



**DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE  $UO_2$   
EM  $UF_4$  POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

**M. I. Costa, I. M. Seto e K. Imakuma**

**PUBLICAÇÃO IEA 496  
CEQ - APE 4**

**DEZEMBRO/1977**

**DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE  $UO_2$   
EM  $UF_6$  POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

M. I. Costa, I. M. Sato e K. Imamura

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
Área de Processos Especiais

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
SÃO PAULO - BRASIL

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM NOVEMBRO/1977

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

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

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO - BRASIL

# DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE $UO_2$ EM $UF_4$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

M. I. Costa, I. M. Sato e K. Imakuma

## RESUMO

O  $UF_4$  obtido pelo processo de fluoridreção, pode conter micro quantidades de  $UO_2$ . Desenvolveu-se então, um método de rotina para análise quantitativa por difração de raios-X.

Levantaram-se curvas padrões utilizando misturas padrões de  $UO_2/UF_4$  com medidas de intensidade do pico (III) do  $UO_2$ , pelo processo "step scanning".

As curvas das intensidades integradas versus concentração de  $UO_2$ , no intervalo de 0 a 4,0%, apresentaram um comportamento linear.

Constatou-se uma boa reprodutibilidade nos processos de medida, que permite determinar pequenos teores de  $UO_2$  em  $UF_4$  com precisão de  $\pm 0,08\%$ .

## I – INTRODUÇÃO

Em se tratando de misturas de materiais cristalinos, a técnica de difração de raios-X é altamente conveniente para se realizar análises quantitativas, uma vez que cada componente resulta num conjunto de perfis de difração característicos e bem definidos.

A intensidade de cada um dos picos de difração de um dado componente é proporcional a sua quantidade na mistura. Valendo-se desta propriedade, um método de análise quantitativa torna-se viável.

Essencialmente, a técnica consiste em medir um perfil, por varredura passo a passo, de uma linha de difração pré-selecionada do  $UO_2$  e correlacionar a intensidade correspondente e o seu erro com o teor do mesmo na mistura. A intensidade integrada de cada linha de difração é obtida pela soma dos incrementos de intensidade acima do background, de acordo com a regra de Simpson.

Determina-se o teor de  $UO_2$  mediante uma curva padrão levantada a partir de misturas de  $UO_2$  e  $UF_4$ , com quantidades conhecidas de  $UO_2$ , utilizando-se a intensidade integrada de reflexão (III) do  $UO_2$ .

## II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A análise quantitativa por técnica de difração de raios-X se sustenta na propriedade bem conhecida e estabelecida da intensidade integrada dos raios-X difratados.

### II.1 – Intensidade Integrada

A intensidade integrada de uma raia difratada por raios X de um material cristalino (1), (8), (3), é dada por:

$$I_{hkl} = \text{cte.} \frac{m_{hkl} (F_T)_{hkl}^2 (LP)_{hkl}}{\mu} \quad (1)$$

onde:

- $m_{hkl}$  = fator de multiplicidade da raia de índice  $hkl$ .
- $(F_T)_{hkl}$  = fator de estrutura do material em questão, de índice  $hkl$ , computado o fator de temperatura do mesmo.
- $(LP)_{hkl}$  = fator de polarização de Lorentz.
- $\mu$  = coeficiente de absorção de massa do material.

Dos quatro parâmetros acima, somente os três primeiros fazem parte intrínseca do processo de difração, sendo o termo  $1/\mu$  correspondente ao volume do material iluminado por raios-X.

Assim, se o material em questão fizer parte de uma mistura, a intensidade integrada resultante da mesma raia será:

$$I_{hkl} = \frac{m_{hkl} (F_T)_{hkl}^2 (LP)_{hkl}}{\mu_{\text{mistura}}} \cdot x \quad (2)$$

onde

- $x$  = concentração do material na mistura.
- $\mu_{\text{mistura}}$  = coeficiente de absorção de massa da mistura, e o termo  $m F_T^2 LP$  é chamado de refletividade.

Baseado nas considerações feitas resulta um conceito de análise quantitativa por difração de raios-X que simplifica a expressão (2) para:

$$I_{hkl} = \frac{K \cdot x}{\mu_{\text{mistura}}} \quad (3)$$

onde a constante  $K$  envolve os parâmetros  $m$ ,  $F_T$  e  $LP$ .

## 11.2 – Coeficiente de Absorção de Massa

Quando se consideram misturas binárias, a análise quantitativa por difração de raios X pode ser dividida em dois grupos:

11.2.1 -- Os coeficientes de absorção de massa são iguais para ambos os componentes, isto é:

$$\mu_A = \mu_B$$

Neste caso pode-se escrever que a intensidade ( $I$ ) do componente A é:

$$I_A = \frac{K'}{\mu_A} x_A \quad (4)$$

onde

$K'$  = refletividade do componente A.

$\mu_A$  = coeficiente de absorção de massa do componente A.

$x_A$  = concentração de A na mistura.

Da relação (4) usando  $I_A$  e  $x_A$  pode-se construir uma curva de calibração linear.

11.2.2 - Os coeficientes de absorção de massa são diferentes, isto é:

$$\mu_A \neq \mu_B$$

Neste caso pode-se escrever:

$$I_A = \frac{x_A \mu_A}{x_A [\mu_A - \mu_B] + \mu_B} I_{Ap} \quad (5)$$

onde:

$I_{Ap}$  = intensidade da linha de A puro.

$I_A$  = intensidade da linha de A na mistura.

$\mu_A$  e  $\mu_B$  = coeficientes de absorção de massa de A e B, respectivamente.

$x_A$  = concentração de A na mistura.

$I_A$  versus  $x_A$  resulta numa curva de calibração não linear.

### 11.3 - Curva de Calibração Teórica (Intensidade Relativa Versus Concentração)

A intensidade difratada em função da concentração de um componente pode ser estudada teoricamente conforme segue:

Usando as relações (4) ou (5) dependendo das circunstâncias, e assumindo valores teóricos para  $x$ , é possível calcular a intensidade da linha de difração correspondente e com estes valores construir uma curva teórica.

Com os coeficientes de absorção calculados do  $UO_2$  e  $UF_4$  (item III.5) e com a relação (5) determinou-se a curva intensidade relativa versus concentração de  $UO_2$ , onde os valores de  $x$  foram considerados padrões.

A tabela I apresenta esses valores calculados e a figura 1 a curva então definida.

Tabela I

Valores Teóricos da Relação de Intensidade e  
Concentração de  $UO_2$ .

| $x_{UO_2}$ (Fração<br>em peso) | $I_{UO_2} / I_{UO_2p}$ |
|--------------------------------|------------------------|
| 0,0                            | 0,0                    |
| 0,1                            | 0,11                   |
| 0,2                            | 0,22                   |
| 0,3                            | 0,33                   |
| 0,4                            | 0,43                   |
| 0,5                            | 0,53                   |
| 0,6                            | 0,63                   |
| 0,7                            | 0,73                   |
| 0,8                            | 0,82                   |
| 0,9                            | 0,91                   |
| 1,0                            | 1,00                   |

Como a diferença entre os coeficientes de absorção de massa de  $UO_2$  e  $UF_4$  é muito pequena pode-se traçar uma reta pelos pontos.

