

BR 93 31134

INIS-BR-3120



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO E ZIRCÔNIO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

JOÁS PEREIRA LINS

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

Orientador: Dra. Mitiko Saiki

São Paulo

O trabalho "Determinação de Háfnio e Zircônio em materiais Geológicos por Análise por Ativação com Nêutrons", contou com o apoio financeiro das seguintes instituições:

CNPq

FINEP



AGRADECIMENTOS

A Dr^a Mitiko Saiki pela orientação, paciência e confiança, demonstradas no decorrer deste trabalho.

A Sr^a Vera Lúcia Salvador pelas análises efetuadas na rocha P-1 pelo método de fluorescência de raios X.

A Dr^a Ana Maria Graciano Figueiredo pela colaboração na aquisição de rochas padrões brasileiras.

Aos integrantes da Supervisão de Operação do Reator IEA-R1 do Serviço de Proteção Radiológica e, da Divisão de Informação e Documentação e Apoio ao Usuário.

A Ana Lúcia, Josete e Helena pelos serviços de digitação e pela paciência que tiveram.

A Maria Martinha pela colaboração na revisão do trabalho e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

A minha Mãe pelo apoio, inclusive financeiro, durante a ausência da bolsa.

Aos integrantes da Supervisão de Radioquímica pelo companheirismo, colaboração, discussão e principalmente pelo ótimo ambiente de trabalho criado por todos.

**DETERMINATION OF HAFNIUM AND ZIRCONIUM IN
GEOLOGICAL MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS**

JOAS PEREIRA LINS

ABSTRACT

In this paper, neutron activation analysis was developed for determining hafnium and zirconium in geological materials. The USGS geological standard rocks GSP-1 (granodiorite) and W-1 (diabase), the Brazilian geological standards GB-1 (granite) and BB-1 (basalt) from Instituto de Geociências da Universidade da Bahia and P-1 a uraniferous rock from Poços de Caldas MG, Brazil were analyzed.

Hafnium present in these rocks was analyzed by purely instrumental method by irradiating with both thermal and epithermal neutrons from IEA-R1 nuclear research reactor. The results found for hafnium were reproducible with relative standard deviations varying from 1.2 to 16% and also they presented a good agreement with the literature values.

In the case of zirconium depending on the sample a radiochemical separation was required. ^{154}Eu and ^{152}Eu radioisotopes emit gamma rays with energies too close to those emitted by ^{90}Zr and they cause interferences. Besides interference caused by uranium due to the contribution from fission product ^{90}Zr was solved by carrying out a correction using an interference factor previously determined.

The radiochemical procedure for zirconium separation consisted of the dissolution of the irradiated rock with a mixture of acids for subsequent retention of zirconium in an anionic exchange resin column and the europium interferent was eluted with water. Chemical yield of (93 \pm 4)% was achieved for zirconium in this procedure.

By instrumental method of neutron activation analysis with thermal and epithermal neutrons, results obtained for zirconium presented relative standard deviations between 2.0 and 26% depending on the sample. On other the hand, results obtained by applying radiochemical separation procedure were more precise with relative standard deviations lower than 3.3%.

The accuracy for zirconium analysis was also evaluated by comparing the results found with literature values.

DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO E ZIRCÔNIO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.

JUÁS PEREIRA LINS

RESUMO

Estudou-se, neste trabalho, o método de análise por ativação com nêutrons, para determinação de háfnio e zircônio em materiais geológicos. As rochas analisadas foram os padrões GB-1 (granodiorito) e WB-1 (diabase) de procedência U.S.G., BB-1 (basalto) e GB-1 (granito) procedentes do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Bahia e PE-1 uma rocha granítica originária de Minas Gerais, MG, Brasil.

O háfnio presente nestas rochas foi analisado pelo método instrumental de ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos do reator pesquisa IP-RP. Os resultados obtidos para este elemento foram reproduzíveis com desvios padrões relativos variando de 1,2 a 18% e também concordantes com os valores da literatura.

Foram analisados zircônios, procedentes da amostra de origem brasileira, com o objetivo de estabelecer uma referência para o método. Os resultados obtidos foram: amostra de 2,75 g com 100 ppm ^{90}Zr apresentando 1,4% de erro relativo e amostra de 0,27 g com 170 ppm apresentando 1,4% de erro relativo. Os valores obtidos com o método radiométrico foram 174 ppm e 173 ppm, respectivamente.

Além disso, a interferência causada pelo urânio devido a formação do produto de fissão ^{90}Zr , o mesmo radioisótopo utilizado na análise, foi contornada efetuando a correção pelo uso do fator de interferência previamente determinado.

O procedimento radioquímico para separação do zircônio consistiu na dissolução da rocha irradiada com a mistura de ácidos para posterior retenção deste elemento numa coluna de resina aniônica e eluição do interferente európio com água. Obteve-se para o rendimento químico da separação do zircônio o valor (93 \pm 4)%.

Pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos foram obtidos para zircônio resultados com desvios padrões relativos variando de 2,0 a 26% dependendo da amostra. Aplicando a técnica de separação radioquímica foram obtidos resultados mais precisos com desvios padrões relativos inferiores a 3,3%.

Os resultados obtidos para zircônio foram também examinados quanto à sua exatidão fazendo comparações com valores da literatura.

INDICE

	Página
CAPITULO I	
INTRODUÇÃO	01
 CAPITULO II	
CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE HAFNIO E ZIRCONIO EM MATERIAIS GEOLOGICOS	11
II.1 <i>Análise por Ativação do Hafnio</i>	11
II.2 <i>Análise por Ativação do Zircônio</i>	13
II.3 <i>Interferência causada pelos produtos de fissão do urânio</i>	14
II.3.1 <i>Cálculo do Fator de Interferência</i>	15
 CAPITULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	18
III.1 <i>Reagentes, Equipamentos e Soluções</i>	18
III.1.1 <i>Reagentes</i>	18
III.1.2 <i>Equipamentos Utilizados</i>	19
III.1.3 <i>Preparo das Soluções</i>	19
III.1.3.1 <i>Soluções Padrões</i>	19
III.1.3.2 <i>Solução de Traçadores Radioativos</i>	21
III.1.3.3 <i>Outras Soluções</i>	22
III.2 <i>Materiais Geológicos Analisados</i>	23

III.3	Ensaio Preliminares Realizados para Análise de Háfio e Zircônio pelo Método Instrumental de Análise por Ativação	23
III.3.1	Condições de Irradiação	24
III.3.2	Tempos de Decaimento	27
III.4	Procedimento Adotado na Determinação do Fator de Interferência Devido a Fissão do Urânio	27
III.5	Procedimento Adotado na Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons	28
III.5.1	Irradiação Térmica	28
III.5.2	Irradiação Epitérmica	29
III.6	Procedimento Adotado para Determinação do Teor de Urânio Contido nas Rochas	29
III.7	Procedimento Adotado na Análise por Ativação com Nêutrons com Separação Radioquímica do Zircônio ..	30
III.8	Determinação do Rendimento da Separação Radioquí- mica entre Zr e Eu pelo Método de Troca-Iônica ...	33
III.9	Interferência da presença de Eu na Análise por Ativação Instrumental do Zr. Determinação da Relação [Eu]/[Zr]	34

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSAO 37

**IV.1 Resultados das Análise de Hafnio pelo Método
Instrumental de Análise por Ativação com Neutrons . 37**

**IV.2 Fator de Interferência da Fissão do Urânio na
Análise por Ativação Neutrônica do Zircônio 40**

IV.3 Resultado das Análises de Urânio nas Rochas..... 43

**IV.4 Resultado das Análises de Zircônio pelo
Método Instrumental de Ativação com Neutrons 44**

**IV.5 Rendimento da Separação Radioquímica do Zircônio
pelo método de troca iônica 47**

**IV.6 Análise por Ativação com Neutrons do Zircônio com
Separação Radioquímica 48**

IV.7 Limite de Detecção 52

CAPITULO V

CONCLUSÕES 54

REFERENCIAS 57

APÊNDICE 65

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o conhecimento da composição elementar em materiais geológicos tem sido objeto de grande interesse, e tem levado os pesquisadores a desenvolverem técnicas analíticas cada vez mais aperfeiçoadas.

As análises têm sido realizadas em diferentes tipos de materiais de origem geológica como solo, minério, e suas determinações fornecem valiosas informações para a interpretação da gênese das rochas, dos depósitos minerais para a prospecção de jazidas minerais e a caracterização das matérias primas de interesse para a indústria de mineração.

Dentre os vários elementos que interessam às pesquisas geoquímicas destacam-se háfnio e zircônio. Esses elementos apresentam propriedades químicas similares e são geralmente encontrados juntos na natureza em uma proporção definida. O conhecimento dos teores destes dois elementos e principalmente da proporção entre zircônio e háfnio possibilitam a formulação de hipóteses e a comprovação de teorias sobre formação, distribuição e interações químicas e físicas dos diversos componentes de uma rocha.

Trabalhos como os de Suess (1956), Setser e Ehmann (1964), Butler e Thompson (1965), e Esson et alii (1968) e, mais recentemente, Chiaromonte et alii (1991), Sichel e Sigurdsson (1991), Oliveira et alii (1991), Seixas e Baors (1991), Philipp et alii (1991) e Figueiredo e Campos Neto

(1991), salientam a aplicação das determinações de háfnio e zircônio no campo da geoquímica. Além disso, estudos sobre análise destes dois elementos têm sido feitos em materiais geológicos de diferentes origens tais como solo lunar, meteorito, solo terrestre, rochas e sedimentos marinhos.

As determinações de zircônio e háfnio em rochas são também importantes para estimar seu potencial econômico na prospecção e processamento de seus minérios.

