

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

**DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES DO PROCESSO THOREX
POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X**

Mitiko Yamaura

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

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

SÃO PAULO

1982

AGRADECIMENTOS

HARKO TAMURA MATSUDA

BERTHA FLOH DE ARAUJO

JOSE ADROALDO DE ARAUJO

LUDMILA FEDERGRÜN

ALCÍDIO ABRÃO

HERNANI AUGUSTO LOPES DE AMORIM

Colegas da Área de Reprocessamento e do
Centro de Engenharia Química

pela orientação, colaboração e
incentivo recebidos na execução
deste trabalho.



Aos meus pais

e

àqueles que demonstraram
constante interesse, es-
tímulo e auxílio no de-
correr desta dissertação.

I N D I C E

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
 CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Reprocessamento.....	1
1.2 - A importância do tório como combustível nuclear.....	2
1.3 - O reprocessamento do combustível de tório....	3
1.3.1 - Extração com solventes.....	5
1.3.2 - Problemas associados ao reprocessamento de combustíveis de tório.....	7
1.4 - Controle analítico em instalações de reprocessamento.....	9
1.5 - Objetivo.....	11
 CAPÍTULO II	
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	13
II.1 - Princípio.....	13
II.2 - Métodos de preparação de amostras para análise por fluorescência de raios-x.....	16
II.3 - Aplicação à análise de actinídeos.....	18
 CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL.....	23
III.1 - Equipamentos.....	23
III.2 - Materiais e reagentes.....	23
III.2.1 - Materiais.....	23
III.2.2 - Reagentes.....	25

	Página
III.3 - Condições operacionais do espectrômetro.....	30
III.4 - Seleção da linha analítica do tório e escolha do padrão interno.....	31
III.5 - Escolha do papel de filtro.....	36
III.6 - Procedimento básico.....	36
III.7 - Cálculo da relação de intensidades líquida...	37
CAPÍTULO IV	
DADOS EXPERIMENTAIS	
IV.1 - Geometria do papel de filtro e determinação do volume da amostra.....	43
IV.2 - Influência da rotação da amostra.....	47
IV.3 - Estudo da concentração do padrão interno.....	48
IV.3.1 - Influência da concentração do padrão interno nas linhas $Th\alpha_1$ e $Pb\gamma_1$	48
IV.3.2 - Escolha da concentração do padrão in terno.....	50
IV.4 - Análise de tório.....	50
IV.4.1 - Análise de tório em solução aquosa de nitrato de tório.....	50
IV.4.1.1 - Análise de tório em solu- ções de concentrações in- feriores a 10 gTh/l.....	54
IV.4.1.2 - Curvas de calibração.....	57
IV.4.2 - Análise de tório em fase orgânica constituída por TBP/n-dodecano.....	57
IV.4.2.1 - Curvas de calibração.....	60
IV.5 - Estudo dos interferentes.....	63
IV.5.1 - Influência do urânio na determinação de tório.....	63

	Página
IV.5.2 - Influência dos produtos de fissão...	67
IV.5.3 - Influência dos reagentes do Processo Thorex e dos produtos de corrosão...	69
IV.5.4 - Verificação do efeito matriz.....	69
IV.6 - Exatidão e eficiência do método.....	73
IV.7 - Aplicação do método à análise de tório em so- lução de tório irradiado.....	73
 CAPÍTULO V	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	78
 APÊNDICE I	
DEFINIÇÃO DE CONCEITOS ESTATÍSTICOS UTILIZADOS NO TRA- BALHO	
1.1 - Precisão.....	84
1.1.1 - Desvio padrão.....	84
1.1.2 - Desvio padrão relativo.....	85
1.2 - Exatidão - erro relativo.....	85
1.3 - Teste estatístico de avaliação de método analí- tico.....	86
1.4 - Método dos mínimos quadrados.....	87
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 89

Determinação de Tório em Soluções do Processo Thorex por
Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Mitiko Yamaura

Resumo

Apresenta-se um estudo para a determinação de tório em soluções aquosas e orgânicas (TBP/n-dodecano) por fluorescência de raios-x, utilizando-se a técnica de preparação de amostras em camada delgada e um padrão interno.

Estabeleceram-se as melhores condições para análise de tório, estudando-se os seguintes parâmetros: linha analítica de tório, padrão interno, papel de filtro, geometria do papel, volume de amostra e condições de medida.

Com as condições estabelecidas obtiveram-se determinações de tório em soluções aquosas no intervalo de 1-200 gTh/L com a precisão de 1% e em soluções orgânicas (2-63 gTh/L) com a precisão de 1,5%. A exatidão foi de 3% tanto em soluções aquosas quanto orgânicas. O limite de detecção foi de 1,2 μg e 1,4 μg de tório em solução aquosa e orgânica, respectivamente.

Estudaram-se como interferentes, os elementos presentes em soluções de combustível irradiado como urânio, produtos de fissão, produtos de corrosão e os componentes do reagente Thorex. Estudou-se também o efeito matriz em soluções sintéticas simuladas do Processo Thorex.

Finalmente, aplicou-se o método com bons resultados à análise de tório em solução de tório irradiado no reator IEA-R1.

Thorium Determination by X-ray Fluorescence Spectrometry in
Thorex Process Solutions

Mitiko Yamaura

Abstract

The x-ray fluorescence method for thorium determination in aqueous and organic (TBP/n-dodecane) solutions is described. The thin film technique for sample preparation and a suitable internal standard had been used.

The best conditions for thorium determination had been established studying some parameters as analytical line, internal standard, filter paper, paper geometry, sample volume and measurement conditions.

With the established conditions, thorium was determined in aqueous solutions with 1% precision in the concentration range of 1 to 200 gTh/L and in organic solutions (2-63 Th/L) with 1,5% of precision. The accuracy of the proposed method was 3% in aqueous and organic phases. The detection limit was 1,2 μ g thorium for aqueous solutions and 1,4 μ g for organic solutions.

Uranium, fission products, corrosion products and Thorex reagent components were studied as interfering elements in the thorium analysis. The matrix effect was also studied using the Thorex process simulated solutions.

Finally, the method was applied to thorium determination in irradiated thorium solutions with satisfactory results.

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

1.1 - Reprocessamento

Os combustíveis nucleares, após um tempo de uso no reator, são removidos e substituídos por novos elementos combustíveis, mesmo antes do consumo total de materiais físséis. Esse fato deve-se aos efeitos da radiação que alteram as propriedades físicas e químicas dos elementos combustíveis. Deve-se, também, à formação de quantidades crescentes de produtos de fissão, alguns deles com alta secção de choque de absorção neutrônica que reduzem o fluxo de nêutrons necessário à operação do reator, diminuindo a sua eficiência.

Portanto, o combustível nuclear irradiado, no seu "sensu strictu", é um resíduo formado por constituintes que podem ser separados para uma posterior utilização. Em alguns casos, a composição do combustível irradiado é tal, que seu valor é superior àquele antes da irradiação.

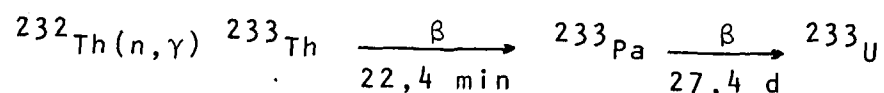
No aproveitamento econômico do ciclo do combustível nuclear, a fase de reprocessamento é a que conduz à ligação

dos estágios seguidos pelo combustível nuclear antes do reator e pós-reator. Isto significa que um ciclo completo torna-se operacional e econômico desde que se realize o tratamento do combustível irradiado ou reprocessamento.

1.2 - A importância do tório como combustível nuclear

O tório é um fonte reserva de energia nuclear. Os estudos para a sua utilização efetiva em reatores nucleares desenvolvem-se de forma ativa, principalmente, devido a grande ocorrência de tório na crosta terrestre e, especialmente, pelo seu caráter de elemento fértil.

O ^{232}Th (elemento fértil) sofre reação de captura neutrônica formando ^{233}Th , que por desintegrações beta se converte em um isótopo físsil, ^{233}U .



O ^{233}U apresenta propriedades neutrônicas vantajosas para reatores térmicos comparadas aos isótopos físseis ^{235}U e ^{239}Pu do ciclo do urânio^{33,37}.

O valor de "eta" (η)* do ^{233}U determina a alta taxa de conversão do ^{232}Th em ^{233}U . Este fato, possibilita a obtenção de uma eficiência elevada nos reatores tipo conversores avançados e regeneradores.

* eta (η) = razão entre o número médio de nêutrons emitidos e o número médio de nêutrons absorvidos.

O tório e seu óxido apresentam alto ponto de fusão e não sofrem transformação de fase abaixo de 1400°C ¹⁷, têm estrutura cristalina resistente à radiação, resultando em maiores períodos de exposição do combustível no reator.

Nos últimos 20 anos, realizaram-se vários estudos para a viabilização do tório em reatores do tipo alta temperatura refrigerados a gás (HTGR), operado nos Estados Unidos em Peach Bottom [40 MW(e)] e em Fort St. Vrain [330 MW(e)] e, na Alemanha Federal, em Jülich [AVR, 15 MW(e)] e Wentrop [THTR, 300 MW(e)]. Todos eles utilizam o combustível nuclear na forma de óxidos ou carbetos de U e Th em matriz de grafite¹⁷.

1.3 - O reprocessamento do combustível de tório

Considerando-se as fases do reprocessamento (Figura 1): operações preliminares de desmontagem e dissolução do elemento combustível, separação dos actinídeos por extração com solventes, purificação final e refabricação, as maiores dificuldades encontram-se nas primeiras fases de tratamento. Primeiro, em consequência da intensa atividade dos combustíveis de tório e, segundo, devido a heterogeneidade dos elementos combustíveis.

Como as partículas de combustível (^{235}U , ^{233}U , ^{238}U e ^{232}Th) vêm envolvidas por camadas de grafite^{11,21}, há a necessidade de se realizar a queima desse material para, em seguida, fazer uma seleção granulométrica das esferas contendo os elementos físséis e férteis. Essas operações, além de exigir uma tecnologia complexa, devem se realizar em células estanques e com proteção biológica. É, somente após esta fase que

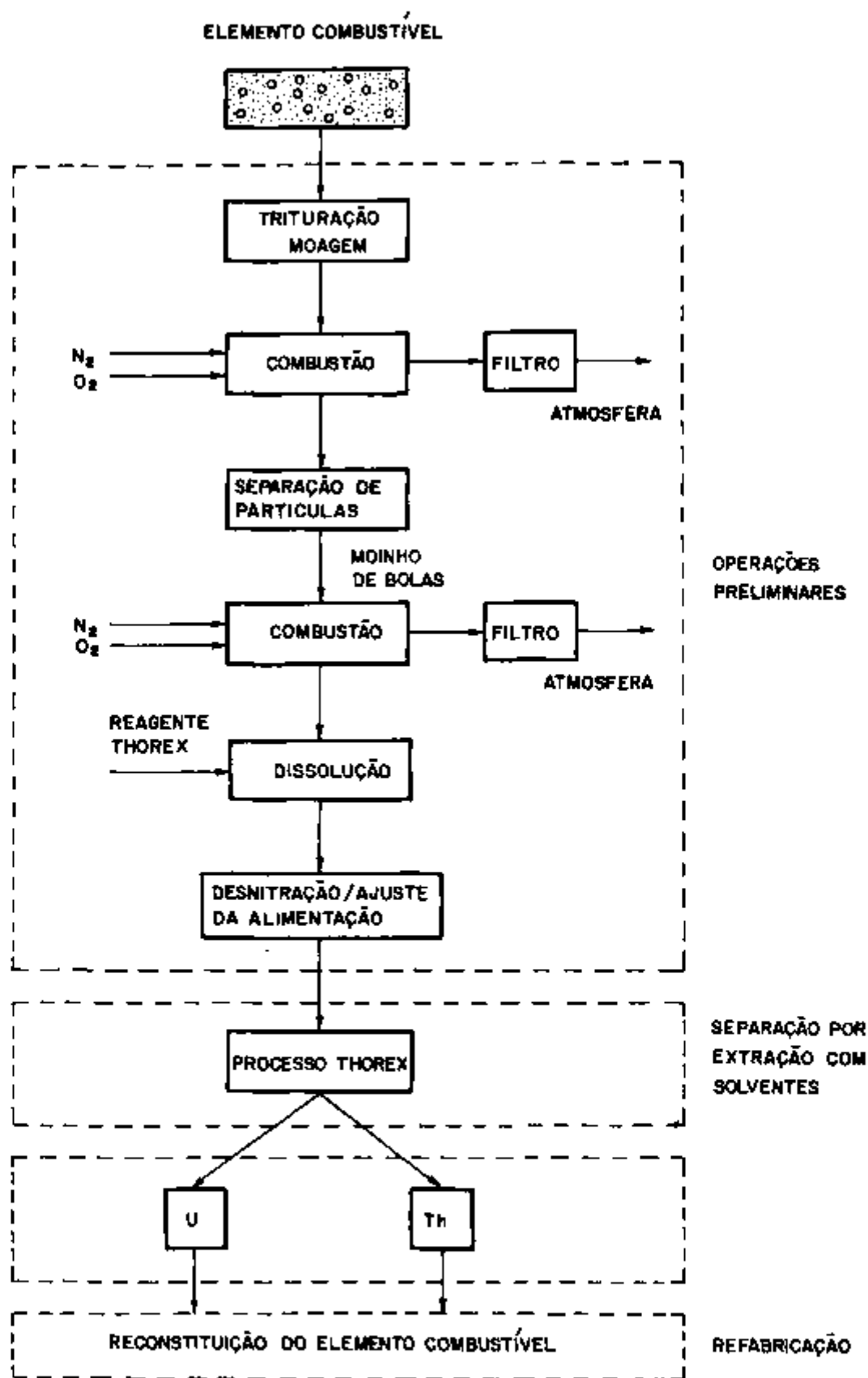


FIGURA 1 - ESQUEMA GERAL DAS PRINCIPAIS FASES DO REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS HTGR

se libera o combustível sob a forma de uma solução nítrica contendo, ainda, íons fluoreto e alumínio, ao nível de traços.

O reagente utilizado para a dissolução ou reagente Thorex ($\text{HNO}_3 = 13 \text{ M}$, $\text{F} = 0,05 \text{ M}$ e $\text{Al} = 0,1 \text{ M}$) identifica a fase posterior, mais especificamente, extração e separação dos constituintes U e Th com solventes orgânicos.

1.3.1 - Extração com solventes

Foram propostos e estudados vários processos de tratamento químico do combustível de tório irradiado¹⁶, sendo que os melhores resultados foram obtidos com a técnica de extração com solventes. Baseado nesta técnica, o mais promissor é o Processo Thorex (Figura 2) para a separação e purificação do ^{233}U e ^{232}Th dos produtos de fissão e de irradiação.

O Processo Thorex utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator, na concentração volumétrica de 5% a 45% diluído em um hidrocarboneto alifático.

Basicamente, este processo envolve as seguintes fases:

- extração do urânio e do tório da fase aquosa para a fase orgânica
- partição U/Th, ou seja, reversão do Th para a fase aquosa
- reversão do U para a fase aquosa
- purificação final e recuperação do U e do Th

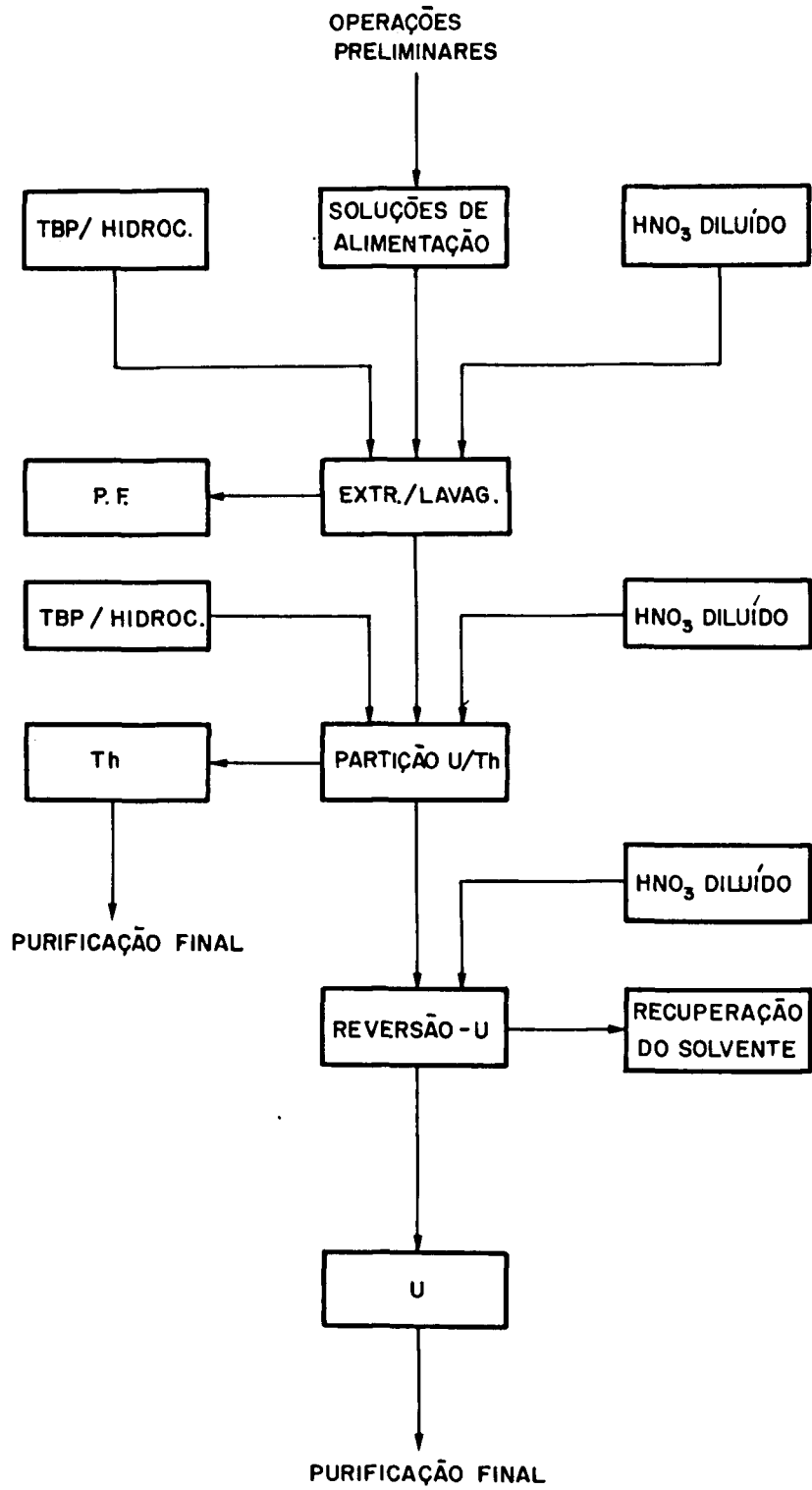
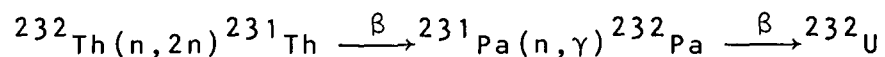


FIGURA 2 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO THOREX

1.3.2 - Problemas associados ao reprocessamento de combustíveis de tório

O alto custo do reprocessamento de tório está diretamente ligado à formação do ^{232}U e ao acúmulo do ^{228}Th nos combustíveis irradiados. Esses nuclídios, por decaimentos alfa e beta dão origem aos nuclídios emissores gama, especialmente, o ^{212}Bi e ^{208}Tl , aumentando a atividade do combustível.

A reação nuclear principal (82%) que ilustra a formação do ^{232}U é:



O decaimento de ^{232}U leva a formação do ^{228}Th , dando origem aos nuclídios altamente radioativos, conforme ilustra a cadeia de decaimento da Figura 3.

Quando o período de resfriamento é curto¹⁷ (menor que 40 dias), o tório contém quantidades insignificantes de ^{228}Th . Por outro lado, quando o período de resfriamento é maior que 250 dias, acumulam-se quantidades apreciáveis de ^{228}Th .

De um modo geral, é preferível um resfriamento não muito longo mesmo que isto represente perdas de ^{233}U .