Este ajuste é feito por mínimos quadrados, resultando:

$$I_{UO_2} / I_{UO_2p} = 0,02 + 0,999 x_{UO_2}$$

que é ilustrado pela figura 1.

### III – PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 – Alinhamento do Difractômetro

O alinhamento do difratômetro Rigaku SG-8 foi efetuado segundo o manual desse equipamento.

O estabelecimento das melhores condições de trabalho envolveu parâmetros como fendas adequadas, otimização da relação pico/background e verificação da posição  $2\theta$  por meio de um padrão de silício.

#### III.2 – Escolha da Linha de Difração a Ser Estudada

O pico de difração de  $UO_2$  de maior intensidade é o de índice III, e se localiza numa região onde não se verifica nenhuma difração correspondente ao  $UF_4$  puro.

Estes foram pois, os motivos pelos quais optou-se por estudar as misturas de  $UO_2/UF_4$  segundo a difração (III) do  $UO_2$ .

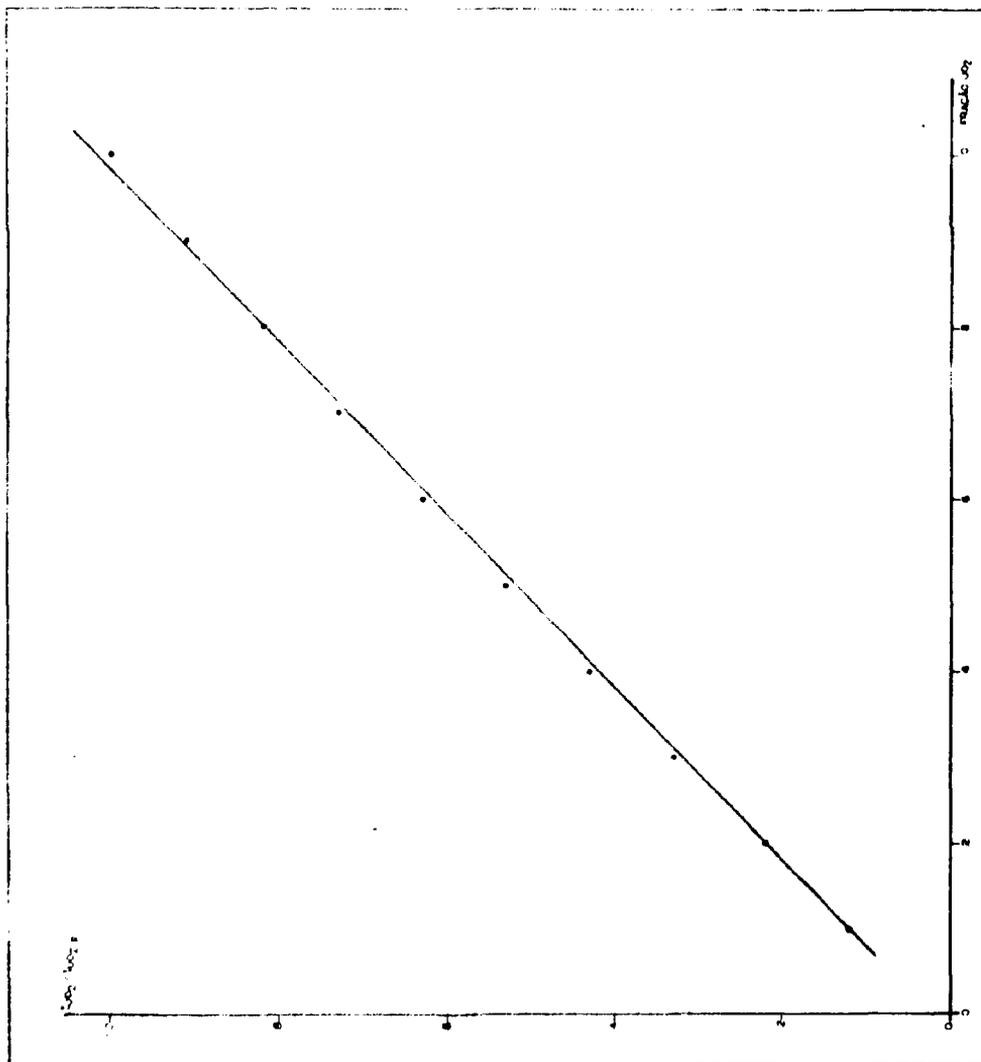


Figura 1 – Curva Teórica da Intensidade e Concentração de UO<sub>2</sub>.

### III.3 – Medidas de Intensidade da Linha de Difração

As intensidades podem ser determinadas segundo diferentes técnicas.

- 3.1 – Por contagem fixa, onde a leitura é efetuada com o detector fixo na posição  $2\theta$  correspondente ao máximo de intensidade do pico.
- 3.2 – Por contagem acumulada, varrendo a região angular que contém o pico de difração.
- 3.3 – Determinação da intensidade integrada, varrendo, passo a passo a região que contém o pico de difração.

Em todos esses processos considera-se a intensidade referente ao pico de difração como sendo a contagem total menos aquela referente ao background.

No presente trabalho optou-se pelo último método devido a presença de algumas impurezas contidas no  $UF_4$ , usado como padrão, que apresentam picos de difração próximos ao do  $UO_2$ .

Desta maneira evita-se a interferência de outras substâncias na análise.

### III.4 – Análise das Substâncias Padrões

#### 4.1 – Materiais usados como padrão.

$UO_2$ : o dióxido de urânio utilizado foi preparado pelo Centro de Metalurgia Nuclear por calcinação de  $DUA-N$  e posterior redução do urânio a U-IV como  $UO_2$ . O produto final apresenta-se em partículas menores que 100 mesh.

$UF_4$ : o tetrafluoreto de urânio foi preparado pelo Centro de Engenharia Química (2) a partir da fluoridretação de  $UO_2$ .

#### 4.2 – Análise por fluorescência de raios-X.

As substâncias padrões foram analisadas por fluorescência de raios-X com o objetivo de se identificar as possíveis impurezas conforme o que mencionou-se no ítem III.3.

No  $UF_4$  observou-se a presença de elementos como cobre, itérbio e tório em microquantidades e potássio em maior quantidade.

Analisou-se também o material de origem preparado pela NUCLEMON, isto é, o DUS (diuranato de sódio), no qual constatou-se a presença de tório, ferro e cobre.

#### 4.3 – Análise por Difração de Raios-X.

Os resultados dos difratogramas de raios-X de  $UO_2$ ,  $UF_4$  – CEQ e  $UF_4$  – inglês constam da tabela II.

Das figuras 2, 3 e 4, constam os respectivos difratogramas acima discriminados.

Nota-se nas figuras 1, 3 e 4 que as raias obtidas nos difratogramas do produto Inglês correspondem integralmente a  $UF_4$ , segundo as normas da ASTM<sup>(8)</sup>, o que atesta sua pureza. No entanto o  $UF_4$  utilizado, apresenta inúmeras raias extras apontando a presença de impurezas no produto.