O zircônio e o háfnio apresentam inúmeras aplicações nas indústrias modernas devido a suas propriedades adequadas com relação à estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência a corrosão.

O zircônio, em particular, é grandemente utilizado na tecnologia nuclear, visto que as ligas deste elemento são usadas como material estrutural para reatores nucleares devido sua baixa seção de choque para nêutrons (0,19 barns), boa resistência mecânica, alto ponto de fusão (1852°C) e resistência à corrosão.

Conseqüentemente a determinação de háfnio na produção de óxido de zircônio, de grau nuclear é de suma importância visto que o háfnio, ao contrário do zircônio, apresenta alta seção de choque para nêutrons (105 barns).

Relativamente aos métodos empregados na análise de háfnio e zircônio destacam-se espectrometria de emissão com plasma induzido, fluorescência de raios-x, análise por ativação com nêutrons, polarografia e espectrofotometria.

Recentemente uma revisão sobre os métodos aplicados na análise destes dois elementos, em diversos tipos de matrizes, foi apresentada por Serbinovich et alii. (1986). Neste trabalho estes pesquisadores salientam a necessidade de desenvolver métodos analíticos sensíveis e altamente seletivos para determinação de háfnio e zircônio e de efetuar um controle de qualidade analítico para este par de elementos.

A técnica de análise por ativação com nêutrons adotada no presente trabalho para determinação de háfnio e zircônio em materiais geológicos é uma das técnicas mais apropriadas devido a sua alta sensibilidade e por apresentar uma boa precisão e exatidão. Além disso, esta técnica possibilita uma análise multielementar para diferentes tipos de amostras.

Os métodos analíticos que permitem a análise simultânea de háfnio e zircônio são particularmente importantes, uma vez que a separação desses elementos é muito difícil, devido à grande semelhança entre suas propriedades químicas, causada pelo efeito de contração lantanídica sofrido pelo háfnio o que torna seus raios atômicos ($Zr = 1,45 \text{ \AA}$ e $Hf = 1,44 \text{ \AA}$) e os raios iônicos ($Zr^{4+} = 0,74 \text{ \AA}$ e $Hf^{4+} = 0,75 \text{ \AA}$) praticamente idênticos, como foi observado por Afzal et alii. (1990).

Além disso, háfnio e zircônio formam diversas espécies químicas em soluções aquosas, dependendo do pH do meio, das suas concentrações e da hidrólise, havendo possibilidade de formação de colóides que dificultam as suas

análises e, conseqüentemente estes fatores podem afetar muito na precisão e exatidão dos resultados.

Em geral, o háfnio pode ser determinado pelo método puramente instrumental de análise por ativação com nêutrons para o qual apresenta alta sensibilidade, graças as suas características nucleares adequadas para ativação com nêutrons.

Convém ressaltar que embora o háfnio se apresente na natureza numa proporção menor que o zircônio, cerca de 1/100, ele possui uma alta seção de choque para nêutrons comparada a do zircônio e isto possibilita a sua determinação para baixíssimas concentrações.

Com relação à análise do zircônio em materiais geológicos, dependendo do seu teor e dos elementos presentes na matriz, este elemento nem sempre pode ser determinado sem separação química ou radioquímica.

Como será visto no Capítulo II deste trabalho, a análise por ativação com nêutrons do zircônio pode apresentar interferências espectrais e também interferências devidas a fissão do urânio. As interferências espectrais decorrem da ativação de outros elementos na amostra formando radioisótopos como ^{152}Eu e ^{154}Eu com emissão de raios gama de energias iguais ou bastante próximas das do radioisótopo ^{90}Zr produzido pela ativação do zircônio.

A interferência devida a fissão do urânio decorre do fato de o ^{90}Zr comumente usado na análise deste elemento ser formado também na reação de fissão do ^{235}U .

Dentre vários trabalhos apresentados sobre a análise por ativação com nêutrons do háfnio e zircônio pelo método puramente instrumental destaca-se o trabalho de Al-Jobori et alii. (1988) que determinaram além do zircônio e háfnio, outros elementos como K, Na, Fe, U, Th e terras raras em silicatos, de três formações geológicas sedimentares localizadas no oeste do deserto do Iraque. Estes pesquisadores empregaram na análise dessas rochas fluxos da ordem de 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ por um período de 72 horas de irradiação, onde houve a necessidade de se aguardar 30 dias de decaimento para medida da atividade dos elementos háfnio e zircônio. Neste trabalho, a rocha padrão G-2 (granito) do United States Geological Survey (USGS), foi usado como padrão e as rochas AGV-1 (andesita), BCR-1 (basalto) e GSP-1 (granodiorito), também da USGS, foram analisados em duplicata para avaliar a precisão e exatidão do método.

No entanto estes pesquisadores não mencionam neste trabalho as interferências que poderiam ocorrer na análise do zircônio. Numa publicação mais recente Al-Jobori et alii.(1990) chamam atenção sobre a interferência do urânio na análise de Zr, La, Ce e Nd em rochas e recomendam o uso de fatores para correção da interferência causada pela fissão do urânio.