Um outro problema, associado aos combustíveis de tório, é que sua solubilidade ocorre em meio de reagentes energéticos provocando danos por corrosão nos equipamentos. Além disso, os valores de distribuição do tório em TBP são menores que

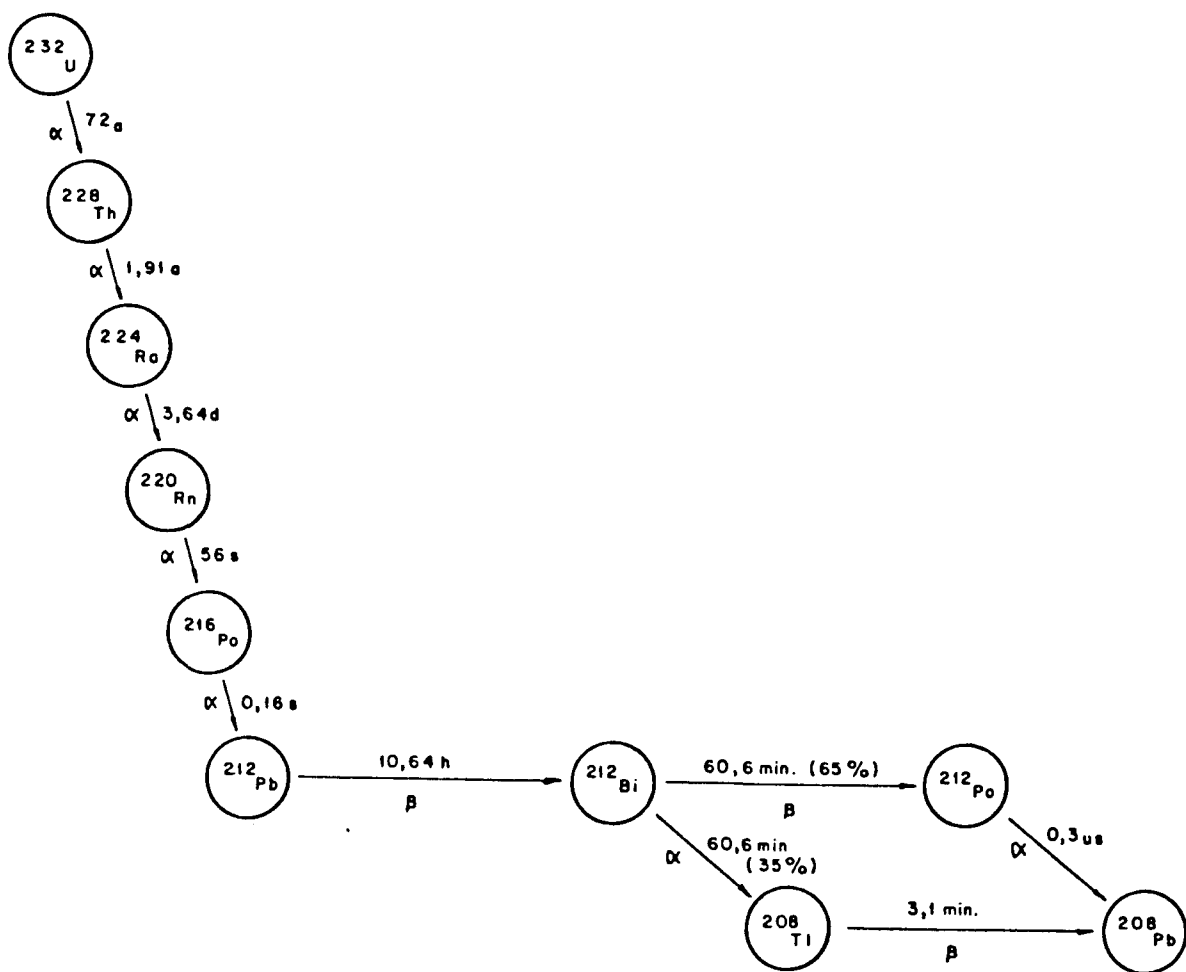


FIGURA 3 - CADEIA DE DECAIMENTO DO ^{232}U

os do urânio e do plutônio, dificultando a descontaminação do tório.

1.4 - Controle analítico em instalações de reprocessamento

A operação de uma instalação de reprocessamento requer um programa analítico organizado, levando-se em consideração os seguintes aspectos:

- controle do processo: são solicitadas análises químicas para o controle da operação nas diversas fases do processo de tratamento químico do combustível nuclear irradiado,
- balanço material: incluem as análises para a contabilidade de materiais físséis e férteis e de salvaguarda nuclear para prevenir riscos de proliferação,
- análises de segurança: ensaios analíticos realizados para manter a segurança interna (criticalidade, corrosão) e externa (emissões radioativas).

Em princípio, todos os métodos analíticos convencionais podem ser aplicados nas análises do combustível gasto. Entretanto, o alto nível de radioatividade e a composição química heterogênea, dada a presença dos produtos de fissão, exigem condições de análise mais complexas e dispendiosas que as análises de um processo químico convencional.

As análises em soluções de alta atividade são realizadas em células analíticas com proteção biológica, envolvendo operações por controle remoto.

Na escolha de um método analítico, consideram-se os seguintes critérios:

- o manuseio de pequenas quantidades de amostras para diminuir o nível de atividade requerendo, portanto, um método de alta sensibilidade,
- métodos rápidos e que permitam operações a distância,
- evitar, ao máximo, separações químicas prévias a fim de diminuir os resíduos radioativos,
- o instrumento deve ser facilmente adaptável em caixas de luvas ("glove boxes").

De um modo geral preferem-se, para controle do processo, métodos analíticos rápidos que fornecem respostas imediatas, mesmo com prejuízo da precisão. Exige-se uma alta precisão de análise para a contabilidade dos materiais físséis e férteis. As especificações dos produtos recuperados necessitam de um controle de qualidade de grande confiabilidade e elevada precisão.

Quase 80% das análises em instalações de reprocessamento são ensaios de U, Th, Pu, HNO_3 e produtos de fissão, tanto em soluções aquosas quanto orgânicas do processo com diferentes níveis de radioatividade e concentrações²⁴. Os 20% restantes destinam-se às análises que incluem a qualidade do solvente, agentes redutores e oxidantes, outros transurânicos (Np, Am, Cm), trítio, produtos de corrosão, estados de oxidação, composição isotópica e determinação da taxa de queima ("burnup"). Ocasionalmente, as análises no reprocessamento dirigem-se ao exame e a caracterização dos resíduos ou substân-

cias que se acumulam nos equipamentos do processo.

Os métodos utilizados variam de acordo com o equipamento disponível e as condições do processo, sendo os mais utilizados:

- determinação de macroquantidades de U, Th e Pu por fluorescência de raios-x,
- determinação de microquantidades de U, Th e Pu e dos estados de oxidação por espectrofotometria de absorção molecular,
- espectrometria alfa para baixas concentrações de Pu e ^{233}U e espectrometria gama para análise de produtos de fissão,
- titulação potenciométrica para determinação de acidez ou da concentração de metais pesados,
- espectrografia de emissão para controle da qualidade dos produtos finais U, Pu e Th,
- espectrometria de massa para determinação da composição isotópica de U e Pu e contabilidade dos materiais físsseis,
- cromatografia a gás para o controle da qualidade dos solventes.

1.5 - Objetivo

Em vista da grande reserva brasileira de tório e da busca de novas fontes de energia, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), por intermédio do Centro de Engenharia Química (CEQ), vem se dedicando à implantação da tecnologia do ciclo do tório.

O laboratório analítico da Área de Reprocessamento, por sua vez, vem desenvolvendo métodos para o controle do processo de tratamento químico do combustível gasto. Este trabalho é uma contribuição para a implantação das técnicas do laboratório analítico, uma vez que visa a determinação de tório nas soluções aquosas e orgânicas provenientes do Processo Thorex por espectrometria de fluorescência de raios-x.

O estudo tem por finalidade estabelecer as melhores condições de análise, utilizando o método de preparação de amostras em papel de filtro e um padrão interno, com sua aplicação às análises em soluções ativas.

C A P Í T U L O I I

ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X

II.1 - Princípio

Os princípios básicos da espectrometria por fluorescência de raios-x são conhecidos já há algum tempo^{29,32}.

A técnica consiste, inicialmente, em se excitar os átomos dos elementos presentes na amostra com uma radiação-x policromática (radiação-x primária) produzida por um tubo de raios-x ou por uma radiação ionizante de um nuclídeo radioativo. Os átomos de cada elemento, no retorno ao estado estacionário, emitem raios-x fluorescentes característicos (radiação-x secundária) em todas as direções e com intensidade diretamente proporcional ao número de átomos do elemento na amostra.

A radiação-x fluorescente é colimada e incidindo sobre o cristal analisador, o feixe sofre dispersão por difração, obedecendo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde n é a ordem de reflexão ($n = 1, 2, 3, \dots$) e d representa o

espaço entre os planos da rede do cristal. O cristal reflete somente os raios-x de comprimento de onda λ que formarem um ângulo de incidência θ (ângulo de Bragg) entre o feixe e o plano que satisfaz a lei de Bragg.

A radiação refletida pelo cristal é recolhida pelo detector situado no ângulo 2θ do feixe incidente no cristal e, a intensidade é medida no analisador de pulsos (Figura 4).

No espectro de emissão, essas radiações são denominadas de linhas espectrais que são formadas por radiações de comprimentos de onda específicos emitidas pela amostra e mais a radiação de fundo. Esta é constituída, principalmente, de radiações primárias espalhadas pela amostra, radiações secundárias espalhadas pelo cristal e pelas radiações emitidas pelo próprio cristal.

A análise quantitativa é realizada pela comparação entre a intensidade de uma linha espectral do elemento com a intensidade da linha do padrão.

Para uma análise qualitativa, onde há somente a identificação dos elementos, basta varrer um certo intervalo de 2θ , normalmente, de 10° a 100° e comparar os valores dos ângulos de difração encontrados com aqueles relacionados na literatura²⁷. Os valores de 2θ das linhas dos elementos variam com o tipo de cristal analisador.

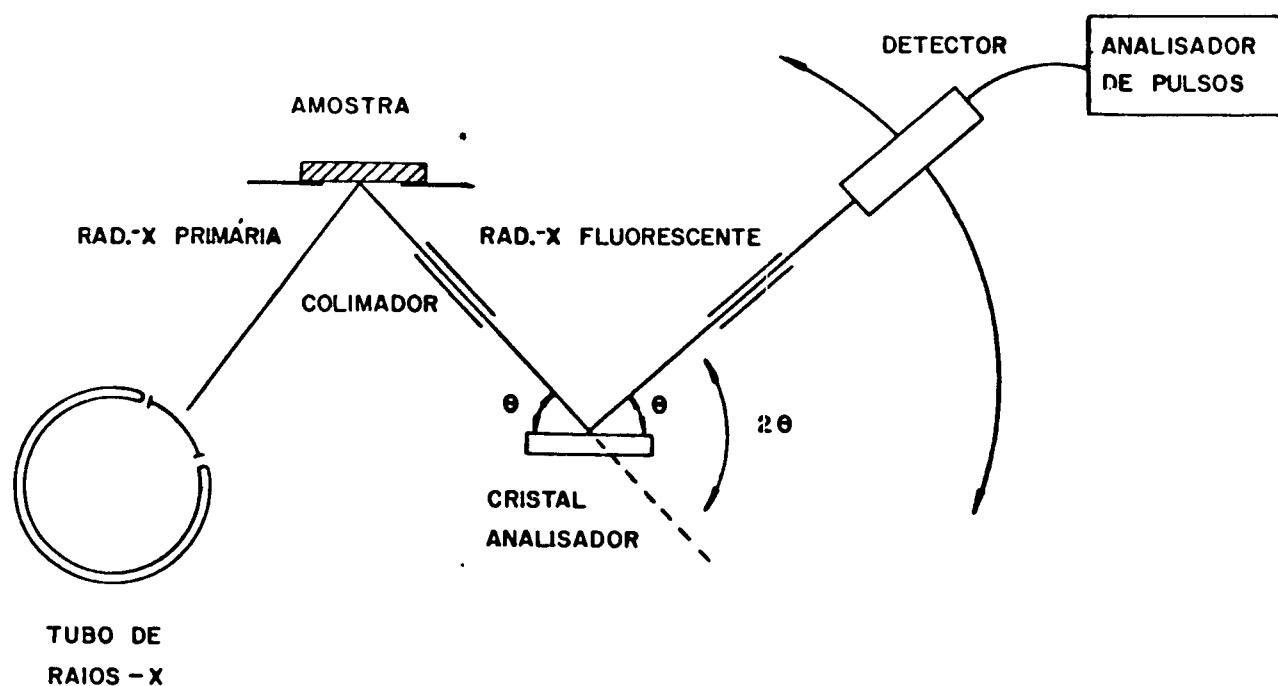


FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X

11.2 - Métodos de preparação de amostras para análise por fluorescência de raios-x

As amostras para análise por fluorescência de raios-x podem ser preparadas de diversas formas e tamanhos. Geralmente, prepara-se sob a forma sólida ou líquida.

Na análise de sólidos utiliza-se, comumente, o método de pastilhas prensadas ou de fusão.

Os líquidos⁴ são analisados diretamente ou então levados a forma sólida por precipitação ou evaporação. Também, pode-se depositar uma pequena alíquota do líquido em um material suporte em forma de uma camada delgada.

Nas amostras preparadas sob a forma de camada delgada, os efeitos de absorção-intensificação ("absorption-enhancement effects") são reduzidos^{4,5,19} porque tanto a radiação incidente quanto a radiação dos elementos não são absorvidas pela matriz. Assim, cada átomo absorve e emite sua radiação, independente de outros átomos, sem alterar significativamente a radiação fluorescente. Para amostras finas e de espessura constante, a intensidade da radiação fluorescente é diretamente proporcional a concentração do elemento e, quando esta é constante, a intensidade é proporcional a espessura.

O material que carrega a alíquota, referido como material suporte, deve atender a algumas exigências:

- apresentar uma espessura fina,
- permitir uma distribuição uniforme da alíquota,
- ter uma superfície regular,

- apresentar resistência química,
- ser estável à radiação e
- não deve ter elementos que causam interferências nas linhas de análise.

Há vários tipos de materiais que podem servir como suporte: papel de filtro, filmes de "Hostaphan" ("Mylar"), alumínio, magnésio. Dentre esses, o papel de filtro é o que apresenta maior radiação de espalhamento diminuindo, conseqüentemente, a sensibilidade. Por outro lado, o papel de filtro apresenta uma vantagem em relação aos demais suportes como Mylar, Al ou Mg pois as amostras são facilmente absorvidas, permitindo uma distribuição uniforme e evitando uma fase de secagem ou de evaporação. Este fato é muito importante para o caso de amostras radioativas como as do reprocessamento.

As análises de amostras líquidas e sólidas podem ser realizadas por contagem absoluta das linhas características ou em relação a uma linha de um elemento de referência*. Este pode estar contido ou não na amostra (padrão interno ou externo). O padrão externo é usado para compensar os erros introduzidos pelas variações da tensão e corrente do espectrômetro. O padrão interno, além de compensar essas flutuações compensa também o efeito matriz.

O padrão interno, a priori, não deve ser um dos componentes da solução-análise, salvo nos casos em que a concentração do elemento escolhido como padrão interno seja cons

tante na amostra. Geralmente, o padrão interno é um elemento adicionado às soluções a analisar. Na sua escolha, deve-se observar alguns requisitos:

- deve ser, de preferência, um elemento de número atômico próximo ao do elemento-análise para evitar diferença muito grande nos coeficientes de absorção de massa dos elementos pelas radiações primária e secundária,
- as linhas do padrão interno e do elemento-análise devem ser tão próximas quanto possíveis e devem se situar do mesmo lado das bordas de absorção,
- a solução-análise e a solução de padrão interno devem ser miscíveis,
- o padrão interno não deve reagir com a solução-análise e deve ser de pureza conhecida.

11.3 - Aplicação à análise de actinídeos

A espectrometria por fluorescência de raios-x destaca-se como método analítico para numerosos elementos, considerando-se a sua simplicidade e facilidade. Além disso, é uma técnica de grande versatilidade, rapidez e precisão de medidas. Assim, podem-se analisar todos os tipos de substâncias desde as cristalinas até materiais amorfos, independente da composição química e da natureza física da amostra.

O espectro de raios-x apresenta um pequeno número de linhas e utilizando-se um espectrômetro com boa resolução, são raras as sobreposições de linhas possibilitando análises sem separações químicas prévias.

A análise por fluorescência de raios-x foi intensamente aplicada nos últimos anos para a determinação de actinídeos em diversos materiais^{1,7,26,34,35,36,38}.

Por outro lado, é muito restrito o número de trabalhos apresentados na literatura especializada sobre a determinação de tório em soluções ativas (aquosas e orgânicas) do tratamento de tório irradiado, tanto por fluorescência de raios-x quanto por qualquer outro método de análise.

Considerando-se que os métodos químicos para a determinação de Th e U em soluções provenientes do processo de separação dos actinídeos por extração com solventes são laboriosos, PISH³¹, em 1955, estudou a técnica de análise por fluorescência de raios-x. O trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se determinar Th e U com rapidez e exatidão em soluções aquosas de nitrato de Th e U e em soluções orgânicas constituídas de TBP40%/hidrocarboneto alifático (v/v). Utilizando como padrão interno o Sr para as soluções aquosas e o Br para as soluções orgânicas, determinou Th e U no intervalo de concentração de 10 a 240 mg/mL com erro relativo de 1%.

ERTEL¹³ estudou a determinação de U e Pu, por meio das linhas $L \alpha_1$, em soluções aquosas de nitrato de urânio e plutônio e em soluções orgânicas de TBP20%/n-dodecano. Utilizou o Th como padrão interno e amostras de 16 mL, encontrando o limite de detecção de 2-3 ugU,Pu/mL.

KIERZEK & PARUS²² descreveram um método de determinação de U em soluções aquosas de nitrato de urânio e orgânicas de TBP30%/hidrocarboneto, usando uma fonte de ^{109}Cd de vá

rios mCi para excitação da amostra. Realizaram as medidas de U em relação a linha $AgK\alpha$. A precisão e exatidão encontradas foram comparáveis às dos métodos volumétricos na faixa de concentração de 0,5-100 gU/L.

GAVRISH e colaboradores¹⁸ determinaram U em soluções aquosas e orgânicas (TBP/dicloroetano) usando o método de camada delgada para preparação da amostra. Empregaram duas técnicas diferentes: a primeira, em forma líquida utilizando pequenas cubetas (0,2 mm de altura por 20 mm de diâmetro) e, a segunda, mediante deposição de microlitros de alíquota em um suporte adequado (carvão ativo ou papel cromatográfico). Verificaram que, em ambos casos, havia um aumento na sensibilidade, comparado ao método de espessura infinita, além de minimizar o problema do efeito matriz.

Um dos problemas associados à análise de actinídeos nos combustíveis irradiados é a sua alta atividade β - γ devido aos produtos de fissão que dificultam as determinações, mesmo por fluorescência de raios-x, dado ao aumento da radiação de fundo. Essa interferência pode ser minimizada com o uso de placas de chumbo²⁸ para proteger o detector ou com o uso de discriminadores eletrônicos²³. Uma outra forma de se evitar essa interferência é reduzir a atividade, pela utilização de microlitros de amostra, sob a forma de preparação em camada delgada.

Os primeiros estudos realizados, com a finalidade de analisar soluções altamente ativas provenientes da dissolução de combustível irradiado por fluorescência de raios-x, referem-se à determinação de U e Pu e datam do fim da década de 1960.

PELLA & BAECKMANN³⁰ estudaram a determinação de U e Pu em soluções aquosas de nitrato de urânio e plutônio, respectivamente, com um nível de atividade superior a 1 Ci em produtos de fissão e, em soluções orgânicas de TBP35%/n-dodecano. A análise de Pu foi feita adaptando-se o espectrômetro a uma caixa de luvas. Utilizaram placas de chumbo de 20 mm de espessura para minimizar o efeito da radiação β - γ na radiação de fundo. Concluíram que amostras (5-6 mL) com atividade β - γ inferior a 2 Ci podem ser analisadas com um erro relativo de 1%.

BAECKMANN³ aplicou o método de fluorescência de raios-x para a determinação de actínidos em soluções de U irradiado e não irradiado. Obteve resultados comparáveis àquelas obtidos por espectrometria de massa pelo método da diluição isotópica, com um desvio sistemático de 0,3%.

ERTEL & WETTSTEIN¹⁴ estudaram o método de preparação de amostras em papel de filtro para análise de U e Pu em soluções ativas por fluorescência de raios-x. Concluíram que as soluções com até 1000 Ci/L e de concentrações maiores que 10 mgU, Pu/ml podem ser analisadas com uma precisão de 1%.

DIAZ-GUERRA¹² usando também o método de preparação em papel de filtro, determinou U no intervalo de concentração de 1 a 100 gU/l. Estudou também a influência da radiação γ na radiação de fundo, empregando uma fonte de Césio-137 de 250 μ Ci.

BRODDA¹⁰ estudou a determinação de U, Th, K e SO_4 em soluções de Processo Thorex, utilizando um filtro de mem-

brana ao invés do papel de filtro. Os estudos mostraram a possibilidade de determinação simultânea desses elementos na presença de produtos de fissão com atividade menor que 20 mCi.