O presente trabalho visa concluir na especificação do  $UF_4$ , obtido na usina piloto do I.E.A., dentro das distintas possibilidades de seu emprego. O  $UF_4$  pode ser destinado à obtenção de urânio

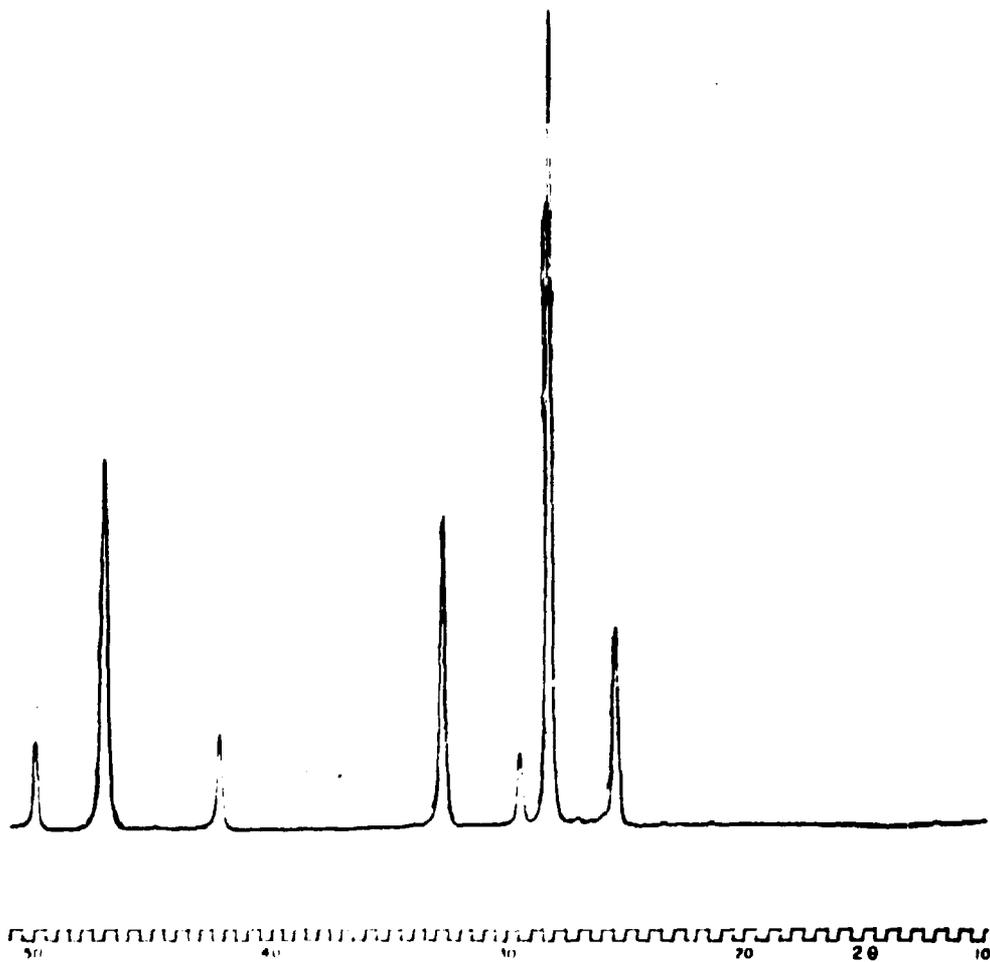


Figura 2 - Difratograma do  $\text{UO}_2$ .

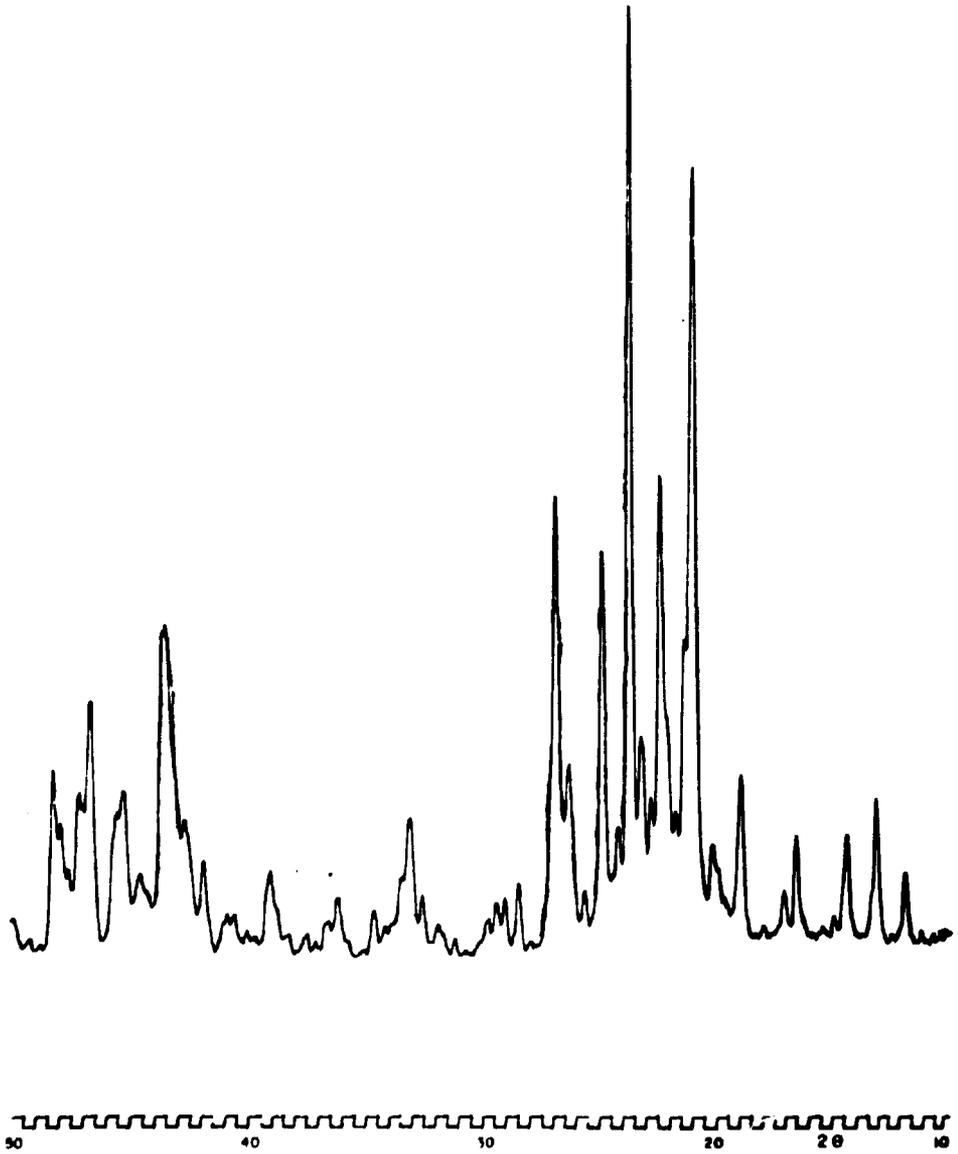


Figure 3 - Difratograma do  $UF_4$  - C.E.O.