Fazendo-se uma revisão em trabalhos da literatura sobre a aplicação da análise por ativação na determinação de háfnio e zircônio em rochas, verifica-se que o zircônio nem sempre pode ser analisado pelo método instrumental.

Consequentemente muitos trabalhos apresentam somente os resultados das análises para o háfnio.

Gouveia et alii.(1986), aplicando o método instrumental de ativação com nêutrons fizeram análises multielementares, inclusive do elemento háfnio, mas não determinaram o zircônio. Assim como Asubiojo et alii. (1985), Figueiredo e Marques (1989) fizeram somente a análise de háfnio, tório, bário, escândio, rubídio, césio, cobalto e terras raras em rochas.

Já Kumar et alii. (1977) empregaram o método de separação radioquímica seguida de espectrometria gama para análise simultânea de háfnio e zircônio em amostras de rochas padrões, meteoritos e amostras lunares. A separação radioquímica utilizada por estes pesquisadores consistiu na fusão alcalina das amostras, seguida de precipitação do háfnio e zircônio com solução de ácido p-hidroxibenzeno arsênico, separando-se os elementos Hf e Zr dos demais constituintes da rocha, para posterior contagem no detetor de Ge(Li).

Também Mignonsin e Roelandts (1976) fizeram a determinação simultânea de háfnio, zircônio e tório em silicatos pelo método de análise por ativação, após a sua separação pelo método de troca iônica, onde conseguiram, para os resultados de limites de detecção, valores de 100 ppb para Zr e 1 ppb para Hf.

Com relação à análise do zircônio em materiais geológicos, vários pesquisadores ressaltam a necessidade de se considerar a contribuição da interferência devido a

fissão de urânio por meio do uso dos chamados fatores de correção desta interferência.

Para evitar esta interferência na análise por ativação, o ideal seria eliminar o urânio da amostra, separando-o do zircônio antes da irradiação, mas isso nem sempre é feito devido a dificuldade de fazer uma pré-separação que seja quantitativa e reprodutível.

Como se sabe, em se tratando de análise de baixas concentrações elementares, a pré-separação apresenta desvantagens, já que existe a possibilidade de contaminações ou perdas dos elementos por adsorção nas superfícies dos materiais de vidro, uma vez que não se pode lançar mão do uso de carregadores. Além disso é necessário utilizar reagentes de alta pureza neste processamento.

Conseqüentemente têm sido apresentados diversos trabalhos que visam a determinação experimental e cálculo teórico dos fatores de interferência para a correção devido a fissão do ^{235}U .

Landsberger (1986) determinou experimentalmente os fatores de correção para dez elementos comumente determinados por análise por ativação e fez um estudo comparativo com os resultados já apresentados na literatura. Para o caso do produto de fissão ^{90}Zr foram realizados por meio de irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos, visto que, para medida deste radioisótopo este fator depende da relação entre os fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos.

Gluscock et alii.(1986) fizeram a determinação teórica e experimental dos fatores de correção para os radionuclídeos ^{90}Zr , ^{92}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{137}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce e ^{147}Nd e mostraram os erros na interpretação petrogenética quando estas correções não são consideradas na análise dos elementos correspondentes. Para o caso da análise de zircônio em rochas uraníferas, foram verificados erros de 21 a 33% quando estas correções não são aplicadas.

Korotev e Lindstrom (1985), também determinando os fatores para ^{90}Zr , constataram na análise do material de referência 1633 "coal fly ash" do National Bureau of Standards (NBS), que possui os valores certificados de 10,3 ppm para U e 240 ppm para Zr, quando a correção não foi feita, obteve-se um erro relativo de 36% na análise.

Recentemente Saleh et alii.(1990) investigaram a interferência causada pela fissão do U para Zr, Mo, Ru, La, Ce, Nd e Sm em reator de baixo fluxo, determinando os valores experimentais e os valores teóricos dos fatores de interferência dos elementos, empregando os valores compilados mais recentemente de secção de choque, e concluíram que a precisão dos valores dos fatores de correção calculados teoricamente não são superiores a 10%.

No presente trabalho o método de análise por ativação com nêutrons foi desenvolvido para determinação de háfnio e zircônio em materiais geológicos, visando a posterior aplicação desta técnica na análise rotineira destes elementos.

Como poderá ser visto nos próximos Capítulos, o hafnio pode ser analisado pelo método puramente instrumental. Entretanto para a análise do zircônio, dependendo da matriz, foi necessário desenvolver uma técnica de separação radioquímica, além de efetuar uma correção determinando os fatores de interferência devido a fissão do ^{235}U .

Para a separação radioquímica do ^{90}Zr dos radioisótopos ^{152}Eu e ^{154}Eu , que são os principais radioisótopos interferentes no espectro da análise de zircônio, foi adotada a técnica de separação radioquímica por troca aniônica baseando-se no trabalho de Mignonsin e Roelandts (1976). Esta técnica de separação consiste na retenção do zircônio pela resina, sob a forma de fluoreto, isolando-se do európio que passa para a solução efluente.