Em outro trabalho, BRODDA & LAMMERTZ^b descreveram um sistema automático para análises por fluorescência de raios-x pelo método do papel de filtro. A automação dá-se desde a preparação da amostra em papel de filtro até as medidas propriamente ditas. Usaram um espectrômetro de raios-x sequencial para análises de rotina de soluções do tratamento de combustíveis de tório irradiado provenientes da instalação JUPITER.

No presente trabalho, apresenta-se o método de preparação de amostras em camada delgada utilizando papel de filtro e realizando-se as medidas em relação a um padrão interno para a determinação de tório por fluorescência de raios-x. O estudo visa a sua aplicação à análise de tório em soluções do Processo Thorex.

C A P Í T U L O III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Equipamentos

- Espectrômetro de raios-x sequencial, modelo SRS-1, automático, com trocador de amostras com 10 posições, tubo de raios-x com anticatodo de tungstênio AG-W-61 e gerador de alta voltagem Kristalloflex-4, cristal analisador de LiF, detector de NaI(Tl) e analisador de pulsos monocanal, marca Siemens, Alemanha Ocidental. O equipamento é destinado à análise de amostras radioativas e opera automaticamente por meio de uma unidade de controle onde se fixam os parâmetros de medida, um processador modelo PDP-8/M, marca Digital e um teletipo para saída de dados (Figura 5).

III.2 - Materiais e reagentes

III.2.1 - Materiais

- adesivo de poliéster, marca Filmolux, Alemanha Ocidental



FIGURA 5 - ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X UTILIZADO

- micropipetas marca Eppendorf e ponteiros descartáveis, Alemanha Ocidental
- porta-amostras para líquido, marca Siemens, Alemanha Ocidental
- porta-amostras de carvão com uma abertura de 23 mm de diâmetro, marca Siemens, Alemanha Ocidental
- material suporte para amostra líquida
papel de filtro faixa azul:
 - marca Selecta Nr. 589³ (diâmetro = 12,5 cm, cinzas = 0,00009 g), Alemanha Ocidental,
 - marca Whatman 40 (diâmetro = 5,5 cm, sem cinzas), Inglaterra,
 - marca Munktell's (diâmetro = 15 cm, cinzas = 0,00011 g), Suécia,
 - marca Framex 389³ (diâmetro = 15 cm, cinzas = 0,00013 g), Alemanha Ocidental.

III.2.2 - Reagentes

- soluções padrão de nitrato de tório
 - solução estoque padrão de nitrato de tório, 300 gTh/L
Preparada a partir da dissolução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em ácido nítrico 1M. A solução foi cuidadosamente padronizada por titulação volumétrica com uma solução padrão do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)⁹. 0

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de pureza nuclear, foi obtido na instalação piloto de purificação do tório do CEQ/IPEN.

Todas as soluções de nitrato de tório, utilizadas neste trabalho, foram preparadas por diluições da solução estoque padrão com ácido nítrico 1 M.

- solução estoque padrão de nitrato de tório em TBP42,5%/n-dodecano (v/v), 60,0 gTh/L

Obtida a partir da contactação de uma solução de nitrato de tório 130 gTh/L e acidez livre 1 M, com uma solução orgânica constituída de TBP42,5%/n-dodecano, com uma relação volumétrica entre as fases unitária, durante 5 minutos, a 1500 rpm. A fase orgânica foi pré-equilibrada com uma solução de ácido nítrico 1M. Após a separação das fases, a fase orgânica foi filtrada sobre um papel de filtro faixa preta. Determinou-se a concentração de tório por titulação volumétrica com EDTA.

A partir dessa solução orgânica foram preparadas outras de concentrações menores por diluições com TBP42,5%/n-dodecano.

- soluções de padrão interno

- solução estoque de nitrato de estrôncio 100 gSr/L
Preparada por dissolução de 24,154 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ com solução de ácido nítrico diluído e levado a

um volume de 100 mL com água destilada.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:P.A., marca E.Merck, Alemanha Ocidental.

- solução estoque de nitrato de ítrio, 63,01 gY/L
Obtida por dissolução de Y_2O_3 (2% em Dy) com ácido nítrico 6 M.

O óxido de ítrio foi analisado e purificado dos elementos das terras raras no laboratório analítico do CEQ/IPEN.

- solução estoque de nitrato de ítrio em TBP42,5% n-dodecano (v/v), 11,1 gY/L

Obtida por contacto de 100 mL de solução de nitrato de ítrio 63,01 gY/L, acidez livre 6 M, com TBP42,5%/n-dodecano. Condições de extração: relação volumétrica unitária, agitação de 5 minutos, a 1500 rpm. A fase orgânica foi pré-equilibrada com ácido nítrico 6 M.

As soluções de estrôncio e de ítrio de concentrações inferiores às das soluções estoque foram obtidas por diluição. As soluções aquosas foram diluídas com solução de ácido nítrico diluído e as soluções orgânicas com TBP42,5%/n-dodecano.

- solução estoque de nitrato de alumínio, 75,75 gAl/L
Obtida a partir da dissolução de 105,321 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com água destilada e levado ao volume de 100 mL.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:P.A., marca J.T.Baker, U.S.A.

- solução de nitrato férrico, 25 gFe/L
 Obtida a partir da dissolução de 18,086 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com água destilada e levado ao volume de 100 mL.
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:P.A., marca E.Merck, Alemanha Ocidental.
- solução de cloreto de rutênio, 10 gRu/L
 Obtida por dissolução de 6,468 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com água destilada e levado ao volume de 250 mL.
 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:P.A., marca MC&B, U.S.A.
- solução de cloreto de zirconilo, 10 gZr/L
 Obtida por dissolução de 3,533 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com água destilada e levado ao volume de 100 mL.
 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:P.A., marca E.Merck, Alemanha Ocidental.
- solução de carbonato de césio, 10 gCs/L
 Obtida por dissolução de 1,226 g de Cs_2CO_3 com água destilada e levado ao volume de 100 mL.
 Cs_2CO_3 :P.A., marca E.Merck, Alemanha Ocidental.
- solução de cloreto de rubídio, 2,83 gRb/L
 Obtida por dissolução de 5 mg de RbCl com 1,25 mL de água destilada.
 RbCl :P.A., marca Johnson Matthe Chemical Limited, Inglaterra.
- solução de nitrato de urânio, 250 gU/L

Obtida por dissolução de 294,812 g de U_3O_8 nuclearmente puro com ácido nítrico concentrado e levado ao volume de 1 litro com água destilada. O U_3O_8 foi preparado por calcinação de diuranato de amônio de pureza nuclear obtido na Instalação piloto de Urânio do CEQ/IPEN.

- soluções de nitratos de terras raras, usadas para simular os produtos de fissão representados por elementos das terras raras

Foram preparadas soluções de 10 g/L de La, Ce, Pr, Nd, Eu e Gd por dissolução de 2,932 g de La_2O_3 , 2,928 g de Ce_2O_3 , 2,926 g de Pr_2O_3 , 2,916 g de Nd_2O_3 , 2,895 g de Eu_2O_3 e 2,882 g de Gd_2O_3 com ácido nítrico e levado ao volume de 250 mL com água destilada.

Os óxidos das terras raras foram preparados e purificados dos demais elementos das terras raras no laboratório analítico do CEQ/IPEN.

Todas as soluções de concentrações inferiores utilizadas nos experimentos foram preparadas por diluições das soluções estoque com água destilada.

- fosfato de tri-n-butila (TBP), P.A., marca E. Merck, Alemanha Ocidental.

- n-dodecano, grau técnico, Alemanha Ocidental.

- solução de tório irradiado

Obtida a partir da dissolução de 1,05 g de oxicarbonato de tório irradiado durante 8 horas

com um fluxo de nêutrons da ordem de 2×10^{12} n/cm².s, no reator IEA-RI. A dissolução foi realizada após um período de resfriamento de 22 horas, com 40 mL de reagente Thorex, à ebulição durante 20 minutos. Em seguida, foi transferido quantitativamente para um balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada.

O oxicarbonato de tório de pureza nuclear foi obtido na Instalação piloto de purificação do Tório do CEQ/IPEN.

- outros reagentes: grau analítico.

III.3 - Condições operacionais do espectrômetro

Desenvolveu-se todo trabalho experimental utilizando-se um tubo de raios-x com anticatodo de tungstênio operando a 50 kV e 50 mA para excitação das amostras e cristal analisador de LIF (100) com distância interplanar de 4,028 Å.

Os raios-x fluorescentes foram detectados com detector de cintilação de NaI(Tl) e um analisador de pulsos monocanal com a seguinte discriminação: janela = 1,1 V e linha de base = 0,6 V.

Os tempos de contagem variaram de 40 s a 100 s de tal forma a se obter sempre uma contagem superior a 10^5 impulsos. Todos os dados relacionados neste trabalho constituem a média aritmética de 5 medidas realizadas em atmosfera de ar.

A fim de assegurar a estabilidade do equipamento realizaram-se controles diários utilizando-se um padrão de referência. Neste trabalho, escolheu-se a linha NiK α , $2\theta = 48,67^\circ$, de um padrão constituído de vários metais.

III.4 - Seleção da linha analítica do tório e escolha do padrão interno

Para a determinação de tório selecionou-se inicialmente, sua linha característica de maior intensidade, ou seja, a linha ThL α_1 (n=1), de $2\theta = 27,46^\circ$, conforme o espectro da Figura 6. A escolha dessa linha foi baseada não somente na sua intensidade como também por localizar-se numa região de comprimento de onda onde não há interferência das linhas dos vários elementos presentes nas soluções provenientes do tratamento químico do tório irradiado pelo Processo Thorex.

Fixada a linha analítica do tório, verificaram-se alguns elementos possíveis de serem utilizados como padrão interno, considerando-se as linhas características e os coeficientes de absorção de massa⁴, conforme a ilustração da Figura 7. Dentre esses elementos relacionaram-se o urânio, o zircônio, o estrôncio e o ítrio. A Figura 8 ilustra o espectro de raios-x de uma solução de nitrato de tório contendo os padrões internos.

Dos elementos relacionados, escolheu-se o Sr como padrão interno para as análises de Th em soluções aquosas e o Y para a determinação de Th em soluções orgânicas.

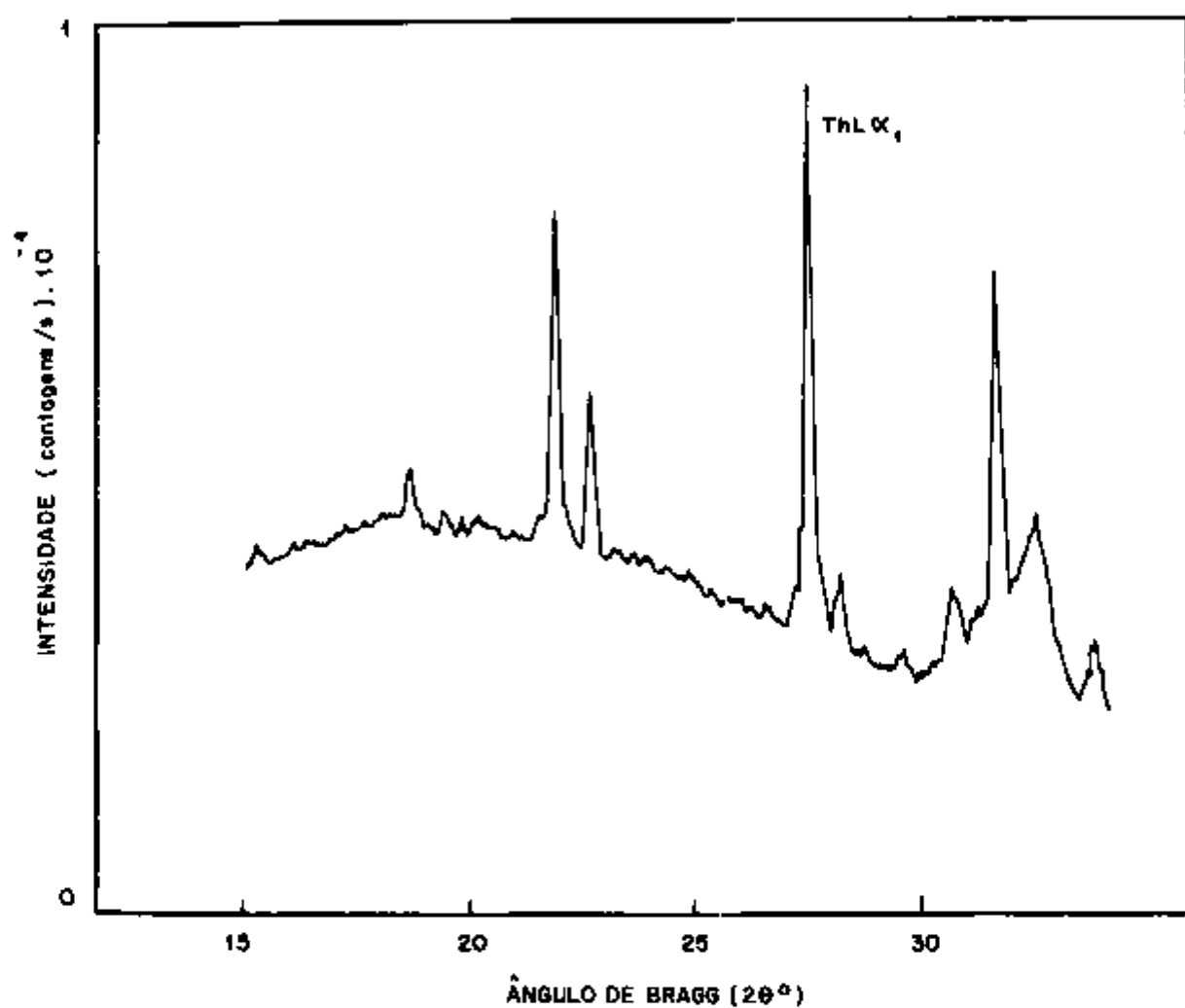


FIGURA 6 - ESPECTRO DE RAIOS - X FLUORESCENTES DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO LOCALIZANDO A LINHA ANALÍTICA ThL α_1 ($n=1$).
[CRISTAL ANALISADOR: LiF (100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50kV E 50mA]

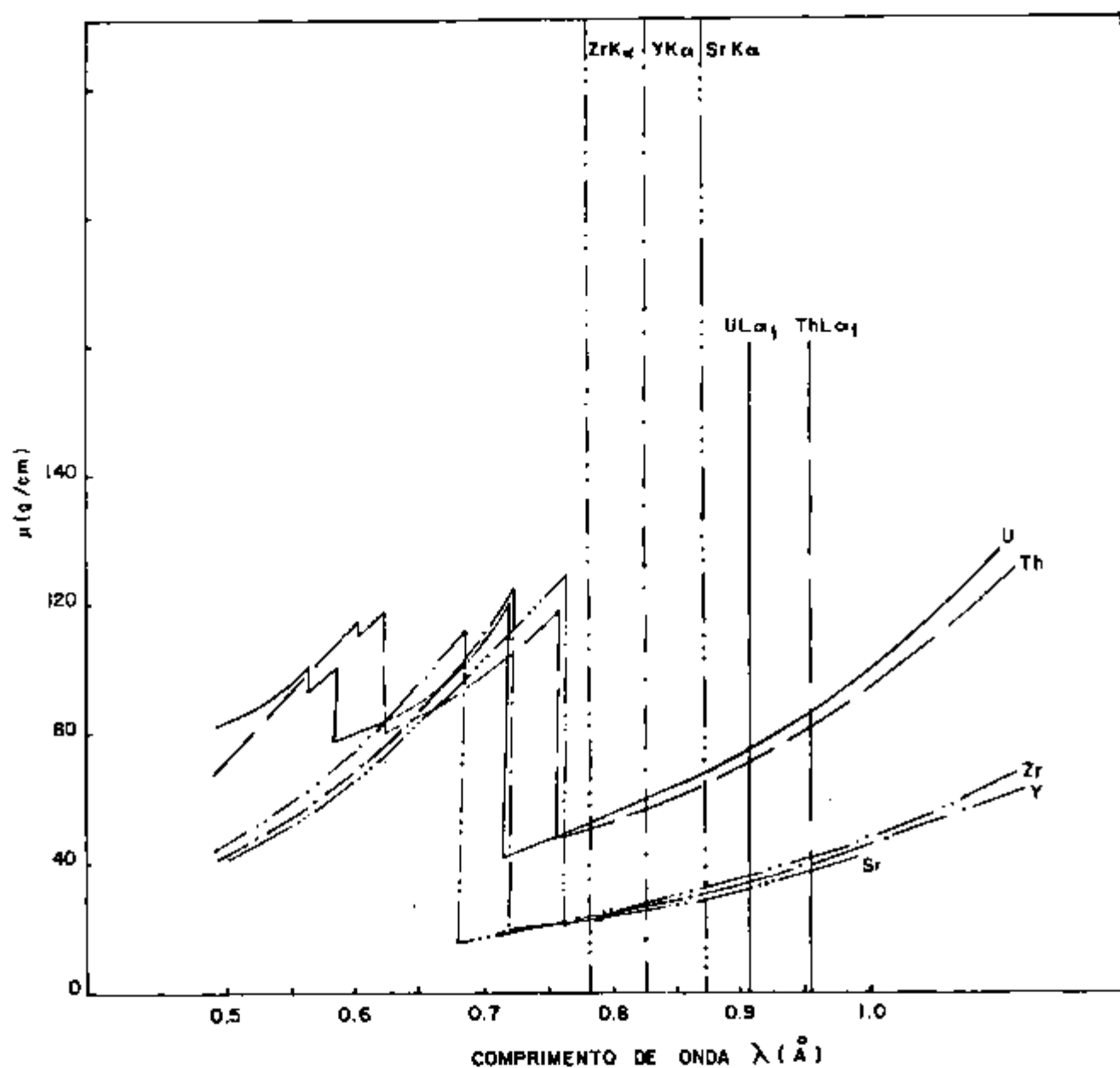


FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA E DA LINHA ESPECTRAL CARACTERÍSTICA DOS ELEMENTOS TÓRIO, URÂNIO, ZIRCÔNIO, ESTRÔNCIO E ÍTRIO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA.

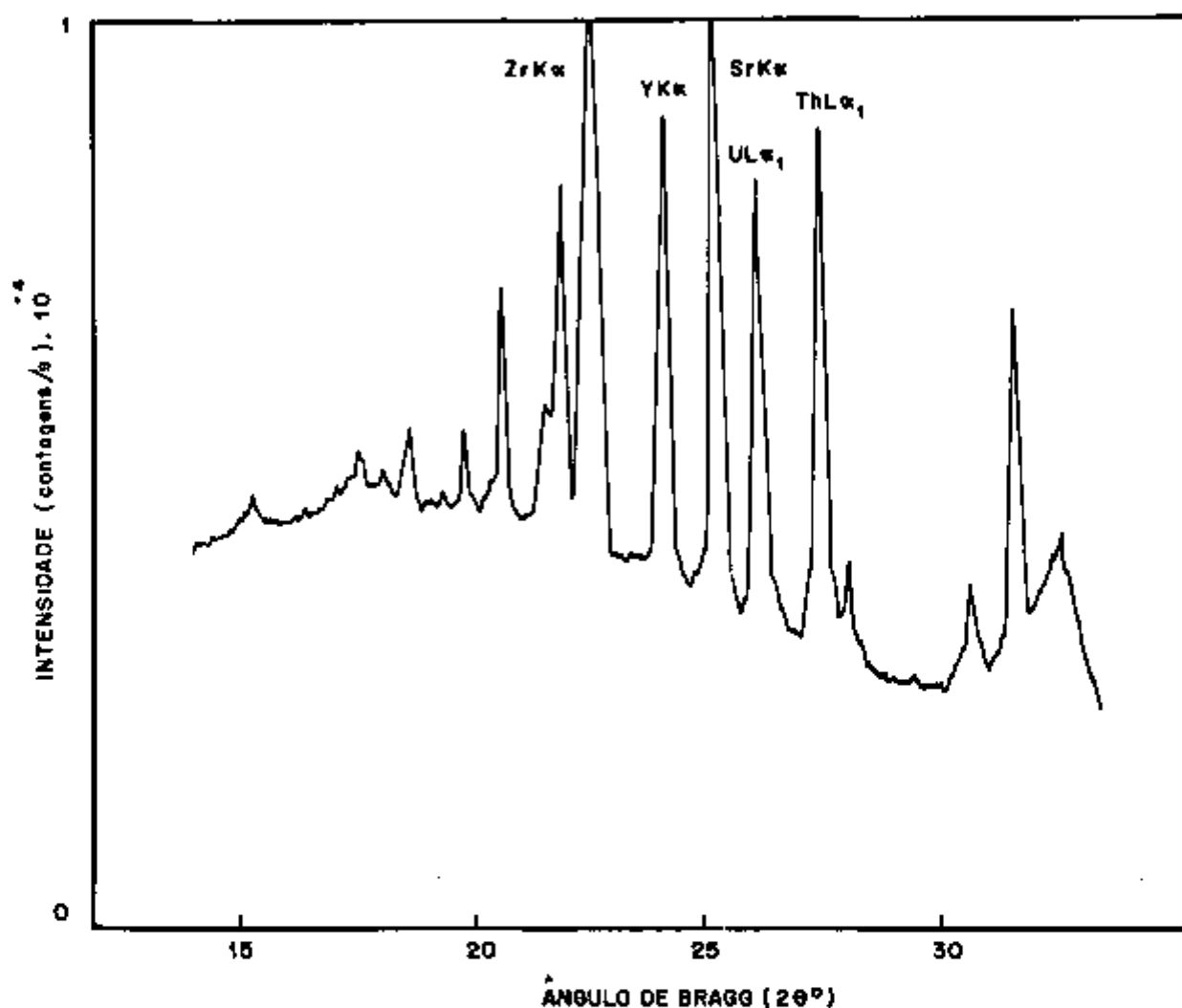


FIGURA B - ESPECTRO DE RAIOS - X FLUORESCENTES DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO CONTENDO URÂNIO, ESTRÔNCIO, ÍTRIO E ZIRCÔNIO.
[CRISTAL ANALISADOR: LiF (100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50 kV E 50 mA]

Tanto o Sr quanto Y são solúveis em ácido nítrico, com boa estabilidade química. O ítrio, ainda pode ser obtido em soluções orgânicas de TBP, razão pela qual foi escolhido como padrão interno para análise de tório em soluções orgânicas.