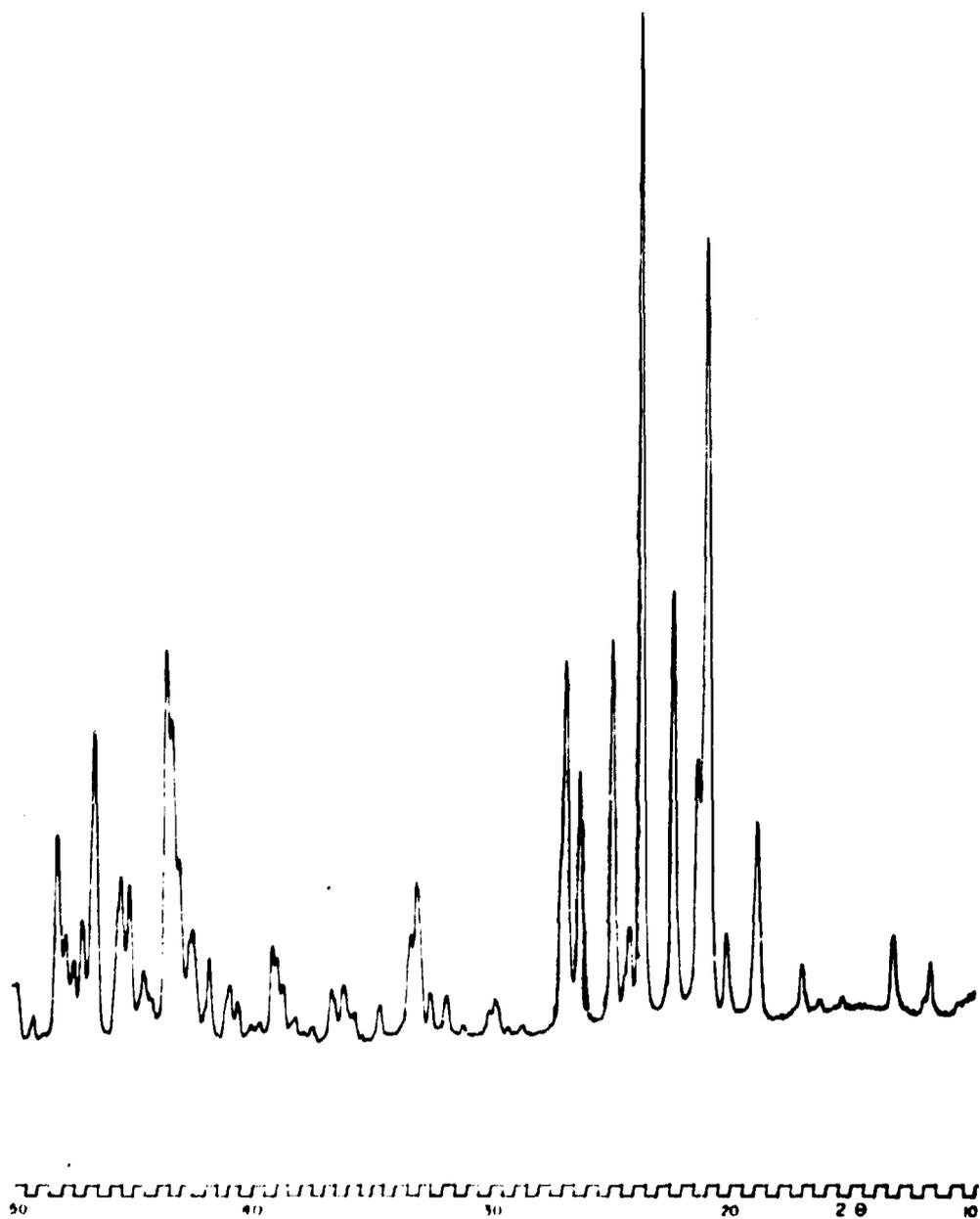


Figure 4 - Difractograma do  $UF_4$  - Inglês.

metálico ou à preparação do  $UF_4$ , e naturalmente, para cada um dos casos, há uma especificação vigente para o produto quanto a tolerância dos teores de impurezas<sup>(2)</sup>.

Tabela II

Análise Qualitativa por Difração de Raios-X de  $UO_2$  e  $UF_4$ .

| $UO_2$ |           |      |     | $UF_4$ - CEO |           |      |         | $UF_4$ - Inglês |           |      |         |
|--------|-----------|------|-----|--------------|-----------|------|---------|-----------------|-----------|------|---------|
|        | $2\theta$ | d    | hkl |              | $2\theta$ | d    | hkl     |                 | $2\theta$ | d    | hkl     |
| 1      | 28.2      | 3.16 | 111 | 1            | 11.25     | 7.86 | —       | 1               | 11.80     | 7.50 | 110     |
| 2      | 32.7      | 2.74 | 200 | 2            | 11.85     | 7.47 | 110     | 2               | 13.40     | 6.61 | 111     |
| 3      | 47.0      | 1.93 | 220 | 3            | 13.25     | 6.68 | 111     | 3               | 17.20     | 5.15 | 200     |
| 4      | 55.6      | 1.65 | 311 | 4            | 14.50     | 6.11 | —       | 4               | 19.10     | 4.64 | —       |
| 5      | 58.5      | 1.58 | 222 | 5            | 16.15     | 5.49 | —       | 5               | 21.15     | 4.20 | 202     |
| 6      | 68.8      | 1.36 | 400 | 6            | 17.20     | 5.15 | 200     | 6               | 22.50     | 3.95 | 311     |
|        |           |      |     | 7            | 21.10     | 4.20 | 202     | 7               | 23.85     | 3.73 | 220     |
|        |           |      |     | 8            | 21.80     | 4.07 | —       | 8               | 25.00     | 3.56 | 312     |
|        |           |      |     | 9            | 21.90     | 4.06 | —       | 9               | 26.35     | 3.38 | 130     |
|        |           |      |     | 10           | 22.20     | 4.00 | —       | 10              | 27.00     | 3.30 | 222,131 |
|        |           |      |     | 11           | 22.50     | 3.95 | 311     | 11              | 27.20     | 3.28 | 310     |
|        |           |      |     | 12           | 22.85     | 3.89 | —       | 12              | 32.00     | 2.79 | 221     |
|        |           |      |     | 13           | 22.95     | 3.87 | —       | 13              | 32.60     | 2.74 | —       |
|        |           |      |     | 14           | 23.35     | 3.81 | —       | 14              | 33.20     | 2.70 | 313     |
|        |           |      |     | 15           | 23.85     | 3.73 | 220     | 15              | 33.60     | 2.67 | 112     |
|        |           |      |     | 16           | 25.00     | 3.56 | 312     | 16              | 34.75     | 2.58 | 400     |
|        |           |      |     | 17           | 25.80     | 3.45 | —       | 17              | 35.80     | 2.51 | —       |
|        |           |      |     | 18           | 26.45     | 3.37 | 130     | 18              | 36.25     | 2.48 | 241     |
|        |           |      |     | 19           | 27.00     | 3.30 | 222,131 | 19              | 36.80     | 2.44 | 311     |
|        |           |      |     | 20           | 28.10     | 3.17 | —       |                 |           |      |         |
|        |           |      |     | 21           | 28.60     | 3.12 | —       |                 |           |      |         |
|        |           |      |     | 22           | 29.20     | 3.06 | —       |                 |           |      |         |
|        |           |      |     | 23           | 29.50     | 3.03 | —       |                 |           |      |         |
|        |           |      |     | 24           | 32.05     | 2.79 | 221     |                 |           |      |         |
|        |           |      |     | 25           | 32.70     | 2.74 | —       |                 |           |      |         |

Para que este  $UF_4$  seja utilizado na produção de urânio metálico, por exemplo, a Mallinckrodt Chemical Works<sup>(7)</sup> apresenta como quantidade limitante em I.O.A. (substâncias Insolúveis em Oxalato Amônio, tais como os óxidos) um máximo de 1.2% e um máximo de 2.3% em  $UO_2F_2$ .