Uma vez que a eficiência da separação depende da matriz utilizada na análise, foram determinados os rendimentos da separação utilizando, no processamento, rocha P-1 juntamente com o traçador de $^{152+154}\text{Eu}$ ou de ^{90}Zr .

O desenvolvimento do método analítico instrumental e com separação química, foi realizado por meio das análises dos materiais geológicos de referência GSP-1 (granodiorito) e W-1 (diabase) procedentes da United States Geological Survey (USGS), das rochas padrões brasileiras GB-1 (granito) e BB-1 (basalto) fornecidas pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e de uma rocha uranífera da região de Poços de Caldas, Minas Gerais - Brasil.

A análise dos elementos háfnio e zircônio nos materiais de referência GSP-1 e W-1 propiciou avaliar a exatidão dos resultados obtidos pelo método proposto, enquanto que a determinação desses elementos nas rochas GB-1 e BB-1 foi uma contribuição para a padronização das rochas padrões brasileiras.

Além do estudo da precisão e exatidão dos resultados analíticos, a sensibilidade do método foi estimada, determinando-se os valores de limites de detecção para háfnio e zircônio, baseando-se no trabalho de Wobrauschek e Aiginger (1976).

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE HÁFNIO E ZIRCONIO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS

A técnica de análise por ativação consiste na produção de radionuclídeos artificiais a partir dos elementos estáveis para sua identificação e determinação quantitativa. As amostras são irradiadas com um feixe de nêutrons que provocam reações com os núcleos dos elementos presentes na amostra. Estas reações produzem novos nuclídeos radioativos que podem ser identificados e quantificados pela medida das radiações emitidas como um resultado da sua desintegração.

II.1 - Análise por Ativação do Háfnio

Na irradiação do elemento háfnio com nêutrons térmicos, podem ocorrer as seguintes reações nucleares:



onde $T_{1/2}$ é a meia vida do radioisótopo formado.

Na análise por ativação de materiais geológicos a reação nuclear II.1.d é a mais empregada para a determinação

de háfnio, devido as suas características apropriadas, para ativação e detecção conforme mostram os dados nucleares do Apêndice I.

A reação II.1.a nem sempre pode ser usada visto que o ^{174}Hf apresenta baixa abundância isotópica e requer um longo período de irradiação. Também os radioisótopos $^{177\text{m}}\text{Hf}$ e $^{180\text{m}}\text{Hf}$ obtidos por meio das reações II.1.b e II.1.c respectivamente, apresentam meias vidas relativamente curtas, e devem ser medidos muito rapidamente após a irradiação. A medida da atividade gama de materiais geológicos, nem sempre pode ser feita logo após a irradiação, devido a alta atividade induzida aos demais elementos constituintes da amostra. Esta alta atividade impede a realização das medidas com saturação do detetor.

No caso da medida do Hf pela medida do $^{177\text{m}}\text{Hf}$ de meia vida curta de 18,6 s, é imprescindível o uso de um sistema automático, para a rápida transferência da amostra, do reator para o sistema de contagem. A medida desse radioisótopo é utilizada em diversos laboratórios modernos no controle analítico de háfnio em amostras de óxido de zircônio.

No presente trabalho utilizou-se para a análise do háfnio o pico de 482 keV do ^{181}Hf , por se tratar do fotopico de maior intensidade do ^{181}Hf e, principalmente por não se observar a presença de interferentes nesta região do espectro.

Com relação ao problema de interferência na determinação do háfnio pela medida do ^{181}Hf , podem ocorrer

apresentam uma composição bastante complexa, é comumente utilizada a reação II.2.a, pela medida de fotopicos de raios gama de 724 keV e 757 keV do ^{90}Zr de meia vida de 65 dias.

No presente trabalho não foi utilizado o ^{90}Zr , uma vez que, sendo sua meia vida de apenas 17 horas, suas medidas não devem ser feitas após longos tempos de decaimento, o que torna maior o problema de interferências. Além disso, a interferência devido à fissão do urânio é maior para este radionuclídeo do que para o ^{90}Zr .

II.3 - Interferência Causada pelos Produtos de Fissão do Urânio

Se a amostra contém urânio, este elemento, na sua ativação com nêutrons sofre as reações:



Na fissão do urânio podem-se formar os produtos de fissão com massas atômicas variando de 72 a 161.

Nas condições experimentais de ativação e tempo de decaimento utilizados no presente trabalho, os produtos de fissão detectados eram constituídos de radioisótopos ^{90}Zr , ^{92}Zr , ^{93}Mo , ^{131}I , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce e ^{147}Sm .

O radioisótopo ^{90}Zr formado na fissão é o mesmo usado na análise por ativação do zircônio, portanto

dependendo da relação entre as concentrações de urânio e zircônio na amostra, a presença de urânio na amostra pode acarretar erros na análise do zircônio.