A escolha do Sr como padrão interno de Th em soluções aquosas deve-se, fundamentalmente, ao grau de pureza e disponibilidade comercial do nitrato de estrôncio.

Na Tabela 1 encontram-se os valores determinados de 2θ para a linha analítica do tório e as linhas dos padrões internos.

TABELA 1: Valores dos ângulos de Bragg (2θ) das linhas do tório e padrão interno [cristal analisador: $\text{LiF}(100)$]

linha	$2\theta^{\circ}$
ThL α_1 (n=1)	27,46
SrK α (n=1)	25,12
YK α (n=1)	23,80

III.5 - Escolha do papel de filtro

A escolha do papel de filtro foi feita entre os de faixa azul. Esse tipo de papel tem uma porosidade baixa e a alíquota da solução distribui-se uniformemente.

Realizaram-se vários ensaios preliminares com papéis de filtro faixa azul das marcas Selecta, Framex, Munktell's e Whatman 40. Esses ensaios tiveram como finalidade a verificação da intensidade da radiação de fundo, presença de linhas interferentes na região de trabalho, resistência à radiação, resistência química e distribuição da alíquota.

De um modo geral, os papéis de filtro não sofreram nenhum dano devido a acidez até uma concentração de ácido nítrico 14 M e, tampouco, mostraram linhas interferentes na região de trabalho. Considerando-se um tempo de exposição de 15 minutos, não se notaram danos por radiação em nenhum dos tipos ensaiados. Da mesma forma, todos os papéis apresentaram a mesma radiação de fundo.

Entretanto, o papel de filtro faixa azul marca Selecta foi o que proporcionou distribuição mais uniforme de alíquota sendo, portanto, o escolhido para os experimentos posteriores. Na Figura 9 observa-se o espectro do papel de filtro marca Selecta.

III.6 - Procedimento básico

O procedimento básico para análise de Th por fluorescência de raios-x, empregando o método de preparação de amostra

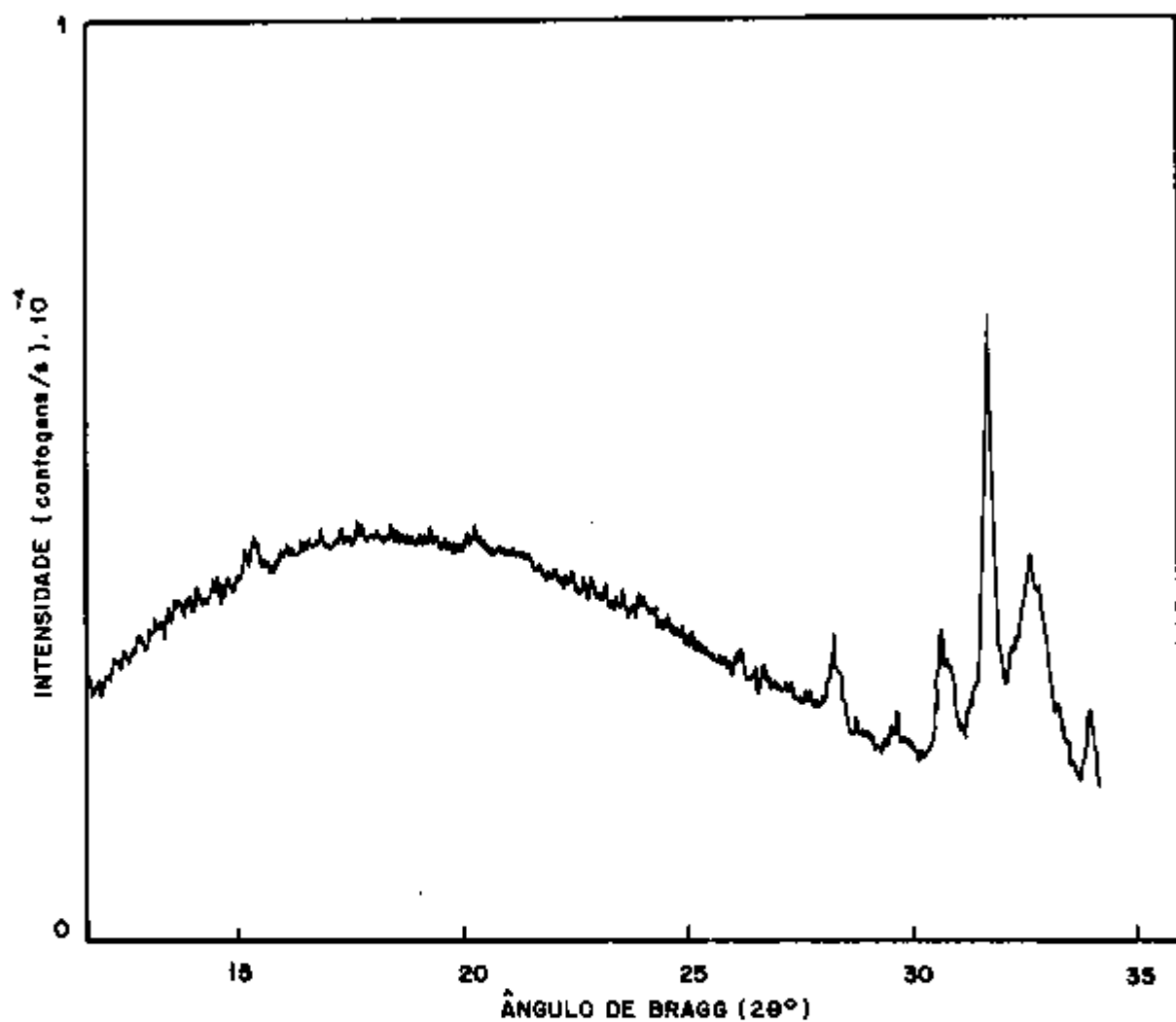


FIGURA 9 - ESPECTRO DE RAIOS-X DO PAPEL DE FILTRO FAIXA AZUL MARCA SELECTA
[CRISTAL ANALISADOR: LIF(100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50KV E 50mA]

em papel de filtro e usando um padrão interno, consistiu, fundamentalmente, das seguintes fases:

- inicialmente, faz-se uma diluição da solução-análise com a solução de padrão interno em uma relação volumétrica conhecida e exata,

- posteriormente, retira-se uma alíquota de microlitros dessa diluição e deposita-se em um pequeno disco de papel de filtro fixo no adesivo de poliéster que, por sua vez, está adaptado no porta-amostra para líquido (Figuras 10 e 11).

As amostras, assim preparadas, são colocadas no porta-amostra de carvão e, em seguida, analisadas por fluorescência de raios-x (FRX).

Para cada amostra, realizaram-se medidas da linha analítica ($\text{ThL}\alpha_1$), da linha do padrão interno ($\text{SrK}\alpha$ ou $\text{YK}\alpha$) e da linha do ângulo 2θ adjacente (para a determinação da radiação de fundo).

A determinação da concentração de tório foi feita por meio da relação de intensidades líquida da linha $\text{ThL}\alpha_1$ e da linha do padrão interno.

III.7 - Cálculo da relação de intensidades líquida

Quando se analisam amostras ativas, além das radiações primárias espalhadas pela amostra, das radiações secundárias espalhadas pelo cristal e dos raios-x emitidos pelo próprio cristal, as radiações β - γ também contribuem para a radiação de fundo.

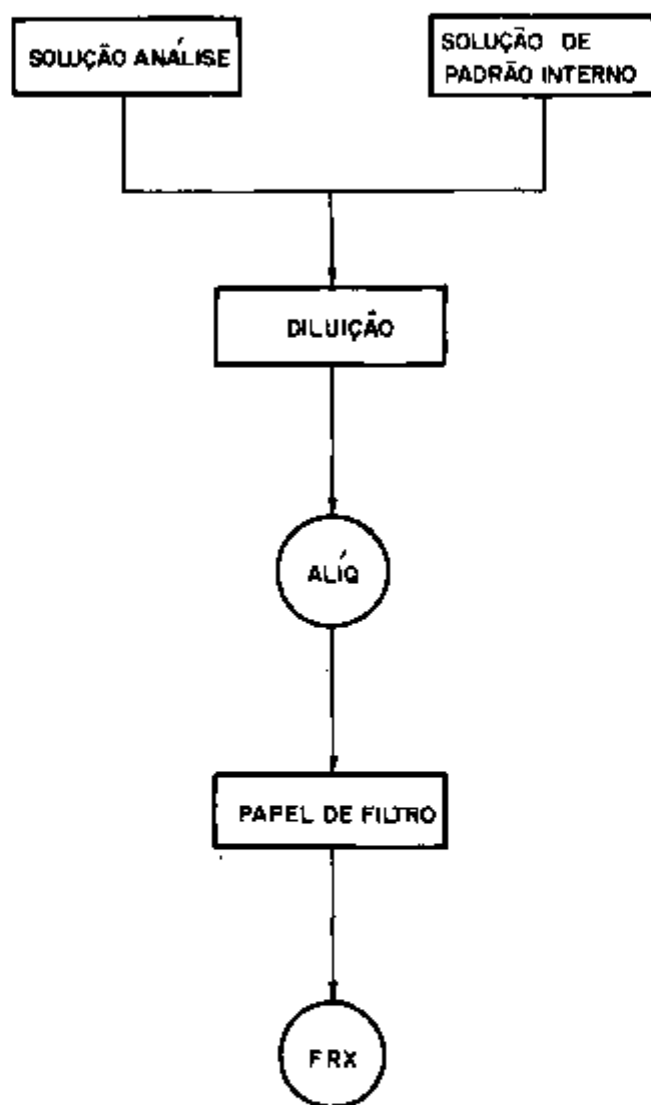


FIGURA 10- ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE DE TÓRIO

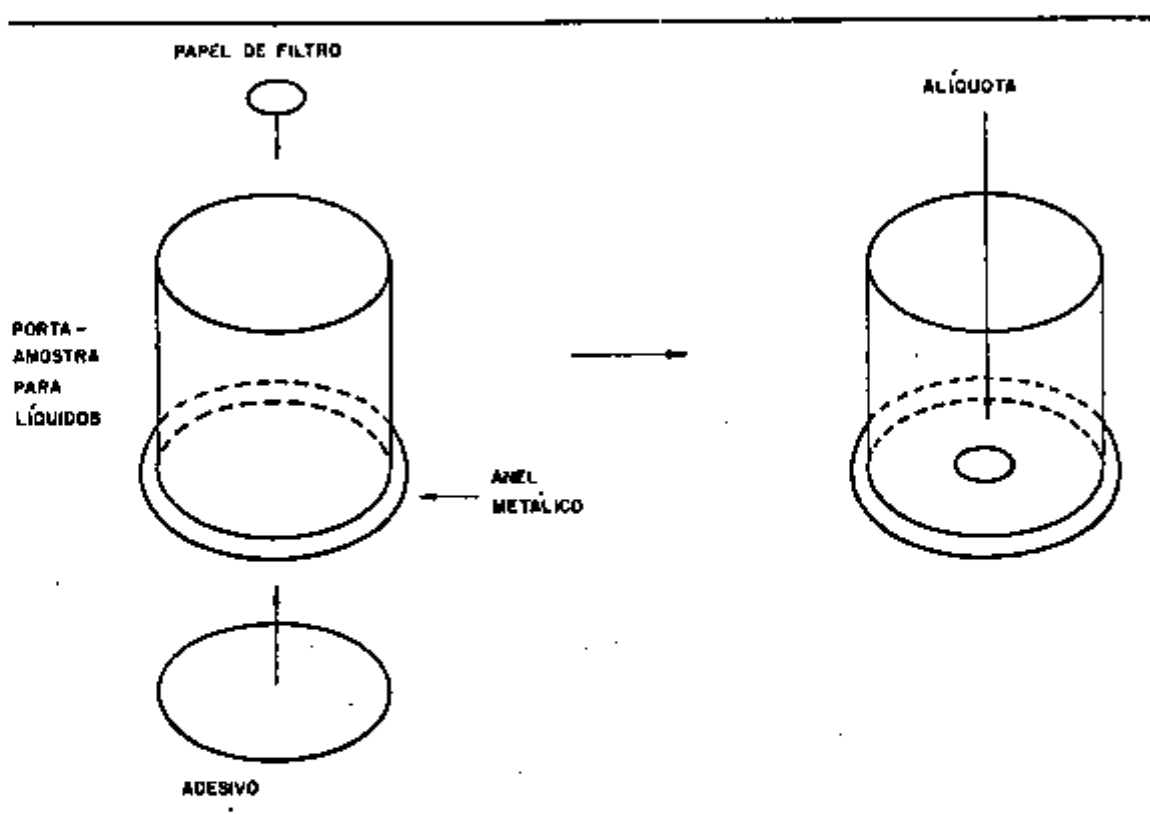


FIGURA 11 - ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE PAPEL DE FILTRO NO PORTA - AMOSTRA

No presente trabalho fez-se a correção da radiação de fundo para o cálculo da relação de intensidades líquida (intensidade da linha analítica/intensidade da linha do padrão interno), baseando-se na medida do ângulo 2θ adjacente e pela constante de proporcionalidade (k) existente entre a radiação de fundo da linha analítica e a radiação de fundo do ângulo 2θ adjacente^{4, 15}.

$$Bg_{pico} = k \cdot Bg_{adj}$$

onde

k = constante de proporcionalidade determinada pela medida da radiação de fundo dos dois ângulos 2θ (Bg_{pico} e Bg_{adj}) da prova em branco.

A prova em branco consistiu de uma solução de padrão interno diluída com uma solução de ácido nítrico 1 M ou solução orgânica de TBP 42,5%/n-dodecano (v/v) dependendo do tipo de análise de tório, se aquosa ou orgânica, respectivamente.

Bg_{pico} = radiação de fundo na linha analítica

Bg_{adj} = radiação de fundo no ângulo 2θ adjacente

O ângulo 2θ adjacente escolhido foi o ângulo de $24,07^\circ$, correspondendo à linha $L\gamma_1$ ($n=1$) do chumbo.

A relação de intensidades líquida EL/PI de cada amostra foi determinada da seguinte maneira:

$$\left(\frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{líq} = \left(\frac{I_{EL}}{I_{PI}} \right)_{medida} - k \cdot \left(\frac{I_{adj}}{I_{PI}} \right)$$

$$k = \frac{I_{oEL}}{I_{oadj}}$$

onde

- I_{EL} = intensidade da linha analítica da amostra
- I_{PI} = intensidade da linha do padrão interno da amostra
- I_{adj} = intensidade da radiação no ângulo 2θ adjacente da amostra
- I_{oEL} = intensidade da linha analítica da prova em branco
- I_{oadj} = intensidade da radiação no ângulo 2θ adjacente da prova em branco

C A P Í T U L O I V

DADOS EXPERIMENTAIS

Conforme mencionado, o trabalho experimental consiste no desenvolvimento de um método de análise de tório por espectrometria de fluorescência de raios-x em soluções aquosas e orgânicas e sua aplicação às soluções de tório irradiado.

Para tanto, estabeleceu-se o método de preparação de amostra em papel de filtro e o uso de um padrão interno. Selecionado o tipo de papel de filtro e definido o padrão interno, passou-se ao desenvolvimento de experimentos a fim de se obter as melhores condições de análise. A precisão, a exatidão e a eficiência do método bem como a curva de calibração foram avaliados segundo os conceitos estatísticos definidos no Apêndice I. Em todos os experimentos seguiu-se o procedimento descrito na secção III.6.

IV.1 - Geometria do papel de filtro e determinação do volume da amostra

Os experimentos tiveram como objetivo a definição da forma e tamanho do papel de filtro em função da abertura do por

ta-amostra (23 mm de diâmetro) a fim de se obter intensidade máxima na linha medida.

Nesses experimentos, fixou-se a forma circular do papel e variou-se o seu diâmetro de 10 a 30 mm. Em seguida, variou-se o volume de amostra depositada em cada um desses papéis, de 5 a 75 μL . Todos os ensaios desenvolveram-se, usando-se uma solução de nitrato de tório 100 gTh/L e uma solução de nitrato de estrôncio 20 gSr/L como padrão interno. As amostras foram preparadas segundo o procedimento descrito na secção III.6, e fazendo-se diluição 1:1 v/v entre a solução de tório e a de padrão interno. Foram utilizados 250 μL de cada solução.

A Figura 12 mostra a influência do diâmetro do papel e do volume da alíquota depositada na intensidade da linha analítica $\text{Th}\alpha_1$. Observa-se que até o volume de 20 μL , a intensidade da linha $\text{Th}\alpha_1$ é independente do diâmetro do suporte, mantendo uma linearidade entre a intensidade e o volume depositado. Para alíquotas superiores a 20 μL , somente o papel de 20 mm de diâmetro suporta um volume de até 50 μL , mantendo a mesma relação linear. Os papéis de diâmetros inferiores apresentam uma saturação diminuindo a precisão das medidas. Por outro lado, nos suportes com diâmetros superiores a 20 mm, as alíquotas se distribuem ocupando uma área maior àquela considerada área útil de irradiação definida pela abertura do porta-amostra, diminuindo também a intensidade da linha analítica. A Tabela 2 mostra os aspectos físicos do papel quanto a distribuição das alíquotas.

Definiram-se dessa forma, para o prosseguimento deste trabalho, o diâmetro de 20 mm e alíquotas de 20 μL e 50 μL dependendo do intervalo de concentração de tório.