### III.5 - Cálculo dos Coeficientes de Absorção de Massa

Para uma determinada substância A composta dos elementos  $i$  e  $j$ , tem-se:

$$\mu_A = \mu_i \omega_i + \mu_j \omega_j$$

(8)

onde:

$\mu_A$ ,  $\mu_i$  e  $\mu_j$  são os coeficientes de absorção de massa da substância A e dos elementos  $i$  e  $j$  respectivamente.

$\omega_i$  e  $\omega_j$  as frações em pesos dos elementos  $i$  e  $j$  quando combinados para formar a substância A.

Após o uso de valores apropriados de  $\mu_O$ ,  $\mu_U$ ,  $\mu_F$ , conforme referência<sup>(7)</sup>, a relação (6), então fornece:

$$\mu_{UO_2} = 311.28 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$\mu_{UF_4} = 271.72 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

### III.6 – Preparação dos Padrões

Preparou-se uma série de padrões contendo cada um quantidades conhecidas de  $UO_2$  em matriz de  $UF_4$  conforme a tabela III.

Tabela III

Padrões de  $UO_2$  em matriz de  $UF_4$  – Concentração para cada Padrão.

| Amostra | $m_{UO_2}$ (g) | $m_{UF_4}$ (g) | $x_{UO_2}$ (%) |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| 1       | 0,01020        | 5,21534        | 0,19           |
| 2       | 0,01000        | 4,98910        | 0,20           |
| 3       | 0,03790        | 8,71155        | 0,43           |
| 4       | 0,03437        | 5,00603        | 0,68           |
| 5       | 0,05925        | 5,85250        | 1,01           |
| 6       | 0,06975        | 5,00106        | 1,37           |
| 7       | 0,11365        | 6,19865        | 1,83           |
| 8       | 0,12116        | 5,17034        | 2,29           |
| 9       | 0,20185        | 6,09925        | 3,31           |
| 10      | 0,20647        | 5,14991        | 3,85           |

As misturas foram homogeneizadas em almofariz de ágata e posteriormente prensadas em porta amostras de alumínio com 10 toneladas durante dois minutos.

### IV – DADOS EXPERIMENTAIS

As intensidades de difração foram medidas pela técnica de determinação da intensidade integrada varrendo passo a passo a região que contém o pico de difração.

Constam da Tabela IV as condições nas quais foram efetuadas as medidas.

Seguindo os passos experimentais já descritos, analisaram-se os diversos padrões. Os valores das intensidades constam da Tabela V.

Tabela IV

## Condições Experimentais

|                                | (a)           | (b)           |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| Radiação (Filtrada)            | Cu K          | Cu K          |
| Filtro                         | Ni            | Ni            |
| Voltagem (kV)                  | 40            | 40            |
| Amperagem (mA)                 | 20            | 20            |
| Tipo de contagem               | Tempo Fixo    | Tempo Fixo    |
| Tempo (s) – passo (grau)       | 10 – 0.02     | 10 – 0.02     |
| Intervalo (grau) ( $2\theta$ ) | 27.30 a 29.50 | 27.30 a 29.50 |
| Detetor                        | cintilação    | cintilação    |

Tabela V

## Valores Experimentais de Intensidades, relativas às diferentes Misturas.

| Amostra         | $x_{\text{UO}_2}$ (%) | $I_i$ (a) | $I_i$ (b) |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 1               | 0,19                  | 528250    | 638184    |
| 2               | 0,20                  | 538021    | 617672    |
| 3               | 0,43                  | 510256    | 625674    |
| 4               | 0,68                  | 534747    | 612415    |
| 5               | 1,01                  | 558416    | 651958    |
| 6               | 1,37                  | 548288    | 672525    |
| 7               | 1,83                  | 571053    | –         |
| 8               | 2,29                  | 589194    | 688509    |
| 9               | 3,31                  | 614242    | –         |
| 10              | 3,85                  | 626909    | 696686    |
| UF <sub>4</sub> | –                     | 526217    | 627106    |

A figura 5 apresenta dois difratogramas das amostras discriminadas na tabela V nos quais se observa a região contendo o pico de difração em questão.

Para a obtenção da intensidade integrada considerou-se em cada ponto a intensidade medida menos o background (BG) no mesmo ponto.

Utilizou-se para a medida do BG uma amostra de UF<sub>4</sub> (figura 5) onde as intensidades foram medidas passo a passo no mesmo intervalo das outras amostras. Visto que as intensidades foram medidas em pontos equidistantes, a própria somatória das intensidades (pico menos BG) representa a intensidade integrada.