Para eliminar esta interferência, geralmente são feitas as determinações do teor de urânio na amostra, para o cálculo da contribuição do ^{90}Zr formado pela fissão do ^{235}U .

Os níveis de interferência podem ser calculados determinando-se os chamados "fatores de interferência" que podem ser obtidos experimentalmente ou calculados teoricamente, conhecendo-se os parâmetros da irradiação e características nucleares do radioisótopo considerado.

II.3.1 - Cálculo do Fator de Interferência

A atividade $A_{(90\text{Zr})}$ do produto de fissão ^{90}Zr proveniente da fissão do urânio, pode ser calculada pela relação apresentada por Erdtmann e Petri (1985):

$$A_{(90\text{Zr})} = \frac{m_U a_U N_0 f}{M_U} (\phi_{th} \sigma_{th,U} + \phi_{ep} \sigma_{ep,U}) (1 - e^{-\lambda_{90\text{Zr}} \cdot t}) \quad (\text{II.3.c})$$

onde:

m_U , M_U e a_U são respectivamente massa em gramas, massa atômica e abundância isotópica do urânio;

N_0 é o número de Avogadro;

f é o fator de rendimento da fissão;

ϕ_{th} e ϕ_{ep} são, respectivamente, os fluxos térmicos e epitérmicos;

$\sigma_{th,U}$ e $\sigma_{ep,U}$ são as secções de choque do urânio para nêutrons térmicos e epitérmicos, respectivamente;

$\lambda_{ep,Zr}$ é a constante de decaimento do ^{99}Zr ;

t é o tempo de irradiação, idênticos para zircônio e urânio.

Por outro lado a atividade $A_{(ep,Zr)}$ induzida pela massa m_{Zr} de zircônio submetido a irradiação com nêutrons é dada pela relação:

$$A_{(ep,Zr)} = \frac{m_{Zr} a_{Zr} N_0}{M_{Zr}} (\phi_{th} \sigma_{th,Zr} + \phi_{ep} \sigma_{ep,Zr}) (1 - e^{-\lambda_{ep,Zr} t}) \quad (II.3.d)$$

onde:

m_{Zr} , M_{Zr} e a_{Zr} são respectivamente massa em gramas, massa atômica e abundância isotópica do zircônio;

$\sigma_{th,Zr}$ e $\sigma_{ep,Zr}$ são as secções de choque do zircônio para nêutrons térmicos e epitérmicos, respectivamente.

Consequentemente, a quantidade m_{Zr} da massa de zircônio produzida na irradiação de 1,0 grama de urânio ($m_U = 1,0$ g), ou seja o fator de interferência F , pode ser obtido de II.3.c e II.3.d, ou seja da relação:

$$F = \frac{M_{Zr} a_U [\sigma_{th,U} + (\phi_{ep} / \phi_{th}) \sigma_{ep,U}]}{M_U a_{Zr} [\sigma_{th,Zr} + (\phi_{ep} / \phi_{th}) \sigma_{ep,Zr}]} \quad (II.3.e)$$

O fator F pode ser calculado teoricamente usando-se a relação II.3.e desde que todos os seus parâmetros sejam conhecidos.

é importante ressaltar que para determinação teórica de F é necessário se dispor de dados exatos de secções de choque para nêutrons térmicos e epitérmicos para os elementos zircônio e urânio, bem como os valores dos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos.

Na prática o valor de F é determinado fazendo-se a ativação de uma massa conhecida de urânio (m_U) e zircônio (m_{Zr}), nas mesmas condições de análise, e em seguida fazendo a medida das taxas de contagem $A^*(^{99}Zr)$ e $A(^{99}Zr)$.

Conhecendo-se o valor do fator de interferência F , a concentração correta do Zr na presença da interferência devido a fissão é calculada multiplicando-se a quantidade de urânio presente nas rochas por este fator. Desse modo determina-se a contribuição do produto de fissão do urânio e esta contribuição é subtraída da concentração determinada para o elemento.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Reagentes, Equipamentos e Soluções

III.1.1 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e a água utilizada foi deionizada e destilada em aparelho de quartzo.

Os óxidos de háfnio, zircônio e európio foram de procedência "Johnson Matthey Chemicals Limited" de grau espectrograficamente puro.

O óxido de urânio natural foi de procedência "Compagnie Generale de Matières Nuclaires" (COGEMA), França.

O oxiclureto de zircônio hidratado foi de procedência "Riedel - De Haen Ag Seelze - Hannover".

Os demais reagentes foram:

Acido Fluorídrico, Carlo Erba;

Acido Nítrico, Merck;

Acido Clorídrico, Carlo Erba;

Fluoreto de Sódio, Merck;

Hidróxido de Sódio, Carlo Erba, e

Resina Amberlite IRA-400, na forma Cl^- , 100-200 mesh.