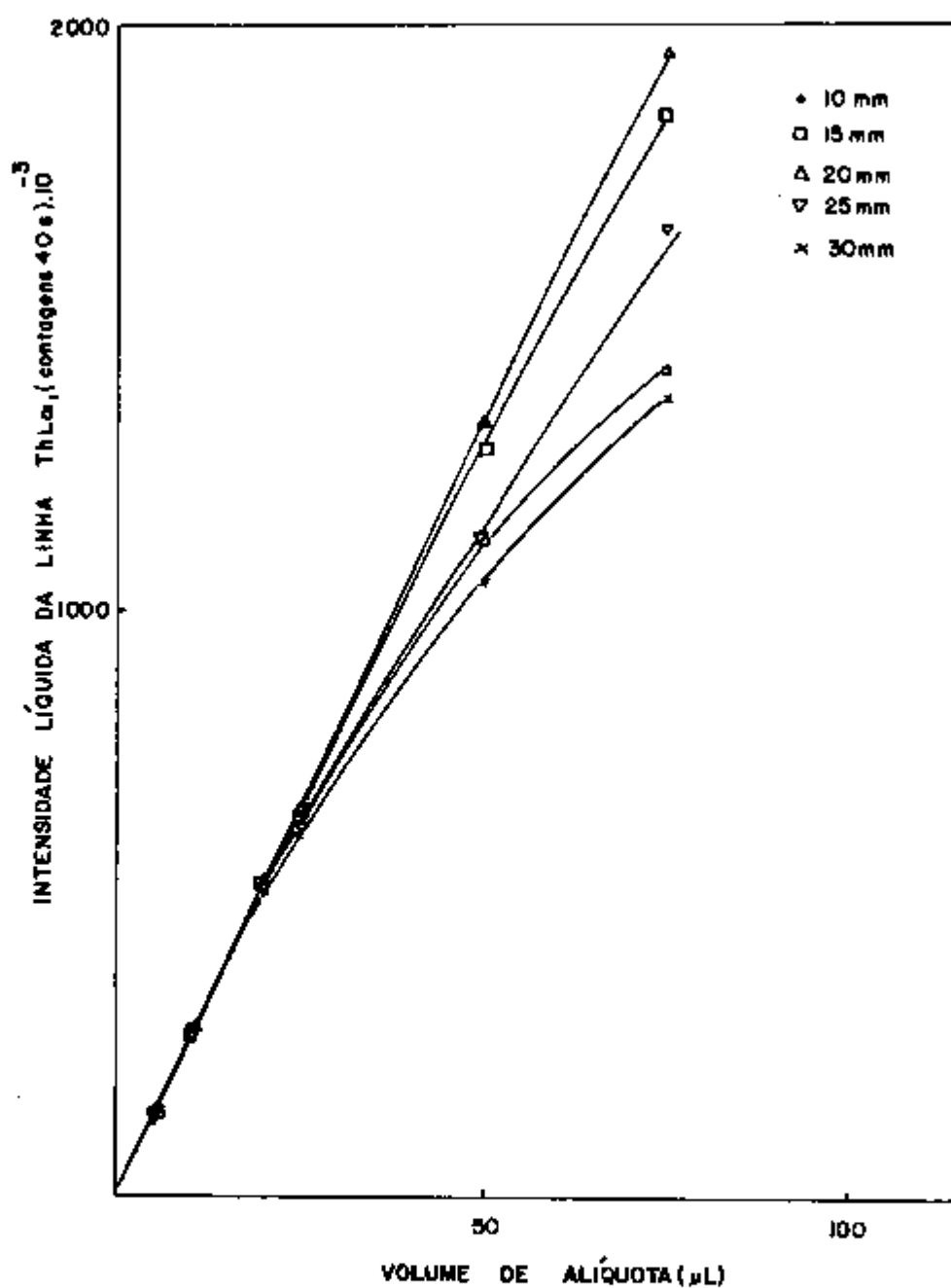


FIGURA 12- ESTUDO DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA LINHA $ThLa_1$ ($n=1$) COM O DIÂMETRO DO PAPEL DE FILTRO E COM O VOLUME DE ALÍQUOTA DEPOSITADA.

TABELA 2 - Características do papel de filtro com a variação do volume de alíquota depositada.

diâmetro (mm)	vol. de alíq. (µl)	característica da amostra	
		distribuição da alíquota	área ocupada pela alíquota no papel (diâ- metro-mm)
10	5	uniforme	8 - 10
	10	unif.-início de satur.	10
	20-75	saturação total	10
15	5	uniforme	8 - 10
	10	uniforme	15
	20-75	saturação total	15
18	5	uniforme	8 - 10
	10	uniforme	16
	20	uniforme	18
	25	unif.-início de satur.	18
	50	saturação total	18
20	5	uniforme	8 - 10
	10	uniforme	16
	20	uniforme	20
	25	unif.-início de satur.	20
	50	saturação	20
	75	saturação total	20
25	5	uniforme	8 - 10
	10	uniforme	16
	20	uniforme	20 - 24
	25	uniforme	25
	50	saturação	25
	75	saturação total	25
30	5	uniforme	8 - 10
	10	uniforme	16
	20	uniforme	20 - 24
	25	uniforme	> 24
	50	uniforme	> 26
	75	uniforme	30

IV.2 - Influência da rotação da amostra

A excitação homogênea da amostra é um fator importante em análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-x.

Visto que, o papel de filtro não apresenta superfície lisa e a intensidade da radiação primária não é uniforme em toda área irradiada, estudou-se a influência da rotação da amostra na medida da intensidade da linha analítica.

Realizaram-se os estudos, preparando-se cinco soluções de nitrato de tório com concentrações variadas (12-120 gTh/L) e usando como padrão interno, uma solução de nitrato de estrôncio 20 gSr/L. Fez-se a diluição com 250 μ L de cada solução (relação de diluição 1:1 v/v) e depositou-se 20 μ L da mistura em papel de filtro de 20 mm de diâmetro.

Efetuaram-se as medidas das linhas $\text{ThL}\alpha_1$, $\text{SrK}\alpha$ e $\text{PbL}\gamma_1$ com rotação (10 rpm) e sem rotação da amostra.

Pelos dados da Tabela 3 verifica-se que as medidas feitas com rotação da amostra são mais precisas dada a excitação mais homogênea da mesma. Observa-se, ainda, que a precisão é maior quando se considera a relação de intensidades, mostrando a vantagem do uso de padrão interno.

Portanto, os estudos dos demais parâmetros para a determinação das condições para análise de tório foram feitos com rotação da amostra.

TABELA 3 - Estudo de influência da rotação da amostra na precisão das medidas

Th g/l	desvio padrão σ %			
	sem rotação		com rotação	
	I_{ThLa_1}	$(I_{ThLa_1}/I_{SrK\alpha})_{liq}$	I_{ThLa_1}	$(I_{ThLa_1}/I_{SrK\alpha})_{liq}$
12	1,72	1,12	0,99	0,70
55	1,54	0,75	0,89	0,55
75	2,07	1,09	1,46	0,51
100	2,99	0,98	1,43	0,50
120	1,45	1,01	1,07	0,66

IV.3 - Estudo da concentração do padrão interno

IV.3.1 - Influência da concentração do padrão interno nas linhas $ThLa_1$ e $PbLy_1$

As linhas $SrK\alpha$ e $YK\alpha$ não interferem na linha analítica do tório, conforme ilustrado na Figura 8. Entretanto, dependendo da concentração do padrão interno pode ocorrer efeito matriz de absorção-intensificação na linha analítica.

Para esses estudos, prepararam-se as soluções de nitrato de tório de 8,7 - 11,5 - 22,8 - 42,5 gTh/L, variando-se as concentrações das soluções de estrôncio (0-100 gSr/L) e de ítrio (0-63 gY/L).

Utilizou-se a mesma relação de diluição do experimento anterior.

Pelos dados da Tabela 4 verifica-se que tanto o estrôncio quanto o ítrio, até a concentração estudada não influem na linha do tório. Por outro lado, para concentrações elevadas de ítrio observa-se uma ligeira influência na linha do $PbLY_1$. Esse fato deve-se à proximidade das linhas $YK\alpha$ e $PbLY_1$.

TABELA 4 - Influência de concentração de padrão interno na linha $ThL\alpha_1$ e na linha $PbLY_1$.

Th g/l	padrão interno (PI)	[PI]/[Th]	$I_{ThL\alpha_1}$ I _{iq} (ctg/s.10 ⁻³)	I_{PbLY_1} (ctg/s.10 ⁻³)
8,7	Sr	0	1,37	2,48
		1,15	1,37	2,50
		5,75	1,36	2,52
		11,49	1,36	2,52
22,8	Sr	0	3,65	2,48
		0,44	3,62	2,50
		2,19	3,65	2,52
		4,39	3,50	2,58
42,5	Sr	0	6,60	2,55
		0,24	6,68	2,52
		1,18	6,55	2,55
		2,35	6,62	2,55
11,5	Y	0	1,81	2,40
		0,17	1,86	2,45
		0,34	1,86	2,48
		0,69	1,81	2,55
		1,37	1,84	2,65
		2,74	1,88	3,05
		5,48	1,83	3,58

IV.3.2 - Escolha da concentração do padrão interno

As considerações estatísticas elementares demonstram que se obtém maior precisão de medida quando a relação de intensidades é igual a 1²⁰. Além disso, quando a concentração do padrão interno difere muito da concentração do elemento-análise para mais ou para menos, pode modificar a matriz introduzindo erros nos resultados.

Portanto, para análise de tório (com relação de diluição 1:1 v/v) no intervalo de 0,1-300 gTh/L que, normalmente, corresponde às concentrações de Th das soluções aquosas de nitrato de tório do Processo Thorex, escolheu-se a solução de nitrato de estrôncio com concentração de 25 gSr/L. Esta concentração de Sr, proporcionou uma relação I_{Th}/I_{Sr} igual a um, mais ou menos na metade do intervalo considerado. Para soluções orgânicas escolheu-se a concentração de ítrio de 11,1 g/L. O intervalo de concentração de tório analisado foi de 1-63,0 g/L.

IV.4 - Análise de tório

Com os parâmetros já definidos, procurou-se estabelecer os intervalos de análise de tório em soluções aquosas e orgânicas, bem como determinar a precisão e a sensibilidade do método.

IV.4.1 - Análise de tório em solução aquosa de nitrato de tório

Fixando-se os parâmetros: diâmetro do papel de fil-

tro em 20 mm, diluição da amostra com solução de padrão interno (solução de nitrato de estrôncio, 25 gSr/L) de 1:1 v/v, volume da alíquota de 20 μ L e medidas com rotação da amostra, realizaram-se experimentos a fim de determinar a precisão de medida, a sensibilidade e verificar a linearidade entre a relação de intensidades e a concentração de tório. Realizaram-se os estudos no intervalo de 1 a 300 gTh/L.

A curva da Figura 13 mostra que, no intervalo de 10-200 gTh/L, as análises são realizadas com a precisão da ordem de 1%. Ao contrário, para concentrações inferiores a 10 gTh/L, a precisão diminui exponencialmente com a concentração, chegando-se a 10% nas medidas realizadas com soluções de 1 gTh/L.

Já, pela curva da Figura 14 observa-se que há uma relação linear entre a relação de intensidades líquida (I_{Th} / I_{Sr}) com a concentração de tório, até 200 gTh/L. A partir dessa concentração, nota-se um ligeiro declínio da relação de intensidades com o aumento da concentração de tório, dado ao efeito de absorção e saturação do detector.

Portanto, estabeleceu-se o limite superior de análise em 200 gTh/L, isto é, uma alíquota contendo no máximo 2 mg de tório.

A sensibilidade encontrada, expressa em intensidade por micrograma de tório, foi de 16 contagens/s. μ gTh.

O limite de detecção foi de 1,2 μ g de tório, determinado segundo a expressão matemática de BIRKS⁶.

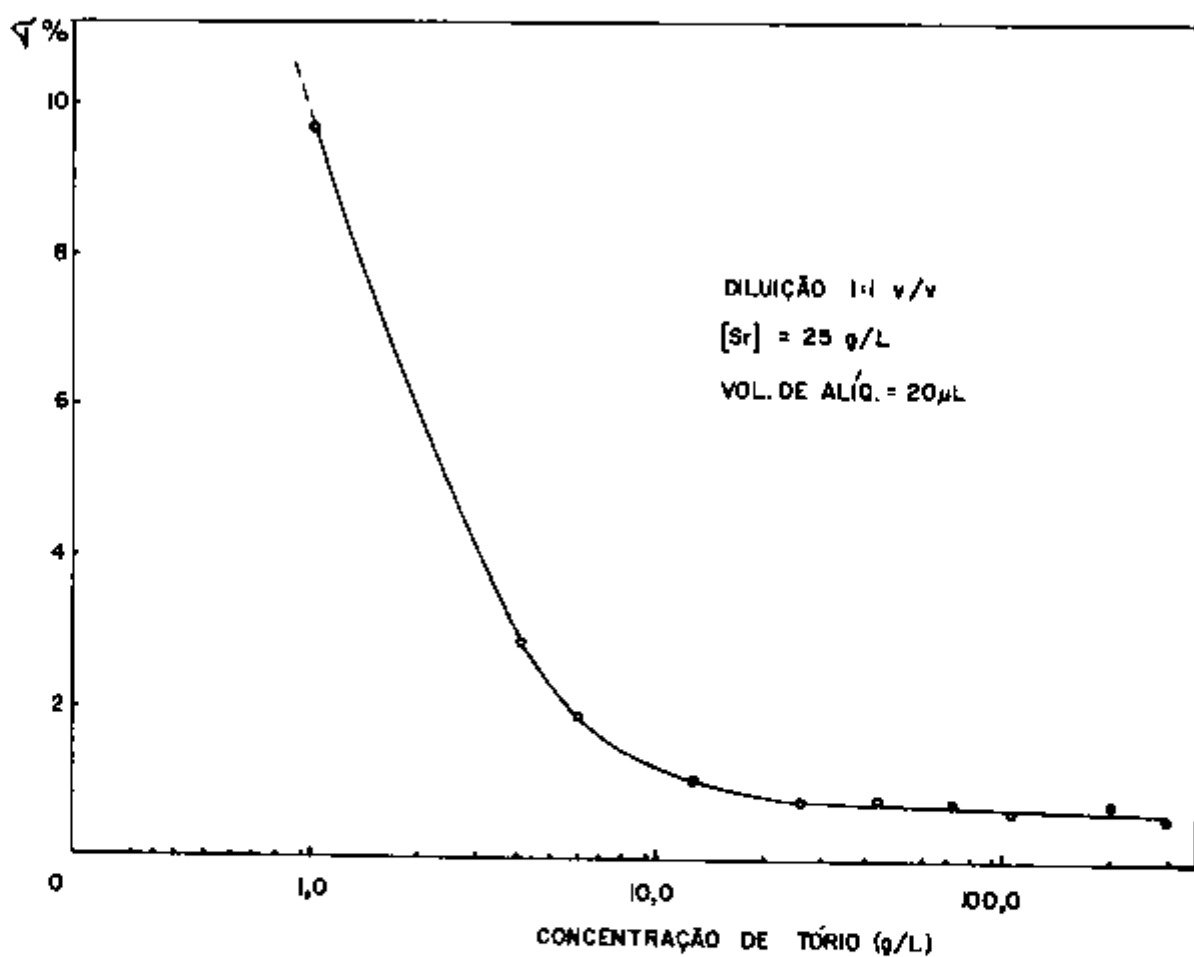


FIGURA 13 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITRATO DE TÓRIO

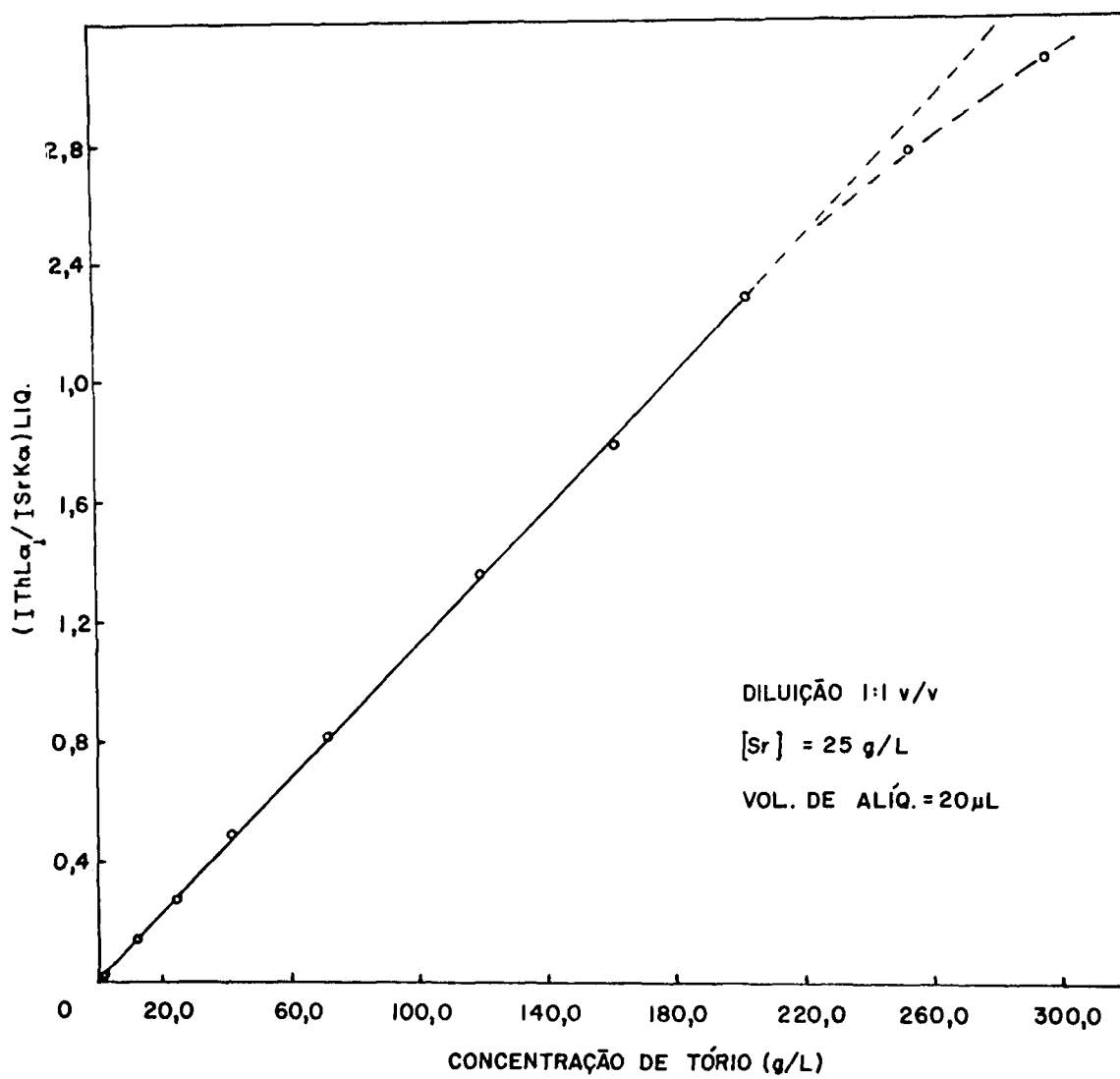


FIGURA 14 — VERIFICAÇÃO DO NÍVEL DE PROPORCIONALIDADE ENTRE A RELAÇÃO DE INTENSIDADES (ITH/ISr) E A CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO.

$$\text{Limite de detecção} = 3 \sqrt{Bg/S}$$

onde Bg é a radiação de fundo e S é a sensibilidade. O tempo de contagem considerado foi de 40 segundos.

IV.4.1.1 - Análise de tório em soluções de concentrações inferiores a 10 gTh/L

Com o objetivo de aumentar a precisão das medidas nas soluções com concentrações inferiores a 10 gTh/L, realizaram-se experimentos modificando-se a relação de diluição entre a solução de tório e a de padrão interno. Para cada diluição, usou-se uma concentração adequada de padrão interno de tal forma a se obter valores das relações de intensidades que não se afastam muito da unidade.

Assim, estudaram-se as seguintes diluições:

- 1:1 e 2:1, usando uma solução de nitrato de estrôncio 0,45 gSr/L, e
- 4:1, com solução de 2,5 gSr/L

Realizaram-se os estudos no intervalo de concentração de 0,1 gTh/L a 10 gTh/L. Nesses experimentos, fixou-se o volume de alíquota em 50 μ L, conforme os estudos de reprodutibilidade feitos com volumes de 20 e 50 μ L no intervalo mencionado (Figura 15). As amostras foram preparadas e medidas, segundo o mesmo procedimento.

Pelas curvas da Figura 16 observa-se que com a relação de diluição de 4:1 obtêm-se medidas com maior precisão no

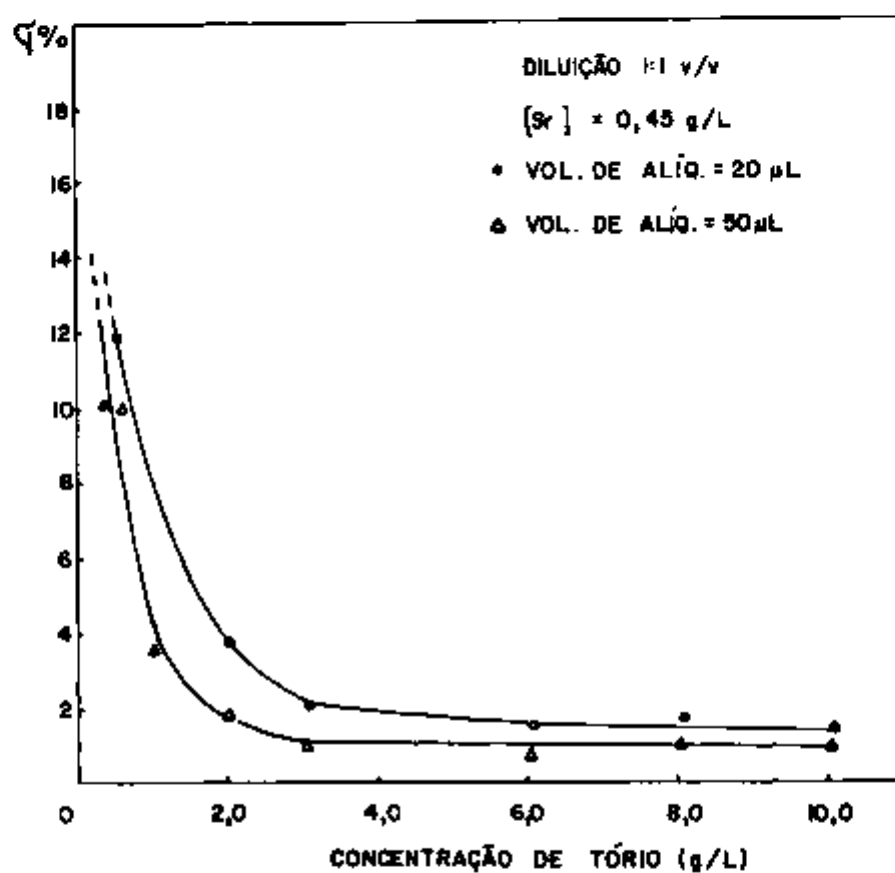


FIGURA 15 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO COM ALÍQUOTAS DE 20 E 50 μL .

