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, 52(7):1054-, 1980.
- 58- SKOGERBOE, R.K., OLSEN, K.W. Aerosols, aerodynamics, and atomic analysis. *Appl. Spectrosc.* 32(2):181, 1978.
- 59- CLAYTON, C. A., HINES, J. W., ELKINS, P. D. Detection limits with specified assurance probabilities. *Anal. Chem.*, 59(20):2506-14, 1987.
- 60- PEPPARD, D.F., FARIS, J.P., GRAY, P.R., MASON, G.W. Studies of the solvent extraction behavior of the transition elements. I. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths. *J. Phys. Chem.*, 57:294-301, 1953.

- 61- BALDWIN, W.H., HIGGINS, C.E., SOLDANO, B.A. The distribution of monovalent electrolytes between water and tributyl phosphate. *J. Phys. Chem.*, 63:118-123, 1959.
- 62- DAVIS Jr., W., MROCHEK, J. Activities of tributyl phosphate in tributyl phosphate nitrate-water solutions. In: *Solvent extraction chemistry : proceedings of the conference on ... held in Gothenburg, Sweden, 27. August 1 September, 1966.* Amsterdam, North-Holland, 1967. p.283-295.
- 63- ALLEN, R.J., DeSESA, M.A. New and improved analyses for tri-n-butyl phosphate. *Nucleonics*, 15(10):88-98, 1957.
- 64- SHULER, W.E. An improved acid saturation method for the determination of tri-n-butyl phosphate. Du Pont de Nemours, 1959. (DP-449).
- 65- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração de fosfato de tri-n butila (TBP) em misturas com varsol pelo método da saturação com ácido nítrico e titulação ácido-base.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-072).
- 66- WINGE, R.K., PETERSON, V.J., FASSEL, V.A. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: prominent lines. *Appl. Spectrosc.*, 33(3):206-218, 1979.
- 67- SATO, T. The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributyl phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6:334-337, 1958.
- 68- ISHIMORI, T., WATANABE, K. Inorganic extraction studies on the system of tri-n-butyl phosphate-nitric acid. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33:1443-1448, 1960.
- 69- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação de urânio em efluentes da produção de DUA e UF₄ por voltametria de gota pendente de mercúrio.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-0057).
- 70- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação fotométrica de Na, Li e K em U e seus compostos.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-005).
- 71- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação espectrográfica de impurezas em urânio e seus compostos.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-001).