III.1.2 - Equipamentos Utilizados

- Analisador de raios gama da marca Hewlett Packard (HP) de 4096 canais, acoplado a um detetor de Ge(Li) da Ortec, modelo VIP 8001 - 1022 e eletrônica associada (amplificador modelo 572, gerador de pulsos modelo 419, fonte de alta tensão 459, todos da marca Ortec). A resolução do sistema (Full Width Half Maximum - FWHM) foi de 2,7 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co . Posteriormente a este conjunto instrumental de raios gama, foi ligado um detetor novo de Ge hiperpuro da EG & G Ortec modelo GEM 20190P com a resolução do sistema de 2,1 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co e de 1,15 keV para o pico de 122 keV do ^{57}Co .

- Minicomputador Hewlett - Packard, 2100A, 16K de memória acoplado ao analisador de raios gama.

- Teletipo da marca Hewlett - Packard
- Destilador de quartzo para água deionizada.
- Balança analítica Mettler modelo H-16.

III.1.3 - Preparo das Soluções

III.1.3.1 - Soluções Padrões

- Solução Padrão de Háfnio

A solução de háfnio com a concentração 0,500 mg/ml foi obtida partindo-se da dissolução do óxido de háfnio em uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico na

proporção 2:3 em volume e por meio de aquecimento a 80°C por 8 horas, em um sistema fechado usando um bequer de teflon inserido em um sistema de aço inoxidável próprio para dissolução, conhecido como bomba de teflon. Após o resfriamento, o bequer foi aberto e o excesso dos ácidos foi evaporado até quase a secura em banho de areia. Em seguida o resíduo foi retomado com água destilada e transferido para um balão volumétrico para diluição a 25 ml.

- Solução Padrão de Zircônio

No presente trabalho foram utilizadas soluções padrões de zircônio preparadas de duas maneiras, a saber:

a. A partir do Oxidoreto de Zircônio :

A solução de zircônio (0,500 mg/ml) foi obtida através da dissolução de oxidoreto de zircônio com água destilada. O oxidoreto foi previamente padronizado pelo método de análise por ativação instrumental, empregando óxido de zircônio como padrão. A necessidade desta padronização foi devido ao fato do oxidoreto de zircônio ser um sal hidratado.

b. A partir do Óxido de Zircônio :

Obteve-se a solução de zircônio 0,500 mg/ml a partir da dissolução do óxido de zircônio com uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico concentrados, na proporção de 2:3 à temperatura de cerca de 80°C, em uma bomba de teflon, por 16 horas.

Após o resfriamento, o béquer de teflon foi aberto e os ácidos evaporados até quase a secura em banho de areia. Em seguida o resíduo foi retomado em água e transferido para um balão volumétrico de 25 ml e o seu volume completado até a marca com água destilada.

A fusão alcalina não foi empregada na dissolução do óxido de zircônio, para que não houvesse a adição de sódio nesta solução padrão. O sódio posteriormente causaria interferência no espectro de raios gama do padrão de zircônio, além de causar maior dificuldade no manuseio devido a alta atividade proveniente do ^{24}Na .

- Solução Padrão de Urânio

A solução de urânio 1,0 mg/ml foi obtida a partir da dissolução do óxido de urânio (U_2O_7) em ácido nítrico a quente.

III.1.3.2 - Solução de Traçadores Radioativos

As soluções de traçadores preparadas, foram utilizadas no desenvolvimento do método de separação.

A solução de traçador de európio ($^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$) foi preparada irradiando-se o óxido de európio no reator de pesquisa IEA-R1, por 8 horas sob um fluxo de nêutrons de $10^{12}\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e posteriormente dissolvendo-o com ácido nítrico diluído a quente. A concentração de európio preparada foi de 3,5 ug/ml.

A solução de traçador de zircônio (^{90}Zr) foi obtida através da irradiação do oxiclreto de zircônio em um fluxo de nêutrons de $10^{13}\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ por 8 horas. A concentração de zircônio nesta solução foi de 0,505 mg/ml.

III.1.3.3 - Outras Soluções

- Fluoreto de Sódio 0,6 M , pH 7,0

Esta solução foi obtida pela dissolução do sal de fluoreto de sódio em água destilada utilizando-se algumas gotas de hidróxido de sódio para o ajuste do pH para o valor 7,0.

- Hidróxido de Sódio 1,0 N

Obtida pela dissolução de pastilhas da base NaOH em água destilada.

- Acido Clorídrico 1.0 N

Obtida a partir da diluição de ácido clorídrico concentrado com água destilada.

III.2 - Materiais Geológicos Analisados

Os materiais geológicos de referência analisados, foram as rochas GSP-1 (granodiorito) e W-1 (diabase, de procedência United States Geological Survey, rochas padrões nacionais, GB-1 (granito) e BB-1 (basalto) procedentes do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Estes padrões geológicos foram fornecidos já na forma de pó. Analisou-se também uma rocha uranifera procedente da região de Poços de Caldas - MG - Brasil, à qual foi dada a denominação de rocha P-1. Esta amostra foi enviada na forma bruta e portanto foi finamente triturada manualmente usando um almofariz de ágata, até a obtenção de um pó de granulometria de 100 a 200 mesh.