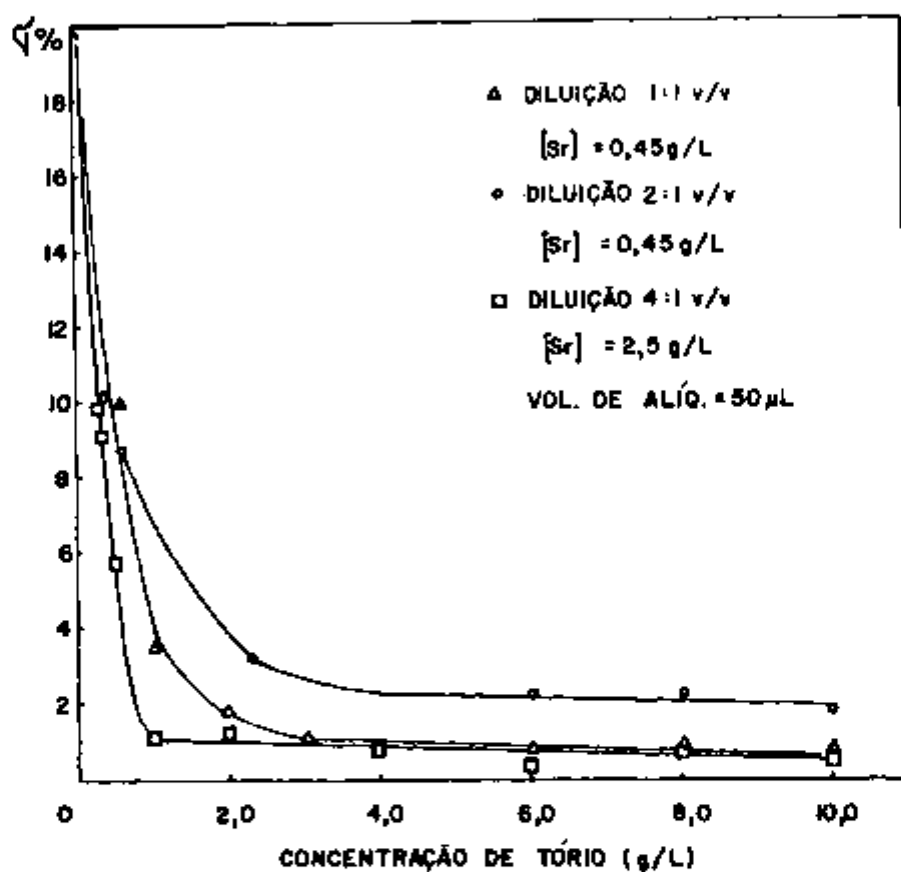


FIGURA 16- ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE EM RELAÇÃO AO FATOR DE DILUIÇÃO (v_{th}/v_{sr}) PARA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO NO INTERVALO DE 0,1 A 10,0 g/L -FASE AQUOSA.

intervalo de concentração estudado.

Nessas condições, verifica-se que até a concentração de 1 gTh/L, conseguem-se medidas com precisão de 1%. Já para concentrações inferiores, as análises são menos reprodutíveis, atingindo uma precisão de 10% nas medidas realizadas para a concentração de 0,25 gTh/L. Para concentrações inferiores a esta, os desvios são maiores.

Considerou-se, dessa forma, o limite inferior de análise de 0,25 gTh/L, correspondente a 10 µg de tório na amostra.

IV.4.1.2 - Curvas de calibração

Uma vez fixadas as melhores condições para a determinação de tório, os limites superior e inferior de análise e verificada a precisão de medidas nos diversos intervalos de concentração de tório, traçaram-se as curvas de calibração (relação de intensidades líquida, I_{Th}/I_{Sr} , em função da concentração de tório).

Na figura 17 vê-se a curva de calibração no intervalo de 1 a 200 gTh/L, enquanto que na Figura 18 tem-se a reta para o intervalo de 0,25 a 10 gTh/L.

IV.4.2 - Análise de tório em fase orgânica constituída por TBP/n-dodecano

Considerando-se os parâmetros definidos para a determinação de tório em fase aquosa, prosseguiram-se os estudos na

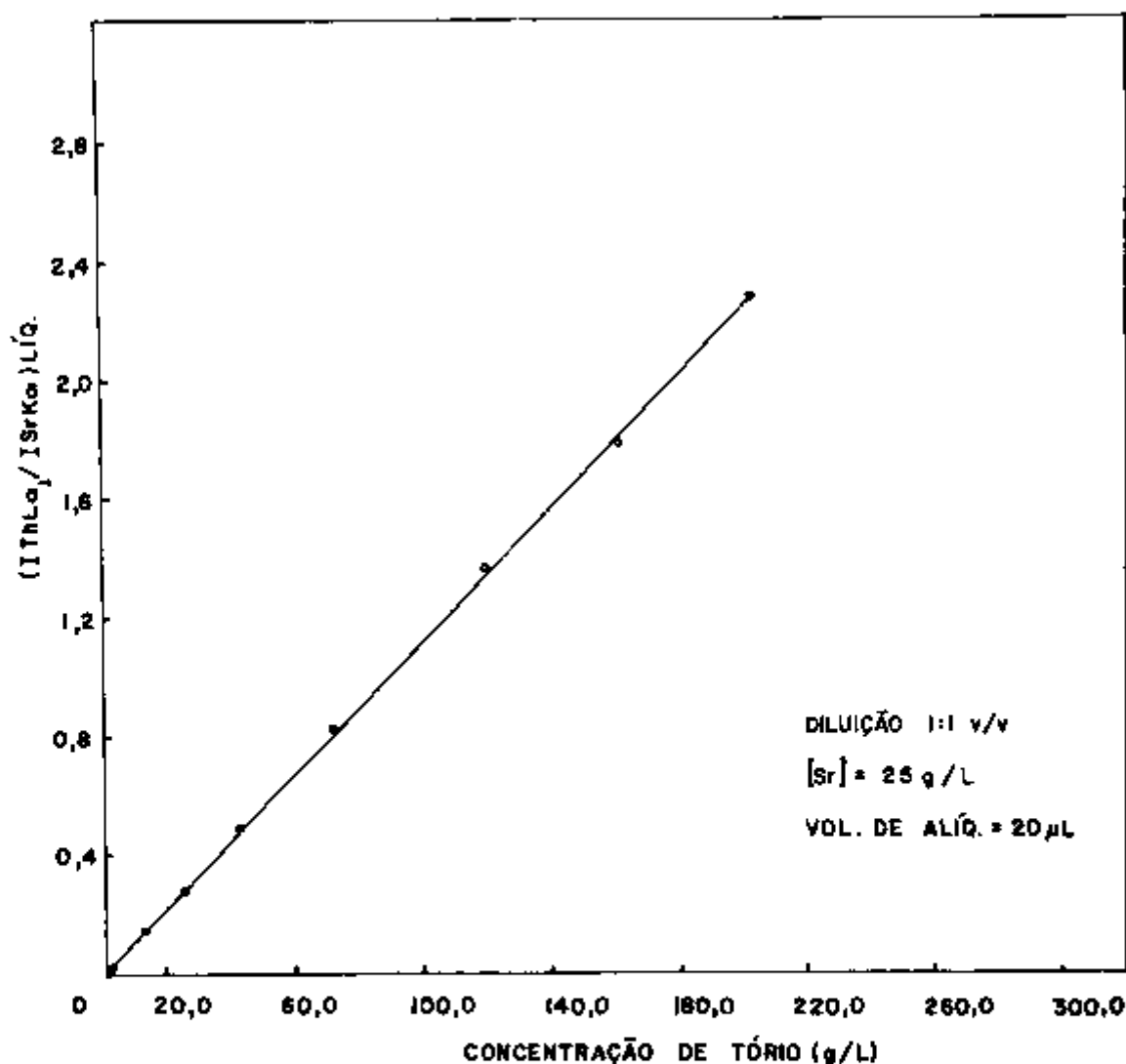


FIGURA 17 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS NO INTERVALO DE 1 A 200 g/L.

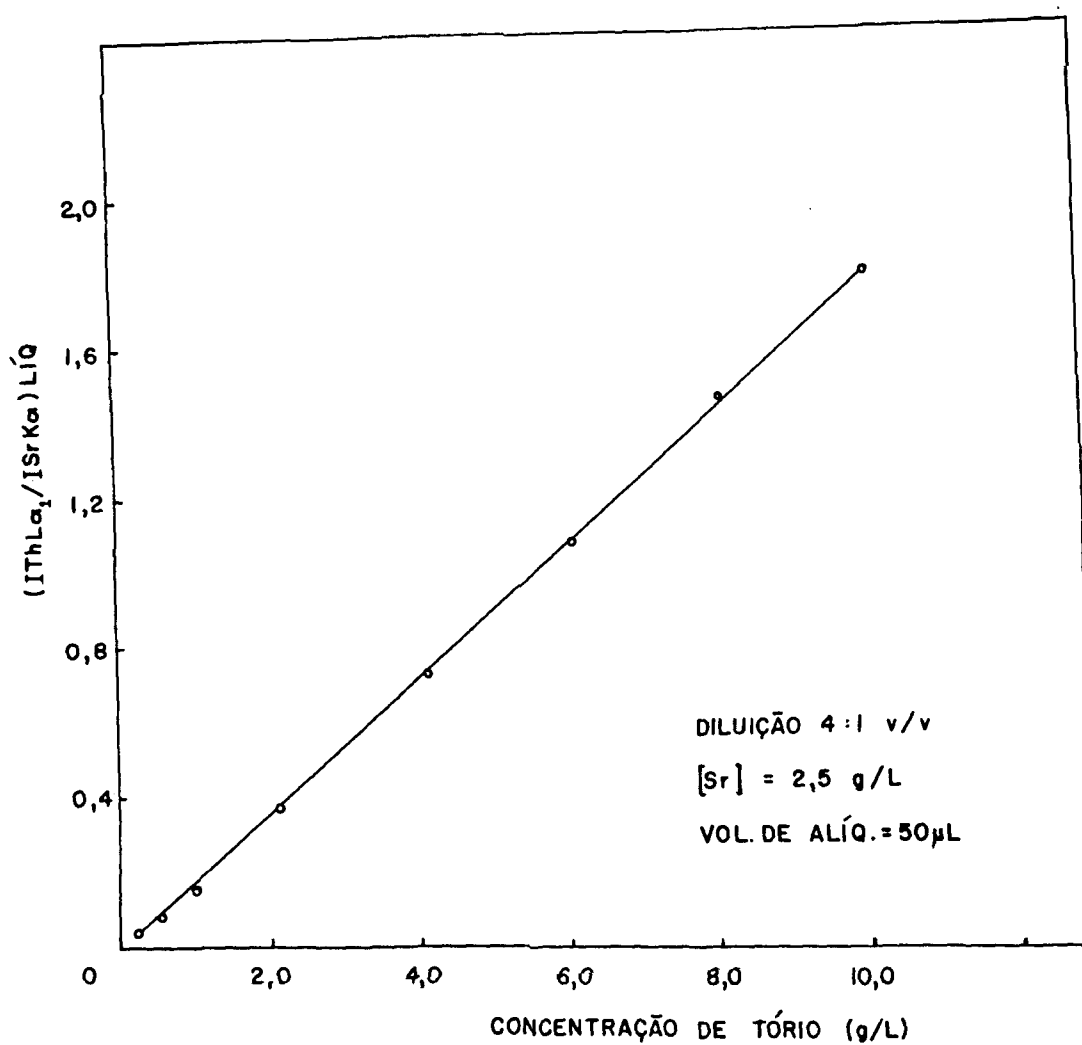


FIGURA 18 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS NO INTERVALO DE 0,25 A 10,0 g/L.

fase orgânica constituída por TBP/n-dodecano. Nesses experimentos usou-se ítrio como padrão interno.

Realizaram-se estudos, inicialmente, no intervalo de concentração de 1 a 60 gTh/L, fixando-se o volume de alíquota em 20 μ L, relação de diluição 1:1 v/v e a concentração do padrão interno em 11,1 gY/L.

Pela curva da Figura 19 observa-se que até a concentração de 10 gTh/L obtêm-se medidas com precisão de 1,5-2%, diminuindo para concentrações menores.

A sensibilidade do método encontrada para fase orgânica foi de 15 contagens/s. μ gTh e o limite de detecção de 1,4 μ g de tório para um tempo de contagem de 40 s.

Como para o caso das soluções aquosas, em soluções de concentrações menores que 10 gTh/L, efetuaram-se medidas fixando-se o volume da alíquota em 50 μ L e relação de diluição 4:1 v/v. Utilizou-se solução de padrão interno de 4,2 gY/L.

Assim, observa-se pela curva da Figura 20, que até a concentração de 2 gTh/L obtêm-se medidas com precisão de 1,5-2%. Para concentrações inferiores, a precisão diminui, atingindo uma precisão de 11% para a concentração de 0,25 gTh/L correspondente a 10 μ g de Th na amostra.

IV.4.2.1 - Curvas de calibração

Com as condições definidas, traçaram-se duas curvas de calibração para determinação de tório na fase orgânica, nos

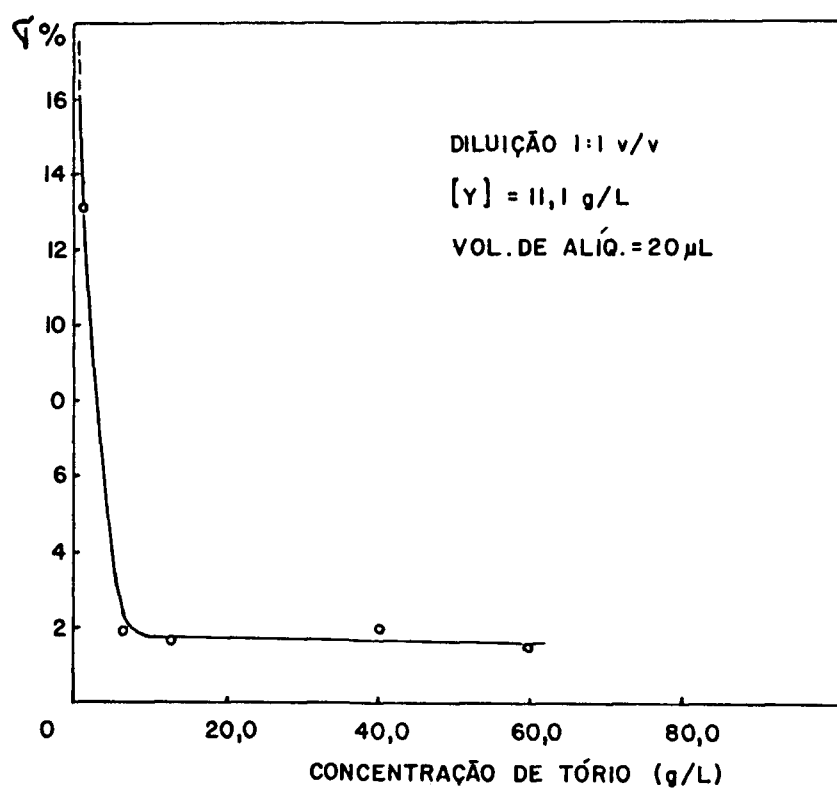


FIGURA 19 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 1,0 A 60,0g/L.

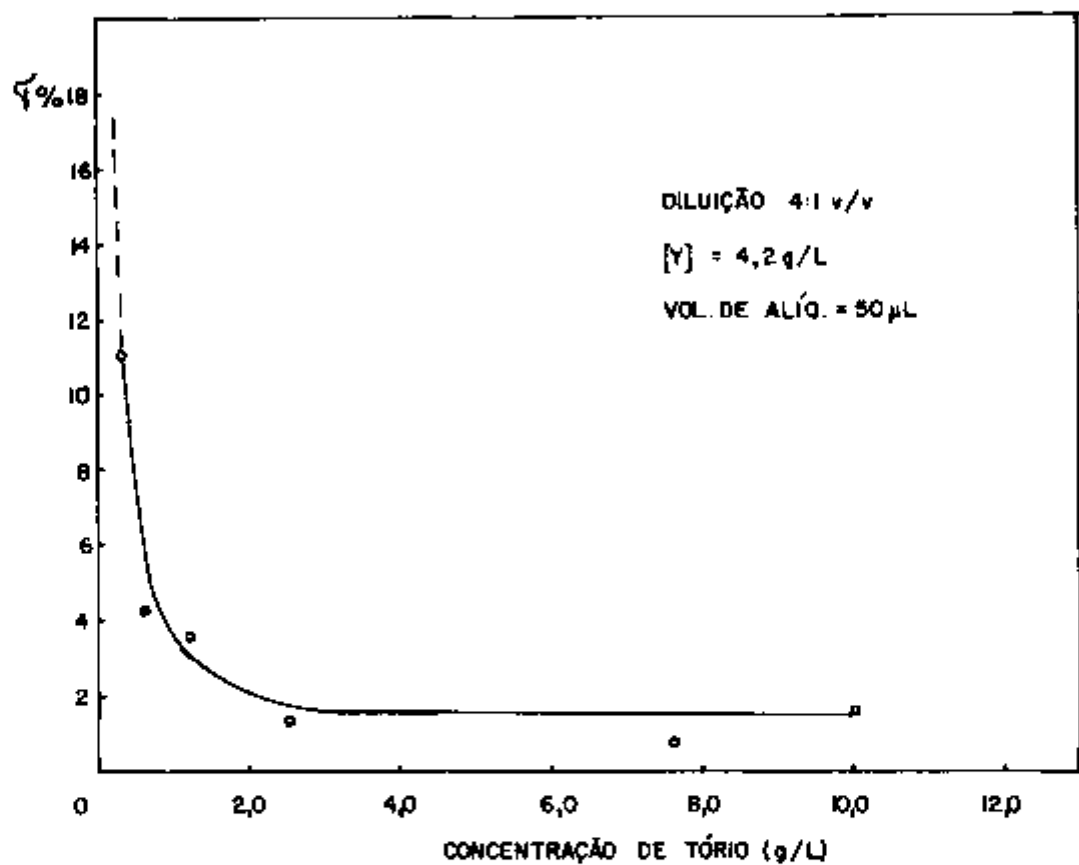


FIGURA 20 - ESTUDO DA REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 0,25 A 10,0 g/L

intervalos de concentração de 1 a 60 gTh/L (Figura 21) e 0,25 a 10 gTh/L (Figura 22).

IV.5 - Estudo dos interferentes

Visto que, o presente trabalho visa a determinação de tório em soluções complexas provenientes do tratamento químico de tório irradiado, estudou-se a influência dos elementos, geralmente, presentes em soluções dessa natureza. Dentre esses elementos, estudaram-se a influência não só dos elementos que apresentam linhas próximas a da linha do tório, bem como os demais presentes em soluções do Processo Thorex, a fim de simular o máximo possível a composição química dessas soluções e, dessa forma, verificar o efeito matriz.

Nesses experimentos, prepararam-se soluções aquosas de nitrato de tório com diferentes concentrações de elementos estudados.

IV.5.1 - Influência do urânio na determinação de tório

O urânio é um elemento presente em quantidades apreciáveis nas soluções de combustíveis de tório. Ele entra na composição do combustível de tório ($\text{ThO}_2\text{-UO}_2$) para reatores HTGR, numa proporção inicial Th/U de, aproximadamente, 10:1 e, também, forma-se durante a irradiação por reação de captura neutônica de tório e subsequentes decaimentos beta.