$$I_i = \sum_j (I_{ij} - I_{bgj}) = \sum_j I_{ij} - \sum_j I_{bgj} \quad (7)$$

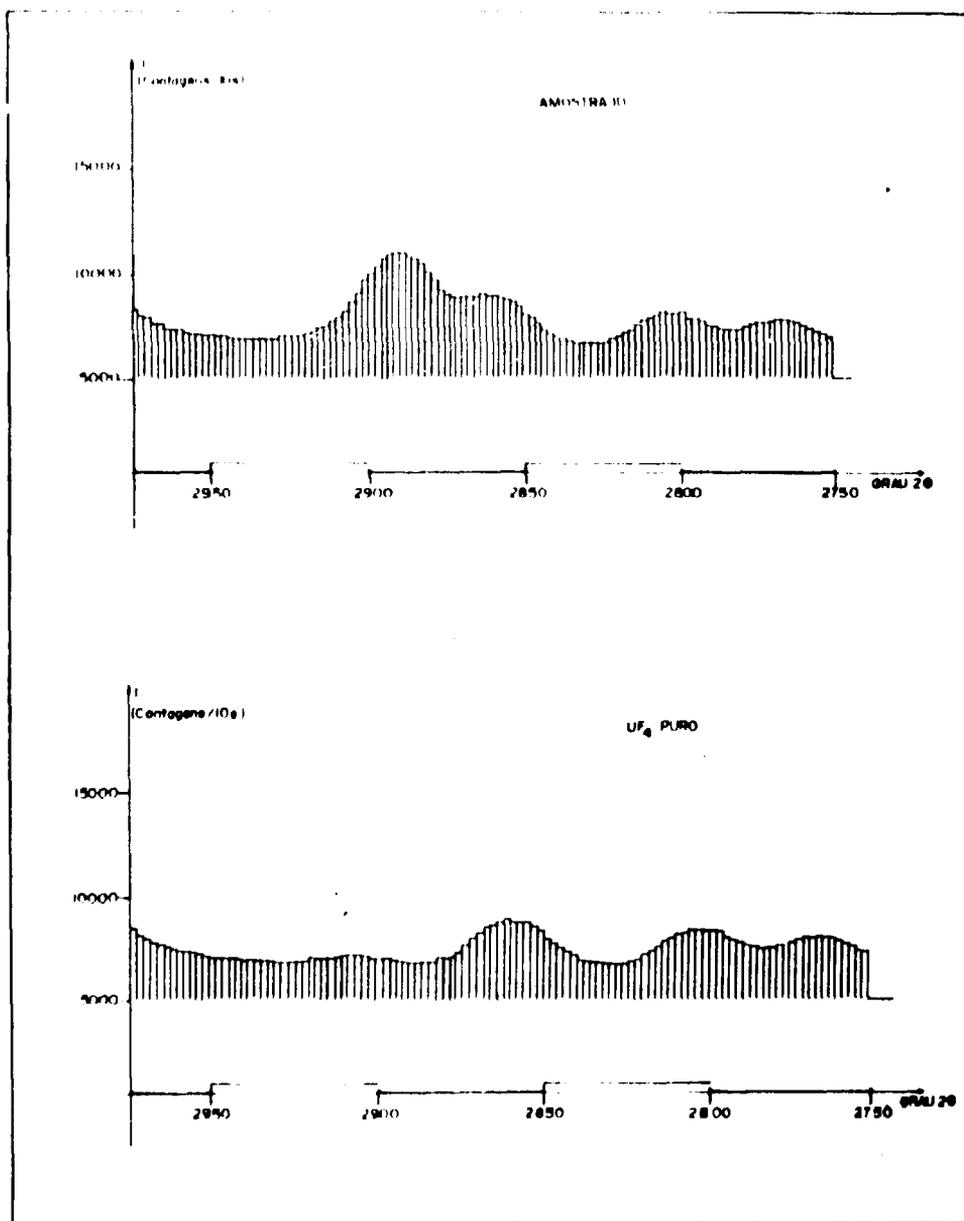


Figura 5 - Difratogramas das Amostras UF<sub>4</sub> Puro e Nº 10.

onde

$I_j$  = a intensidade referente a quantidade de  $UO_2$  na amostra.

$I_{ji}$  = a intensidade de cada amostra (j) em cada passo (i).

$I_{bgi}$  = a intensidade de cada passo (i) do background.

Assim, para a obtenção da intensidade integrada fez-se a somatória das intensidades do pico menos a somatória das intensidades do background, e efetuou-se em cada amostra correções apropriadas para minimizar o efeito de instabilidade das condições experimentais.

Corrigiu-se esta instabilidade determinando um fator ( $f_j$ ) que é um valor médio de 15 passos de razão  $I_{ji}/I_{bgi}$  cujos valores de  $I_j$  foram retirados de uma região onde não existe nenhuma influência do pico referente ao  $UO_2$ .

Determinou-se então o background fazendo,

$$I_{bgi} = f_j \sum_i (I_{UF_4})_i \quad (8)$$

Obteve-se a intensidade integrada de cada padrão, representando a quantidade de  $UO_2$  presente no mesmo, segundo as expressões (7) e (8).

$$I_j = \sum I_{ji} - f_j \sum (I_{UF_4})_i \quad (9)$$

Na tabela VI tem-se representado todos os valores de  $I_j$  e nas figuras 6 e 7 tem-se  $I_j$  versus fração em peso de  $UO_2$ , para as condições experimentais (a) e (b) respectivamente.

Tabela VI

Valores de  $I_j$  e  $x_{UO_2}$ .

| Amostra | $x_{UO_2}$ (%) | $I_j$ (a)    | $I_j$ (b)    |
|---------|----------------|--------------|--------------|
| 1       | 0,19           | 0,79 ± 0,01  | 0,66 ± 0,01  |
| 2       | 0,20           | 0,47 ± 0,01  | 0,78 ± 0,01  |
| 3       | 0,43           | 1,25 ± 0,02  | 1,07 ± 0,02  |
| 4       | 0,68           | 1,99 ± 0,04  | 2,38 ± 0,04  |
| 5       | 1,01           | 2,64 ± 0,05  | 3,03 ± 0,05  |
| 6       | 1,37           | 3,67 ± 0,07  | 4,58 ± 0,08  |
| 7       | 1,83           | 6,42 ± 0,13  | - ± -        |
| 8       | 2,29           | 7,50 ± 0,15  | 8,08 ± 0,14  |
| 9       | 3,31           | 10,35 ± 0,19 | - ± -        |
| 10      | 3,85           | 12,96 ± 0,25 | 13,66 ± 0,24 |

Pelo cálculo de mínimos quadrados, obteve-se

$$I_j = \alpha + \beta x_{UO_2}$$

$$\text{e para (a) tem-se } \alpha (a) = - 0,2651 \pm 0,2154 \quad \beta (a) = + 3,340 \pm 0,110 \quad (10)$$

$$(b) \quad \alpha (b) = - 0,2182 \pm 0,1407 \quad \beta (b) = + 3,586 \pm 0,075 \quad (11)$$

## V – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Um método de análise não é completo sem o cálculo do desvio padrão e uma confirmação de sua reprodutibilidade.

Para tal, calcula-se a variância ( $s_o$ ) ou o desvio padrão segundo ref. (4,5). Aplica-se o teste t para verificar se na curva padrão está incluído estatisticamente o ponto zero dentro de um nível de significância pré-estabelecido.

A reprodutibilidade pode ser confirmada verificando a igualdade estatística entre as variâncias calculadas para as curvas estabelecidas em diferentes ocasiões.

Aplica-se agora novamente o teste t usando os coeficientes angulares das curvas para verificar a existência de um paralelismo entre as mesmas.

### V.1 – Variância

Usando

$$S_o^2 = \frac{\sum (y - Y)^2}{n - 2} \quad (12)$$

onde:

$s_o$  = variância (desvio padrão)

y = valor de I experimental

Y = valor de I calculado por (10) e (11)

n = número de amostras

obteve-se:

$$s_o^2 (a) = 0,1829 \quad s_o (a) = 0,4276$$

$$s_o^2 (b) = 0,0741 \quad s_o (b) = 0,2722$$

### V.2 – Teste t

Neste caso o teste t é aplicado para verificar se os valores de  $\alpha$  das equações (10) e (11) podem ser consideradas iguais a zero.