O urânio apresenta a linha $\text{UL}\alpha_1$ ($n=1$), de $2\theta = 26,14^\circ$, próxima da linha analítica do tório. Para tais estudos, prepararam-se soluções de nitrato de tório contendo quantidades variâ-

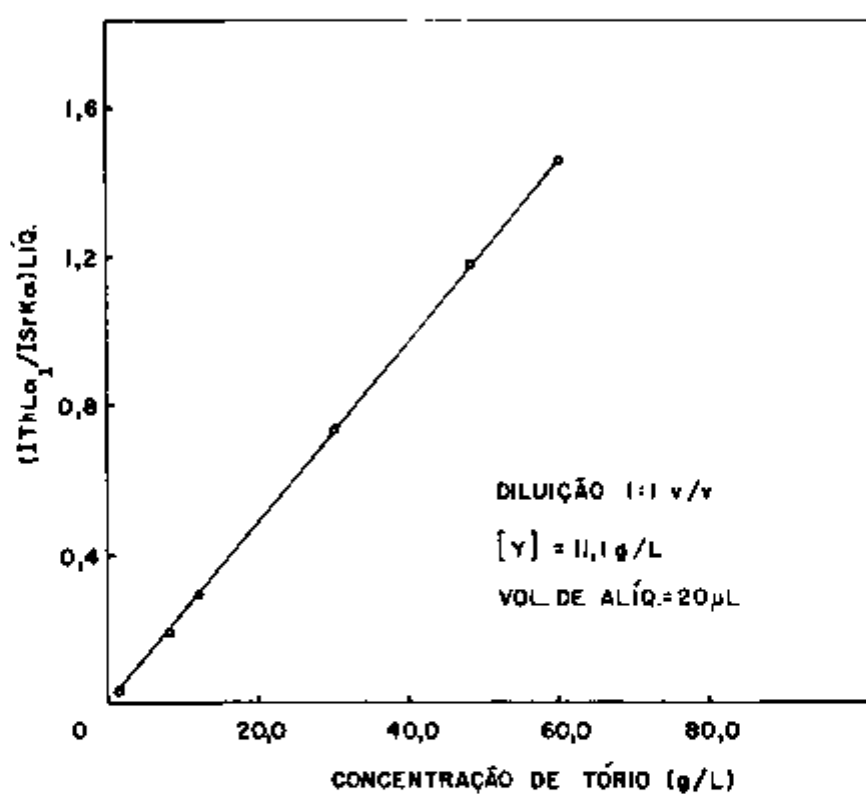


FIGURA 21 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 1,0 A 60,0 g/L.

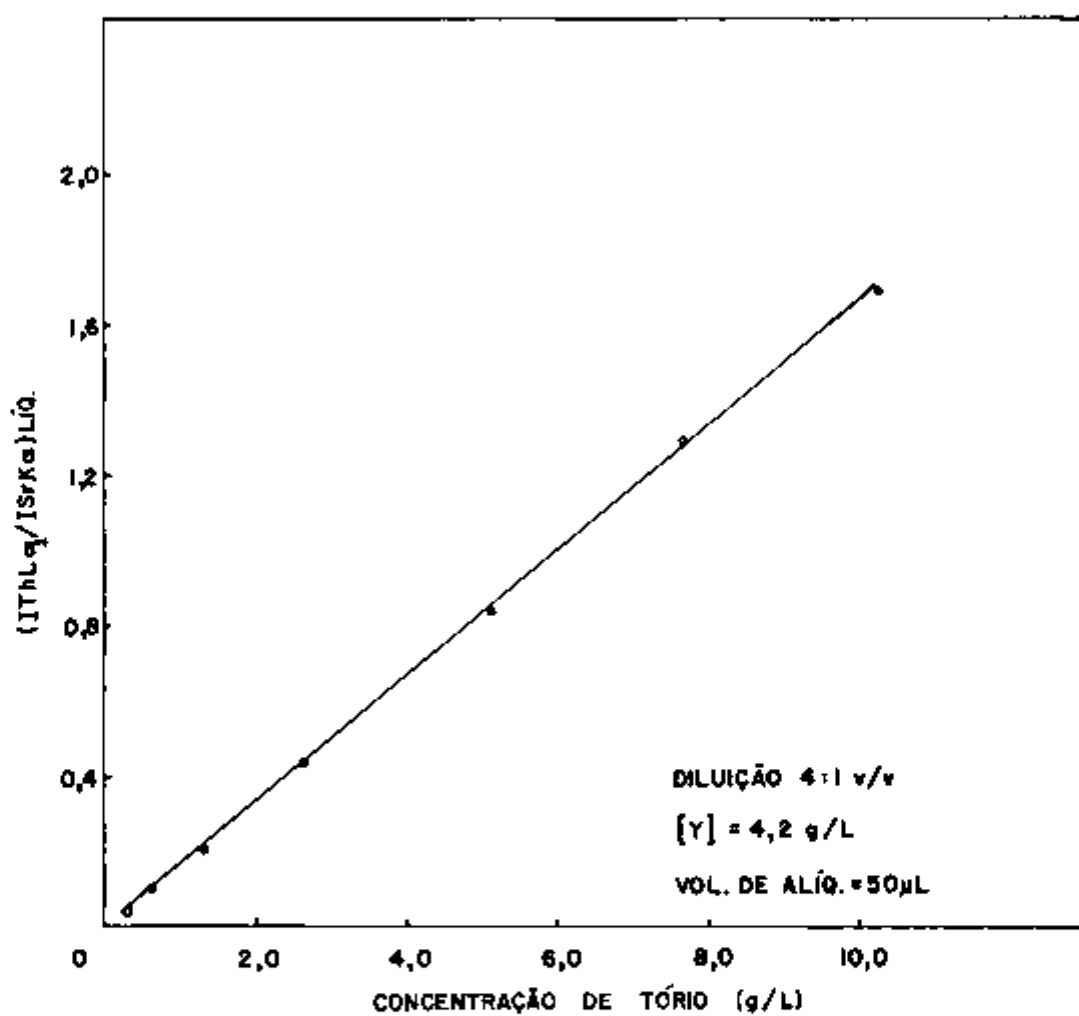


FIGURA 22 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE TÓRIO EM SOLUÇÕES ORGÂNICAS NO INTERVALO DE 0,25 A 10,0 g/L

veis em urânio. Verifica-se pelos dados da Tabela 5 que o urânio não interfere na determinação de tório, mesmo quando presente em quantidade correspondente ao dobro da de tório.

TABELA 5 - Influência do urânio na determinação de tório

Th g/L	[U]/[Th]	erro relativo ε (%)
28,41	0	-
28,30	0,44	+0,39
28,38	0,88	+0,11
28,45	1,76	-0,14
53,41	0	-
53,84	0,47	-0,81
53,33	0,94	+0,15
53,39	1,87	+0,04
90,02	0	-
90,77	0,55	-0,83
89,93	1,11	+0,10
89,08	2,22	+1,05

O erro relativo entre as medidas realizadas na presença e na ausência de urânio é da ordem de 1%, portanto, dentro da precisão do método.

IV.5.2 - Influência dos produtos de fissão

Dentre os produtos de fissão estudados, o Rb e o Ce são os únicos que apresentam linhas próximas da linha analítica do tório (Tabela 6). Por esta razão, estudaram-se, separadamente, a influência desses dois elementos na determinação de tório.

TABELA 6 - Valores dos ângulos 2θ das linhas $K\alpha$ do Rb e $K\beta_1$ do Ce [cristal analisador: LiF (100)]

Elemento	linha	$2\theta^\circ$
Th	$L\alpha_1 (n=1)$	27,46
Rb	$K\alpha (n=1)$	26,60
Ce	$K\beta_1 (n=3)$	27,24

A influência dos demais produtos de fissão foi estudada, preparando-se soluções sintéticas inativas contendo a mistura dos produtos de fissão representados por elementos das Terras Raras (TR), Ru e Zr.

Os estudos realizados (Tabelas 7 e 8) mostraram, igualmente, que esses elementos não interferem na determinação de tório, pelo menos, até a relação de concentração (elemento/tório) estudada. O erro relativo encontrado está dentro da precisão do método.

TABELA 7 - Estudo da interferência do Rb e do Ce na determinação de tório

interferente	Th g/L	[interferente]/[Th]	erro relativo ε(%)
Rb	28,02	0	-
	28,21	0,01	-0,68
	28,36	0,02	-1,21
	28,02	0,03	0
	28,37	0,05	-1,25
	6,71	0	-
	6,77	0,03	-0,89
	6,79	0,06	-1,19
	6,61	0,11	+1,49
	6,67	0,21	+0,60
Ce	5,66	0	-
	5,65	0,22	+0,18
	5,59	0,44	+1,24
	5,64	0,88	+0,35

TABELA 8 - Efeito dos elementos das Terras Raras, Ru e Zr na determinação de tório

Th g/L	[La,Pr,Nd,Gd,Eu,Ru,Zr]/[Th]	erro relativo ε(%)
102,75	0	-
102,49	0,001	+0,25
101,81	0,002	+0,91
101,78	0,004	+0,94
27,21	0	-
26,98	0,01	+0,84
27,20	0,02	+0,04

IV.5.3 - Influência dos reagentes do Processo Thorex e dos produtos de corrosão

O alumínio presente na forma de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 M) e o fluoreto na forma de HF (0,05 M) juntamente com o HNO_3 (13 M), são os constituintes do reagente Thorex usado na dissolução do combustível de tório.

O fósforo presente na forma de H_3PO_4 (0,01 M) é adicionado no processo para aumentar a descontaminação de certos produtos de fissão (Zr).

O ferro está presente em soluções de combustível de tório irradiado como principal produto de corrosão do ataque dos íons F- aos equipamentos.

Pelos dados das Tabelas 9, 10 e 11, observa-se que a presença desses elementos não causam variação na determinação de tório.

IV.5.4 - Verificação do efeito matriz

Como foi visto, o urânio, os produtos de fissão, os reagentes do Processo Thorex e o ferro, separadamente, não interferem na determinação de tório. Todavia, uma matriz contendo todos esses elementos, dada a soma dos coeficientes de absorção de massa dos elementos, pode provocar um efeito de absorção na linha $\text{ThL}\alpha_1$ e nas linhas dos padrões internos. Sendo assim, a fim de se verificar o efeito matriz, prepararam-se soluções de tório contendo todos esses elementos.

TABELA 9 - Efeito do Al na determinação de tório

Th g/L	[Al] / [Th]	erro relativo ε (%)
105,48	0	-
105,35	0,18	+0,12
105,88	0,36	-0,38
106,89	0,72	-1,34
27,21	0	-
27,50	1,39	-1,06
27,21	2,78	0

TABELA 10 - Efeito do F e P na determinação de tório

Th g/L	[F] / [Th]	[P] / [Th]	erro relativo ε (%)
102,76	0	0	-
102,85	0,006	0,002	-0,09
102,06	0,01	0,003	+0,68
103,04	0,02	0,01	-0,27
27,21	0	0	-
27,35	0,04	0,02	-0,51
27,33	0,08	0,03	-0,44

TABELA 11 - Efeito do Fe na determinação de tório

Th g/l	[Fe] / [Th]	erro relativo ϵ (%)
98,19	0	-
98,59	0,03	-0,41
98,76	0,06	-0,58
99,46	0,12	-1,29
49,20	0	-
49,10	0,06	+0,20
49,80	0,12	-1,22
49,56	0,25	-0,73

Pelos dados da Tabela 12, verifica-se que pelo método de preparação de amostra em camada delgada, não se observa efeito matriz. A Figura 23 ilustra o espectro da solução de nitrato de tório contendo os vários elementos.

TABELA 12 - Verificação do efeito matriz na determinação de tório

solução	Th g/L	[U] / [Th]	[PF] / [Th]	[Al] / [Th]	[F,P,Fe] / [Th]	erro rel. ϵ (%)
1	6,60	0	0	0	0	-
2	6,67	0,24	0,04	0,22	0,08	-1,06
3	6,52	0,49	0,06	0,45	0,15	+1,21

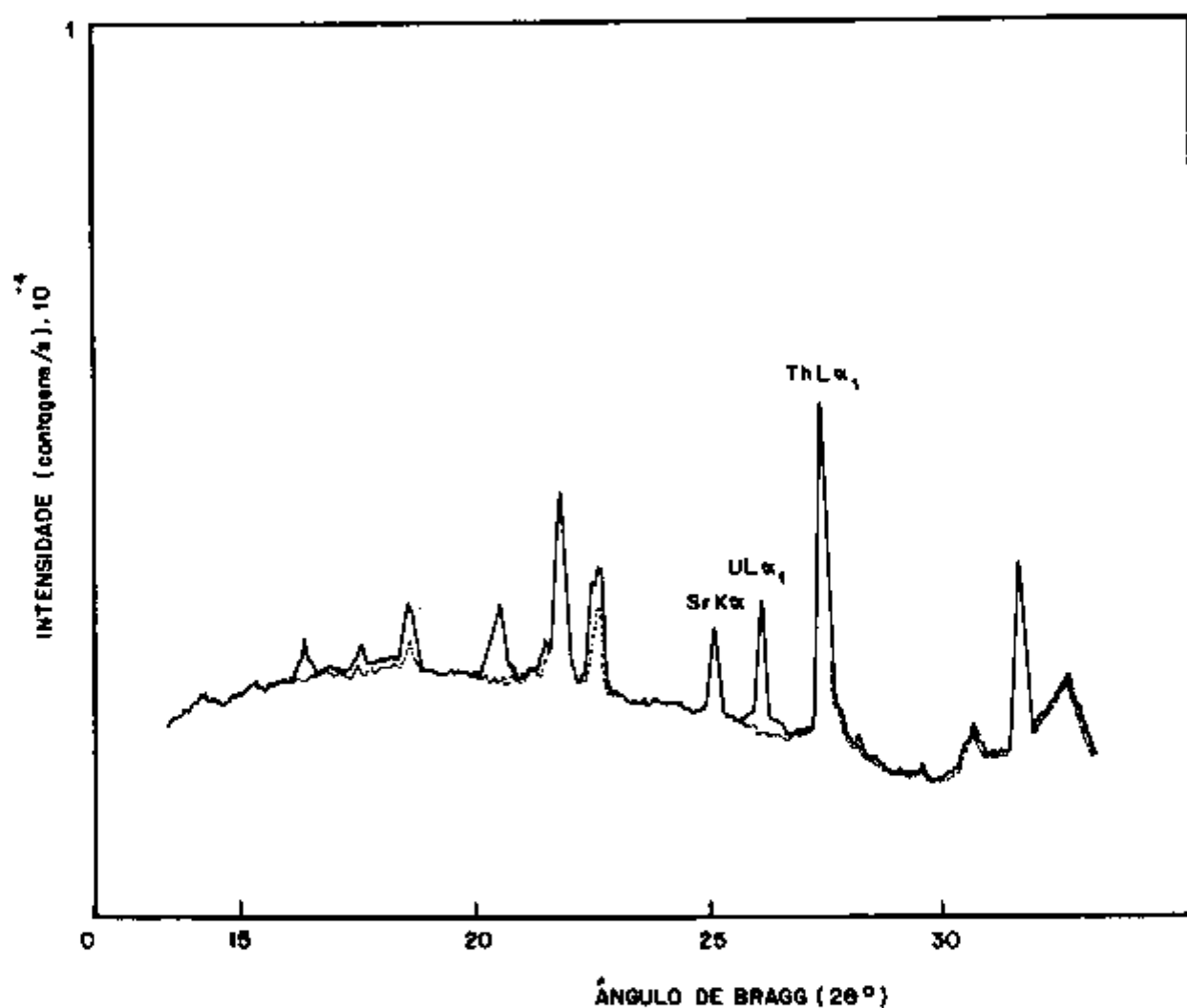


FIGURA 23-ESPECTROS DE RAIOS-X FLUORESCENTES DE UMA SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO E ESTRÔNCIO (LINHA PONTILHADA) E DE UMA SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO E DE ESTRÔNCIO CONTENDO U, TR, RU, ZR, AL, F, P E FE (LINHA CONTÍNUA).

[CRISTAL ANALISADOR: LiF (100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50 kV E 50 mA]

IV.6 - Exatidão e eficiência do método

Avaliaram-se a exatidão e a eficiência do método com parando-se os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos por titulação volumétrica com EDTA.

Realizaram-se as análises em diversas soluções de nitrato de tório, tanto aquosas quanto orgânicas. Os resultados encontram-se nas Tabelas 13 e 14, onde se observa um erro relativo da ordem de 3% para soluções aquosas e orgânicas de concentrações superiores a 1 gTh/L.

Pelos erros totais obtidos, conclui-se que a determinação de tório por fluorescência de raios-x pelo método de papel de filtro e utilizando um padrão interno é eficiente, podendo ser utilizado em análises de rotina.

IV. 7 - Aplicação do método à análise de tório em solução de tório irradiado

Para esse estudo, irradiou-se uma amostra de 1,05 g de oxicarbonato de tório (59,5% em Th) nuclearmente puro, durante 8,0 horas no reator I&EA-R1 a um fluxo de nêutrons de 2×10^{12} n/cm².s. Após um período de desativação de 22 horas, realizou-se a dissolução com 40 mL de reagente Thorex. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Realizou-se a análise de tório na solução resultante (Dose = 50 mR a distância de 20 cm). Na Figura 24 tem-se o espectro da solução de tório irradiado.

TABELA 13 - Estudo de exatidão e eficiência do método em soluções aquosas de nitrato de tório

Amostra nº	concentração de Th(g/L)		ϵ (%)	σ	ϵ_{total} (%)
	tit.volum. com EDTA	FRX			
1	0,25	0,23	+8,00	0,02	24,00
2	1,00	1,02	-2,00	0,01	4,00
3	10,52	10,61	-0,86	0,10	2,76
4	20,47	20,16	+1,51	0,01	1,61
5	36,93	36,90	+0,08	0,26	1,49
6	57,37	55,88	+2,60	0,01	2,63
7	98,45	97,27	+1,20	0,42	2,05
8	104,96	106,15	-1,13	0,13	1,38
9	112,27	112,19	+0,07	0,98	1,82
10	140,03	142,92	-2,06	0,90	3,35
11	340,34	334,70	+1,66	0,67	2,05
12	355,19	365,06	-2,78	0,77	3,21
13	358,57	363,63	-1,41	1,02	1,98

TABELA 14 - Estudos de exatidão e eficiência do método em soluções orgânicas de nitrato de tório

Amostra nº	concentração de Th(g/L)		E (%)	σ	E _{total} (%)
	tit.volum. com EDTA	FRX			
1	32,54	31,92	+1,90	0,48	4,86
2	35,68	36,32	-1,79	0,24	3,14
3	44,36	43,95	+0,92	0,72	4,17
4	44,36	43,66	+1,58	0,54	4,01
5	44,60	43,25	+3,03	0,33	4,51
6	48,33	49,31	-2,03	0,43	3,81

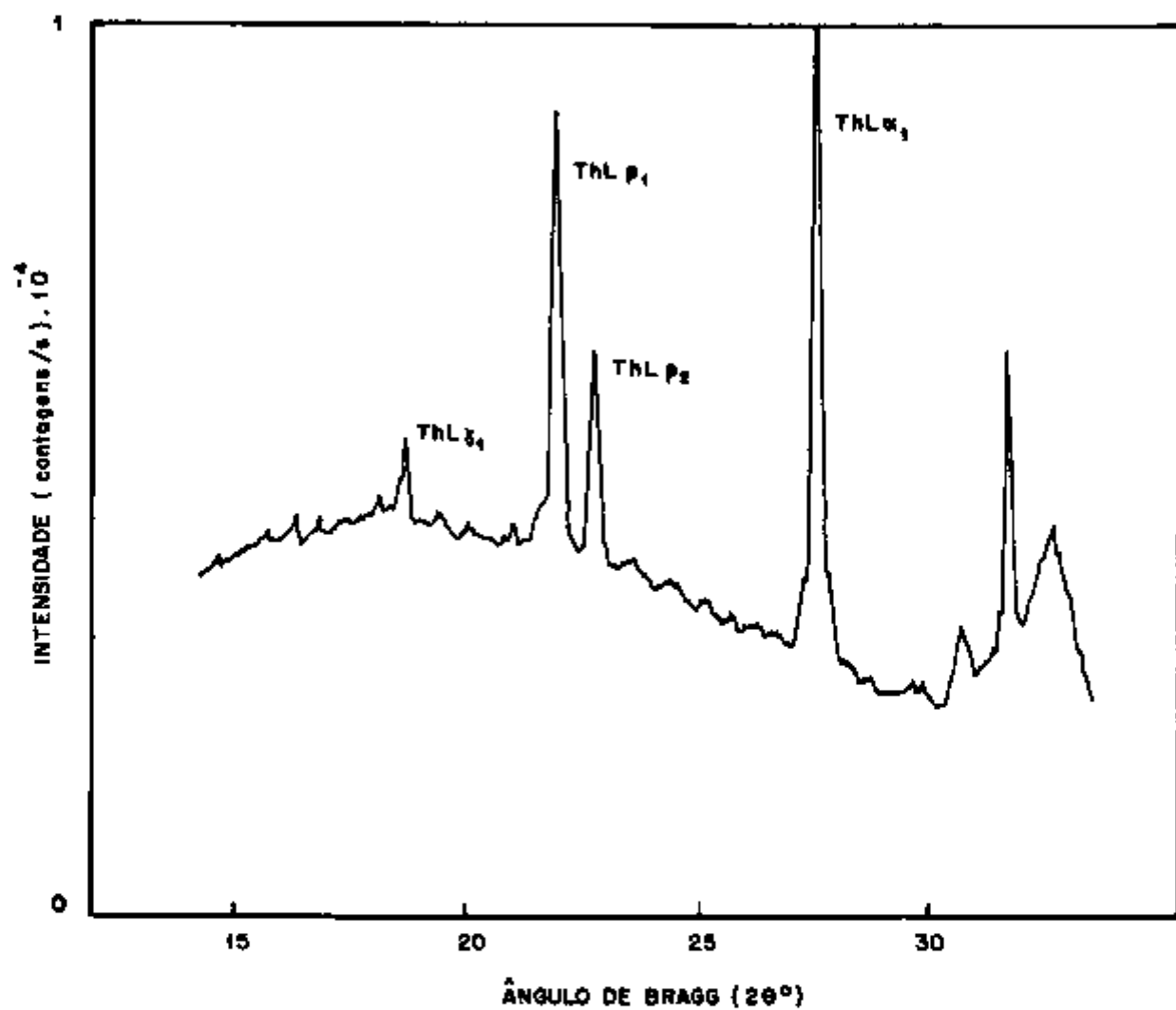


FIGURA 24-ESPECTRO DE RAIOS-X DE UMA AMOSTRA DE TÓRIO IRRADIADO.
 [CRISTAL ANALISADOR: LiF (100), TUBO DE TUNGSTÊNIO: 50KV E 50mA]

Com a finalidade de se verificar a influência da atividade na análise de tório, preparou-se uma solução dissolvendo-se a mesma quantidade de oxicarbonato de tório não irradiado, segundo o mesmo procedimento descrito para a amostra irradiada.