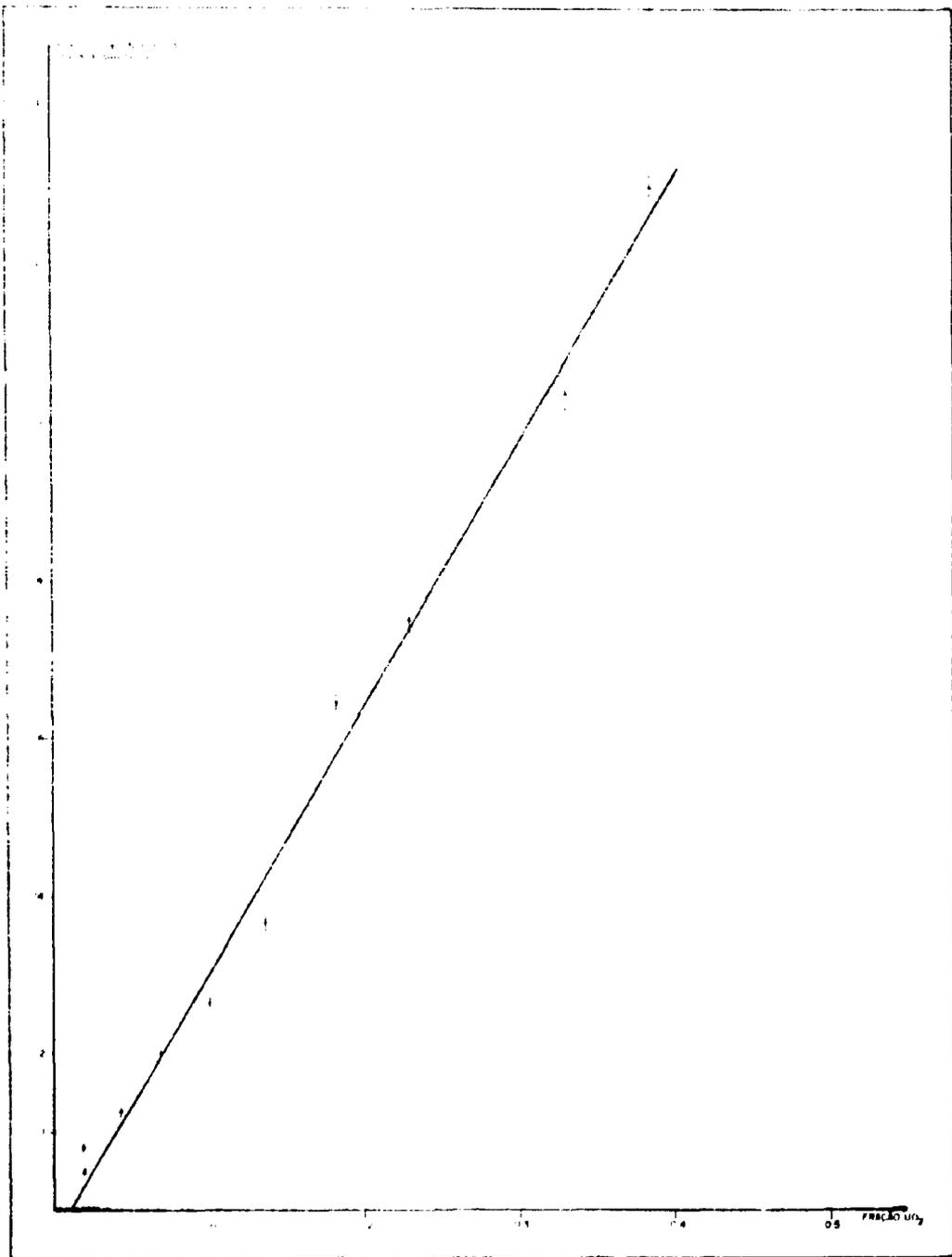


Figura 6 — Curva de Intensidade Versus Fração de  $UO_2$  nas Condições Experimentais a.

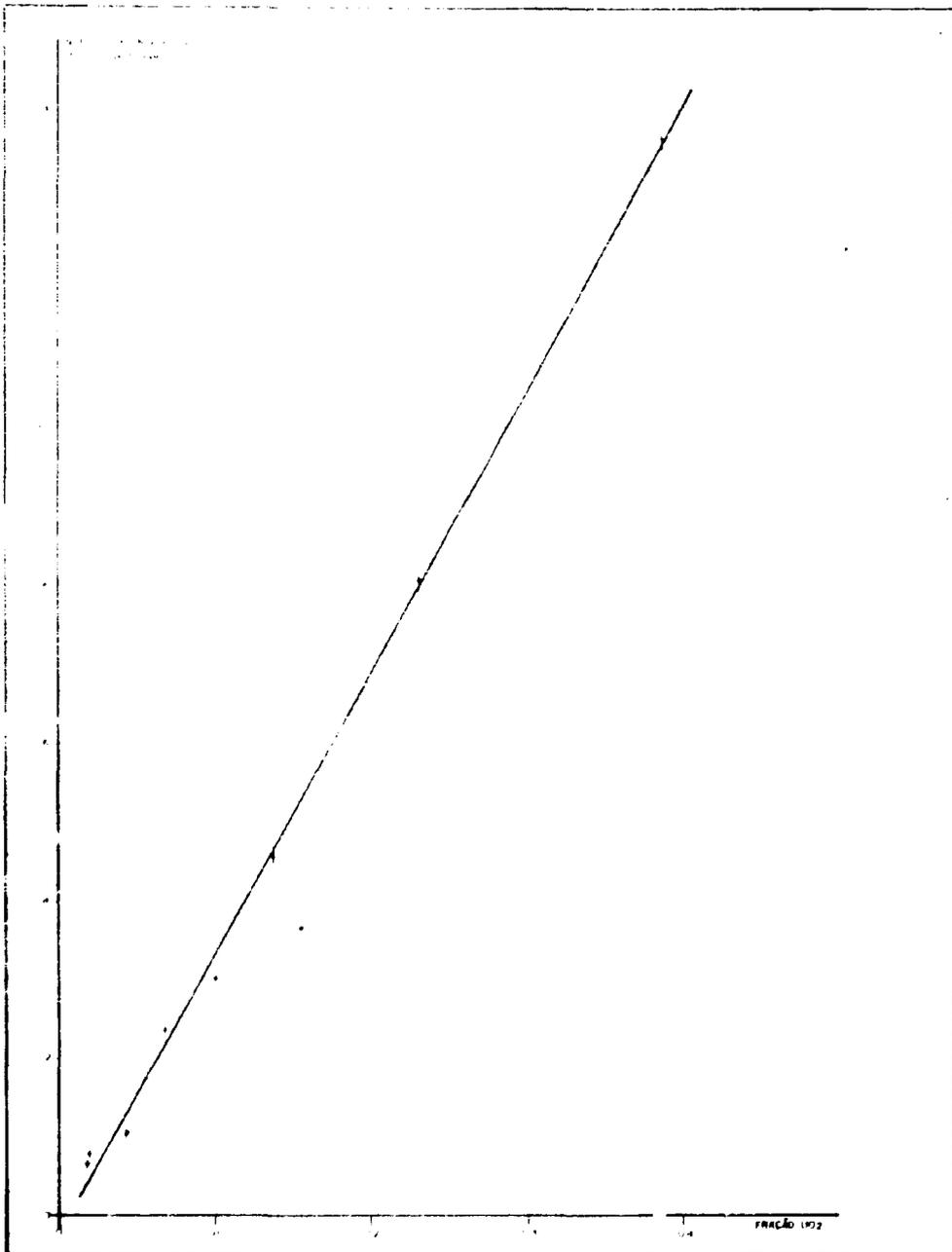


Figura 7 -- Curva de Intensidade Versus Fração de UO<sub>2</sub> nas Condições Experimentais b.