Na Tabela 15 tem-se os resultados das análises, onde pode-se observar um desvio da ordem de 1%.

TABELA 15 - Determinação de tório em oxicarbonato de tório irradiado e não irradiado

solução	Th (g/l)		e(%)
	não irradiado	irradiado	
1	6,26	6,21	+0,80
2	6,26	6,19	+1,12

C A P Í T U L O V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A espectrometria de fluorescência de raios-x é uma técnica, atualmente, com grandes perspectivas em análises de actínidos para o controle de processo em reprocessamento. Isto se deve não só a rapidez e simplicidade da técnica como também à possibilidade de adaptação do espectrômetro em caixa de luvas, permitindo a análise de nuclídeos emissores alfa como o plutônio. Além disso, permite análise de vários elementos sem separação química prévia, diminuindo os efluentes radioativos.

Um fator importante no desenvolvimento de método analítico para o controle de processo de tratamento de combustível irradiado é a técnica de preparação da amostra. As operações envolvidas devem ser realizadas por controle remoto e utilizando volumes mínimos a fim de facilitar o manuseio das amostras.

Considerando-se tais aspectos, para a análise por espectrometria de fluorescência de raios-x, a preparação da amostra em camada delgada é a mais adequada pois, reúne as características citadas, além de minimizar o efeito matriz e reduzir a influência de radiação β - γ .

Neste trabalho, desenvolveu-se o método para a determinação de tório, empregando-se o papel de filtro como suporte para preparação da amostra. Como a distribuição homogênea de alíquota é um fator importante na precisão das medidas, definiu-se o tipo e a geometria do papel e o volume de amostra depositada. Os estudos realizados mostraram que papel de filtro faixa azul, marca Selecta, de 20 mm de diâmetro foi o que mostrou melhor distribuição para um volume máximo de 50 μ L.

O uso de um padrão interno é útil no aumento da precisão e exatidão das medidas. A relação de intensidades (elemento analítico/padrão interno), além de compensar as flutuações observadas na tensão e corrente do espectrômetro e o efeito matriz, reduz fatores incontornáveis como, distribuição irregular da solução no material suporte, grau de secagem da amostra, superfície irregular do papel de filtro e pequeno erro de pipetagem.

Dentre os elementos possíveis de serem utilizados como padrão interno para a análise de tório, o urânio seria o mais indicado, pois se conseguem soluções estáveis tanto aquosas quanto orgânicas. Entretanto, o urânio é um elemento sempre presente nas soluções de processo.

O zircônio, outro elemento passível de utilização como padrão interno, é solúvel tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica mas a sua estabilidade química é pequena e com tendência às reações de hidrólise. Por essas razões, escolheu-se o estrôncio como padrão interno para a análise de tório em soluções aquosas e o ítrio em soluções orgânicas.

Considerando-se que a técnica utiliza como suporte um material que não apresenta uma superfície lisa, é útil a verificação da necessidade ou não da rotação da amostra. Assim, verificou-se que há um aumento na precisão quando as amostras são submetidas a rotação durante as medidas.

As linhas selecionadas do padrão interno, SrK α e YK α não interferem na linha analítica do tório (ThL α_1). Entretanto, sabe-se que cada elemento constituinte da matriz contribui para alterar a intensidade das radiações primária e secundária dependendo da sua concentração e coeficiente de absorção de massa. Portanto, estudou-se a influência do padrão interno para a verificação do efeito matriz. Com soluções contendo até 100 gSr/L e 63 gY/L não mostraram qualquer interferência pelo efeito matriz.

Sendo assim, na escolha da concentração do padrão interno, levou-se em consideração a relação de intensidades I_{Th}/I_{Sr} . Selecionou-se sempre aquela concentração que proporcionasse uma relação de intensidades que não se afastasse muito da unidade, a fim de se obter maior precisão de medida. Portanto, para cada fator de diluição, escolheu-se uma concentração adequada do padrão interno.

Para análises de tório em soluções aquosas e orgânicas com concentrações superiores a 10 gTh/L utilizou-se uma relação de diluição de 1:1 v/v e concentração do padrão interno de 25 gSr/L e 11,1 gY/L e, para aquelas inferiores a 10 gTh/L, usou-se uma diluição 4:1 v/v e concentração de padrão interno de 2,5 gSr/L e 4,2 gY/L.

Definidas as condições de análise, passou-se a elaboração das curvas de calibração, onde se observou que há uma perfeita linearidade entre a relação de intensidades da linha analítica e padrão interno com a concentração de tório até 200 gTh/L. Acima dessa concentração, há um declínio na reta devido ao problema de autoabsorção. Considerou-se dessa forma, o limite superior de análise de 200 gTh/L (2 mgTh na amostra). O limite inferior foi estabelecido em 0,25 gTh/L (10 µgTh na amostra), concentração esta que pode ser determinada com precisão da ordem de 10%.

Na Tabela 16 têm-se, resumidamente, as condições para a análise de tório em soluções aquosas.

Os estudos realizados em fase orgânica mostraram que as análises são menos precisas dado ao leve dano causado pelo solvente nos adesivos que suportam o papel de filtro. A precisão encontrada foi de 1,5-2% para concentrações superiores a 2 gTh/L. Como no caso da fase aquosa, a precisão decresce para concentrações inferiores a 2 gTh/L e, portanto, estabeleceu-se como limite inferior de análise a concentração de 0,25 gTh/L que é determinada com precisão da ordem de 11%. Além de uma menor precisão, a sensibilidade também é menor (15 ctg/s.µgTh) e o limite de detecção é maior (1,4 µgTh) em comparação com a sensibilidade e o limite de detecção na fase aquosa (16 ctg/s.µgTh e 1,2 µgTh, respectivamente).

A exatidão do método foi determinada comparando-se os valores obtidos pelo método proposto com as análises feitas por titulação volumétrica com EDTA. Os resultados mostraram que há

um erro relativo de 3% e um erro total de 5%, tanto para fase aquosa quanto para fase orgânica, para concentrações maiores que 1,0 gTh/L.

TABELA 16 - Condições para determinação de tório em soluções aquosas (papel de filtro com diâmetro de 20 mm)

intervalo de concentração de tório (g/L)	relação de diluição v/v	concentração do padrão interno (gSr/L)	volume de alíquota (μ L)	σ %
10 - 200	1:1	25	20	1
1,0 - 10	4:1	2,5	50	1
0,25 - 1,0	4:1	2,5	50	1 - 10

Como o estudo visa a aplicação do método ao controle de tório em soluções de Processo Thorex, estudaram-se como interferentes aqueles elementos sempre presentes em soluções dessa natureza, ou seja, o urânio, os produtos de fissão, os produtos de corrosão e os componentes de reagente Thorex. Esse estudo teve como finalidade, não só verificar a influência dos elementos que apresentam linhas próximas a da linha analítica do tório bem como verificar o efeito matriz. Os estudos feitos, com cada um dos elementos, separadamente, ou conjuntamente simulando uma solução proveniente da dissolução do combustível, não mostraram qualquer efeito na análise de tório. Para concluir, realizaram-se análises em solução de tório irradiado, encontrando-se os resultados dentro da precisão e exatidão do método.

Pelos resultados expostos, o método proposto mostrou ser eficiente para a determinação de tório tanto em soluções aquosas e orgânicas quanto em soluções de tório irradiado. É um método simples e rápido, sem necessidade de uma separação química prévia, mesmo em soluções ativas provenientes da dissolução do tório irradiado. Além disso, as amostras podem ser preparadas em operações por controle remoto, condição favorável para análises de soluções ativas.

A P Ê N D I C E I

DEFINIÇÃO DE CONCEITOS ESTATÍSTICOS
UTILIZADOS NO TRABALHO

Para uma avaliação quantitativa da eficiência de um método analítico, assim como, para o estabelecimento das melhores condições de intervalo de análise é necessário o cálculo de alguns parâmetros estatísticos como a precisão, exatidão e o erro total.

1.1 - Precisão

1.1.1 - Desvio padrão

O desvio padrão é uma grandeza que permite avaliar a reprodutibilidade de um método analítico, ou seja, a dispersão dos resultados obtidos em torno do valor médio.

O desvio padrão é calculado por meio da seguinte fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde

x_i = determinação individual

\bar{x} = média das determinações

n = número de determinações

O desvio padrão caracteriza a incerteza que acompanha cada um dos n resultados. Há uma probabilidade ou limite de confiança de 68,3%⁴ de que o valor de uma grandeza medida esteja no intervalo compreendido entre $(x_i \pm \sigma)$. O desvio padrão está relacionado com a precisão do método.

1.1.2 - Desvio padrão relativo

O desvio padrão relativo, comumente, denominado de coeficiente de variação, é o desvio padrão expresso em percentagem em relação à média \bar{x} .

$$\sigma \% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

O desvio padrão é uma medida de precisão absoluta, enquanto que, o coeficiente de variação é uma medida de precisão relativa à média \bar{x} .

No presente estudo, a precisão do método foi avaliada em termos de coeficiente de variação o qual denominamos simplesmente de desvio padrão, expresso em percentagem.

1.2 - Exatidão - erro relativo

O erro relativo avalia o quanto uma grandeza medida

está afastada do seu valor verdadeiro, ou seja, a exatidão de medida.

O erro relativo é calculado quando se conhece o valor verdadeiro μ , de uma determinada grandeza que foi medida. Em muitos casos, em que se desconhece esse valor verdadeiro μ , o erro relativo é determinado em relação ao valor encontrado por um método de exatidão e precisão conhecidas.

O erro relativo é calculado pela expressão:

$$\epsilon \% = \frac{\mu - \bar{x}}{\mu} \times 100$$

1.3 - Teste estatístico de avaliação de método analítico

De acordo com McFarren e colaboradores²⁵, é possível avaliar a eficiência de um método analítico por meio do erro total.

O erro total é calculado pela seguinte expressão:

$$\epsilon_{\text{total}} \% = \frac{d + 2\sigma}{\mu} \times 100$$

onde

$d = |\mu - \bar{x}|$, é estatisticamente diferente de zero.

Os métodos analíticos que dão um erro total inferior a 25% podem ser considerados excelentes e mesmo os que apresentam erro até 50% são aceitáveis.

1.4 - Método dos Mínimos Quadrados²

De um modo geral, em um experimento onde aparecem duas variáveis correlacionadas x e y (isto é, o valor da variável y depende do valor da variável x), uma das variáveis (x) é afetada de erro desprezível diante do erro da outra (y).

A variável x , em pesquisas relacionadas com a química, pode ser massa, concentração etc, que pode ser obtida com boa precisão, quando se dispõe de balanças analíticas e balões volumétricos aferidos. A variável y é o resultado experimental e é afetada por erros decorrentes de uma série de fatores incontrolláveis que podem ter um efeito mais ou menos pronunciado na precisão do resultado.

Dentro de um certo intervalo x , o conjunto de valores x_i e y_i pode ser representado pela série de equações:

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1 + b_1 x_1 \\ y_2 &= a_2 + b_2 x_2 \\ &\vdots \\ y_n &= a_n + b_n x_n \end{aligned} \quad (1)$$

onde a_i e b_i diferem por causa do erro introduzido na determinação dos y_i .

Os melhores valores de a e b que satisfaçam todas as equações, de tal maneira que a soma dos quadrados da diferença entre os pontos experimentais (x_i, y_i) e os pontos correspondentes da reta, (x_i, \hat{y}_i) seja mínima, são determinados pelas seguin

tes equações:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \qquad b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

A equação $y = a + bx$ determinada pelo método dos mínimos quadrados é a que melhor se adapta às n equações (1), se y_1, y_2, \dots, y_n forem resultados independentes, se obedecerem à distribuição normal e se a hipótese da linearidade for verdadeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ADLER, F. & AXELROD, J.M. Determination of thorium by fluorescent x-ray spectrometry. Anal. Chem., 27(6):1002-3, Jun. 1955.
- 2- ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mai. 1978. (IEA-Inf-60).
- 3- BAECKMANN, A.V. Determination of actinide elements by x-ray analysis In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical chemistry of nuclear fuels, Vienna, 1972. p. 33-44.
- 4- BERTIN, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York, N.Y., Plenum, 1970.
- 5- BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Multielement thin film standards for XRF analysis. X-ray spectrometry, 9(4):206-11, (1980).
- 6- BIRKS, L. X-ray spectrochemical analysis. New York, N. Y. Interscience, 1954. p.54.
- 7- BIRKS, L.S. & BROOKS, E.J. Analysis of uranium solutions by x-ray fluorescence. Anal.Chem., 23(5):707-9, May 1951.
- 8- BRODDA, B-G. & LAMMERTZ, H. Remotely controlled computer guided preparation facility for x-ray fluorescence measure-

- ment samples at a fuel reprocessing plant. Kerntechnik, 19 (9/10):433-44, 1977.
- 9 - BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRUN, L., HOLSER, S.; MAKJAR, J.B.; RETAY, B. Métodos analíticos para controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, ORQUIMA, Laboratório de Pesquisas, 1961 (IPO-2).
- 10 - BRODDA, B-G. Simultaneous determination of uranium, thorium, potassium and sulphate in spent reactor fuel by x-ray fluorescence analysis. Siemens Review, 39 (Sixth Special Issue "X-ray and Electron Microscopy News"):27-31, 1972.
- 11 - BURCH, W.D. & LOTTIS, A.L. Developments in reprocessing technology for high-temperature and fast-breeder fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The nuclear power and its fuel cycle. part 2, v.3, Vienna, 1977. p. 673-91.
- 12 - DIAZ-GUERRA, J.P. Estudio de un método de fluorescencia de rayos x en capa delgada para a determinación del uranio en soluciones de baja actividade. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1980 (J.E.N. 466).
- 13 - ERTEL, D. Simultaneous determination of uranium and plutonium in inactive Purex Process solution by x-ray fluorescence. J. Radioanal. Chem., 2:205-9, 1969.
- 14 - ERTEL, D. & WETTSTEIN, W. Simultaneous determination of uranium and plutonium in solutions of irradiated fast breeder fuel by x-ray spectrometry. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., 1978. (ORNL-tr-4606).
- 15 - ERTEL, D. & WETTESTEIN, W. Röntgenfluoreszenz analytische bestimmung von uran und plutonium in Kernbrennstofflösungen. Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, März 1968 (KFK 747).

- 16 - FERRIS, L.M. Experimental survey of clove-compled processing methods for fuels containing uranium and thorium. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 1966. (ORNL-3952).
- 17 - FILIPPOV, E.A.; KOKORIN, I.I.; PAPKOV, A.S. Present status of and prospects for thorium in nuclear power engineering. Soviet Radiochemistry, 22(2):129-41, 1980.
- 18 - GAVRISH, A.A.; LAPITSKAYA, T.S.; ZAKHAROVA, L.I.; SHAKH G.E.; LOBANOV, F.I.; SPITSYN, V.I. X-ray fluorescence determination of uranium in solution Soviet Radiochemistry, 21(2):175-9, Nov. 1979.
- 19 - GUNN, E.L. X-ray fluorescent intensity of elements evaporated from solution onto thin film. Anal. Chem., 33:921-7, Jun. 1961.
- 20 - KAELBLE, E.F. Handbook of x-rays, New York, N.Y., McGraw-Hill, 1967.
- 21 - KAISER, G.; MERZ, E.; ZIMMER, E.; PIRK, H.; VYGEN, P. Reprocessing technology in the HTGR fuel cycle. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The nuclear power and its fuel cycle, part.2, v.3, Vienna, 1977, p.661-71.
- 22 - KIERZEK, J. & PARUS, J.L. Rapid method of uranium determination in solutions based on x-ray fluorescence and absorption J. Radioanal. Chem., 24:73-84, 1975.
- 23 - KOFOED JR., R.J. Radioactive materials, analysis by x-rays fluorescence spectrometry In: CLARK, G.L. The encyclopedia of x-rays and gamma rays. New York, N.Y. Reinhold., 1963. p. 889-91.
- 24 - MACHE, H.R. & GROLL, P. In-line-Instrumentierung und rechnergeführte prozessüberwachung bei der wiederaufarbeitung.

- In: KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, Projekt Wiederaufarbeitung und abfallbehandlung, Karlsruhe, 1976, p.11/1-11/12 (KFK-2255).
- 25 - McFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42(3):358-65, Mar. 1970.
- 26 - MILLER, A.G. Analytical utility of the M series x-ray emission lines applied uranium, neptunium, plutonium, and americium. Anal. Chem., 48(1):176-8, Jan. 1976.
- 27 - MULLER, E.A.W. Wave length and angle tables for x-ray spectra analysis Karlsruhe, Siemens and Halske A.G., 1960.
- 28 - MULLER, J.I.; SCOTTI, V.G.; LITTLE, J.J. Fluorescent x-ray analysis of highly radioactive samples. Adv. x-ray analysis, 2:157-166, 1958.
- 29 - PARRISH, W. X-ray spectrochemical analysis In: PARRISH, W. X-ray analysis papers. 2.ed. Eindhoven, Centrex, 1965, p. 181-98.
- 30 - PELLA, P.A. & BAECKMANN, A.V. The x-ray spectrometric determination of uranium and plutonium in solutions by fluorescent x-ray spectrometry Anal.Chem., 27(12): 1875-8, Dec. 1955.
- 31 - PISH, G. & HUFFMANN, H.A. Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent x-ray spectrometry Anal. Chem., 27(12):1875-8, Dec. 1955.
- 32 - POMEY, G. Principles of x-ray spectroscopy. Bull.Soc.Chim. Fr., 1963, p. 185-91.
- 33 - ROBERTS, J.T. Introduction to thorium fuel cycles. In: INSTITUTT FOR ATOMENERGI KJELLER RESEARCH ESTABLISHMENT.

Reprocessing of fuel from present and future power reactors
Kjeller, Sep. 1967, p. 279-86. (KR-126).

- 34 - STOECKER, W.C. & McBRIDE, C.H. X-ray spectrographic determination of thorium in uranium ore concentrates. Anal. Chem., 33(12):1709-13, Nov. 1961.
- 35 - TURNLEY, W.S. X-ray fluorescence analysis of plutonium. Talanta, 6:189-95, 1960.
- 36 - WAPPNER, B.G. Determination de uranio y torio en minerales y soluciones por fluorescencia de rayos x. Anales de La Asociacion Química Argentina, 50(2):97-110, Jun. 1962.
- 37 - WEISSERT, L.R. & SCHILEO, G. Fabrication of thorium fuel elements. Sem local, American Nuclear Society, 1968.
- 38 - WOLTERMANN, H.A.; ECKSTEIN, R.R.; REDDING, P.L.; TOMES, S.A. Determination of thorium in plutonium by x-ray spectrometry. J.Nuclear Materials, 54:117-120, 1974.