Sendo

$$t_{\alpha} = \frac{\alpha - 0}{s_{\alpha}} \text{ para } (n-2) \text{ graus de liberdade} \quad (13)$$

$$s_{\alpha}^2 = \frac{s_o^2 \sum x_i^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (14)$$

onde

$s_{\alpha}$  = variância de  $\alpha$

$n$  = número de amostras

$x$  = concentração de  $UO_2$  nas amostras

Dai

$$s_{\alpha}^2 (a) = 0,0464$$

$$s_{\alpha}^2 (b) = 0,0198$$

$$s_{\alpha} (a) = 0,2154$$

$$s_{\alpha} (b) = 0,1407$$

$$t_{\alpha} (a) = 1,231$$

$$t_{\alpha} (b) = 1,55$$

$(n-2) = 8$  graus de liberdade

$(n-2) = 6$  graus de liberdade

Aceita-se a hipótese de  $\alpha$  ser igual a zero estatisticamente quando o valor de  $t$  calculado é menor que o  $t$  tabelado, considerando o nível de significância desejado e os devidos graus de liberdade.

Conforme dados tabelados em (4) tem-se:

$$t_{0,05(8)} = 2,306$$

$$t_{0,05(6)} = 2,447$$

Computando os valores de  $t$  calculado com os respectivos  $t$  tabelados tem-se que em ambos os casos:

$$t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$$

o que indica que pode-se aceitar a hipótese dos  $\alpha$  serem estatisticamente iguais a zero.

### V.3 – Teste F

Para verificar a igualdade estatística entre as variâncias aplica-se o teste F num nível de significância desejado. Pode-se admitir a igualdade quando o F calculado é menor que o F tabelado.

$$F = \frac{s_o^2 (a)}{s_o^2 (b)} = \frac{0,1829}{0,0741} = 2,468 \quad (15)$$

para  $(n_{(a)} - 2), (n_{(b)} - 2)$  graus de liberdade = (8,6)

○ F tabelado para um nível de significância de 0,05 e (8,6) graus de liberdade é 4,15.

Portanto o  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$  e pode-se aceitar a hipótese da igualdade estatística entre as variâncias.

#### V.4 – Cálculo da Variância Média

Por:

$$s_o^2 = \frac{(n_{(a)} - 2) s_o^2(a) + (n_{(b)} - 2) s_o^2(b)}{(n_{(a)} + n_{(b)} - 4)} \quad (16)$$

para  $[n_{(a)} + n_{(b)} - 4]$  graus de liberdade  $s_o^2 = 0,1363$

#### V.5 – Teste t

Agora o teste t é aplicado para verificar se as retas (10) e (11) são paralelas ao nível de significância desejado.

Para tal, compara-se o t calculado e o t tabelado para  $[n_{(a)} + n_{(b)} - 4]$  graus de liberdade.

Se o  $t_{\text{calculado}}$  for menor que o  $t_{\text{tabelado}}$  pode-se aceitar que as retas são paralelas estatisticamente dentro do nível de significância pré-estabelecido.

$$t = \frac{\beta_{(a)} - \beta_{(b)}}{s_{\beta(a)} - \beta(b)} \quad \text{para } [n_{(a)} + n_{(b)} - 4] \text{ graus de liberdade} \quad (17)$$

$$s^2 \beta(a) - \beta(b) = s_o^2 (1/D_{(a)} - 1/D_{(b)}) \quad (18)$$

$$D = x^2 - n x^2 \quad (19)$$

Tem-se, então:

$$s_{\beta(a)} - \beta(b) = 0,02136$$

$$s_{\beta(b)} - \beta(b) = 0,14614$$

$$t = 1,683$$

Sendo o t tabelado igual a  $t_{0,05(14)} = 2,14$ , pode-se concluir que as retas são paralelas pois o  $t_{\text{calculado}}$  é menor que o  $t_{\text{tabelado}}$ .

## VI – CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

O objetivo fundamental deste trabalho foi desenvolver uma técnica de difração de raios-X no sentido de estabelecer um método analítico quantitativo.

Desenvolveu-se uma técnica de determinação de pequenas concentrações de  $UO_2$  em produtos à base de  $UF_4$ , com a preocupação principal de se criar um potencial analítico de rotina, capaz de atender diferentes serviços para fins de garantia de qualidade.

Como pode ser observado nos diagramas das figuras 2 e 3, o  $UF_4$  inglês apresenta uma região isenta de picos em torno da posição (III) do  $UO_2$ ; o mesmo não acontece com o  $UF_4$  produzido no I.E.A., que apresenta picos naquela região devido às impurezas. No entanto, em decorrência dos objetivos deste trabalho, não utilizou-se o  $UF_4$  inglês nas calibrações, embora este fato tenha dificultado a determinação das intensidades integradas no que diz respeito a correção do BG.

Como se observa na representação teórica de II versus fração em peso de  $UO_2$  (Figura 1), o comportamento é praticamente linear, para pequenos teores de  $UO_2$ ; assim, a faixa de concentração deste trabalho experimental envolveu concentrações de  $UO_2$  até 4%.

Mesmo a presença de  $UO_2F_2$  na mistura não causa nenhum problema pois  $\mu_{UF_4}$  e  $\mu_{UO_2F_2}$  são praticamente iguais.

A partir dos cálculos estatísticos expostos em V, pode-se verificar que numa amostra de  $UF_4$  isenta de  $UO_2$  e intensidade integrada é nula.

Numa análise de erros, conforme explícito no ítem V, pode-se calcular a precisão do método desenvolvido analisando o desvio padrão e determinando a faixa de erro que o mesmo incide nas concentrações de  $UO_2$ . Obteve-se, assim, uma precisão de  $\pm 0.08\%$  de  $UO_2$ .

### ABSTRACT

In the fluorination process, the final product  $UF_4$  contain different levels of  $UO_2$  as a contaminant. A routine method for quantitative analysis by x-ray diffraction has been developed.

Standard curves have been plotted using a standard mixtures of  $UO_2/UF_4$  with measures of intensity of (III) peak of  $UO_2$  by the step scanning process.

The integrated intensity versus  $UO_2$  concentration curves present a linear behavior in the range from 0 to 4%.

A good reproducibility of measuring process has been observed through statistical analysis which permits to determine low fractions of  $UO_2$  in  $UF_4$  with  $\pm 0.08\%$  of accuracy.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1967.
2. CUSSIOL FILHO, A. & ABRÃO, A. *Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio por fluoridação de  $UO_2$  obtido de diuranato de amônio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-379).
3. KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedure*. New York, Wiley, 1954.
4. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1963.

5. PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science*. New York, Wiley, 1961.
6. PEISER, H. S. et alii. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. London, The Institute of Physics, 1955.
7. VIES, J. D. et alii. Laboratory studies relating to green salt quality. In: PROCESS development quartely progress report January-March, 1961. Weldon Spring, Mo., Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Division, May, 1961. (MCW-1464) p.25-42.
8. WARREN, B. E. *X-ray diffraction*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 1968.
9. ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types. *Acta Cryst.*, 2:388-90, 1949.