III.3 - Ensaios Preliminares Realizados para a Análise de Hf e Zr pelo Método Instrumental de Análise por Ativação

Estes ensaios foram realizados a fim de se obter as condições de análise adequadas para a determinação de Hf e Zr por ativação neutrônica instrumental das rochas já mencionadas.

III.3.1 - Condições de Irradiação

a. Escolha dos invólucros para irradiação das amostras e padrões:

Os ensaios preliminares foram feitos empregando folhas de alumínio de uso doméstico, para confecção de invólucros de (3 cm x 4 cm) para irradiação das amostras e padrões. A vantagem de se empregar este tipo de invólucro, foi sem dúvida o baixo custo do material utilizado, bem como a minimização dos problemas de irradiação da amostra e padrão em geometrias diferentes ou com fluxos diferentes de nêutrons. A amostra e padrão foram irradiados muito próximos um do outro, visto que os envelopes de alumínio eram muito finos.

O inconveniente de se utilizar invólucro de alumínio, foi que a amostra para ser contada após irradiação teria que ser transferida para um outro recipiente não ativado, pois as folhas de alumínio de uso doméstico poderiam conter impurezas indesejáveis que provocam sérias interferências na análise. Esta operação de transferência de material irradiado deve ser feita cuidadosamente, para evitar a contaminação do laboratório com material irradiado, bem como a exposição do analista à radiação acima dos limites permitidos.

Outra possibilidade seria a irradiação em cápsulas de polietileno de alta pureza, que apresentam a vantagem de não ser necessária a transferência do material radioativo

para outro recipiente, o que evitaria que o operador fosse submetido à radiação. Mas o custo da análise tornar-se-ia muito alto, por se tratar de um material importado e além disso, não seria possível irradiar grande número de amostras no mesmo dispositivo de irradiação, "coelho", garantindo a mesma geometria de irradiação, sem a necessidade de se usar aferidores de fluxo. Como o tamanho destas cápsulas de polietileno é de 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura, em cada "coelho" só poderiam ser irradiadas apenas três cápsulas, sendo duas contendo padrões de Hf e Zr e a outra a amostra.

Face ao exposto, no presente trabalho utilizaram-se invólucros de alumínio para irradiação de amostras. O problema da exposição do analista à radiação, para transferência da amostra para um outro invólucro, para as medidas, praticamente não houve, uma vez que os radioisótopos em estudo eram de meias vidas longas podendo-se esperar o decaimento de vários radioisótopos de meias vidas curtas formados na irradiação.

No caso de irradiação com nêutrons epitérmicos as amostras e padrões em invólucros de alumínio, foram colocados em cápsulas de cádmio com espessura de 1 mm aproximadamente. Os nêutrons térmicos são barrados pela parede de cádmio da cápsula, permitindo assim, a irradiação apenas com nêutrons epitérmicos.

b. Tempo de Irradiação e Fluxo de Nêutrons:

O primeiro ensaio foi realizado com cerca de 100 mg da rocha GSP-1 contendo 530 ppm de Zr e 15 ppm de Hf, empregando um tempo de irradiação de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{17} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

O elemento Hf pode ser identificado pelos fotopicos do ^{181}Hf , porém os radioisótopos ^{90}Zr ou ^{91}Zr não foram detectados, mesmo após o decaimento dos radioisótopos de meias-vidas curtas como ^{24}Na , ^{140}La e ^{237}Np .

Ensaio posteriores foram então realizados usando a mesma amostra e tempos de irradiação de 8 horas, porém um fluxo de nêutrons térmicos mais intenso, de cerca de $10^{17} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, entretanto, mesmo assim nenhum dos fotopicos de ^{90}Zr foi observado.

Adotando-se um tempo de irradiação de 16 horas sob um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{17} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, pode-se detectar os picos de 724 e 757 keV do ^{90}Zr com a contagem realizada após 25 dias de decaimento. Assim sendo, ficou estabelecido para análise por ativação com nêutrons térmicos instrumental de Hf e Zr, esta condição de irradiação de 16 horas e fluxo de nêutrons da ordem de $10^{17} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

No caso de irradiação epitérmica, um tempo de decaimento de 5 dias foi suficiente para detectar o Zr. Isso somente foi possível devido à reduzida contribuição da atividade dos demais elementos presentes na amostra, que não se ativaram com nêutrons epitérmicos.

III.3.2 - Tempos de Decaimento

O tempo de decaimento adotado para a contagem das amostras e padrões, foi de cerca de 25 dias para o caso de irradiações térmicas e de cerca de 5 dias para irradiação epitérmica. Esses períodos de decaimento foram escolhidos de maneira a evitar a interferência da alta atividade induzida aos demais elementos da amostra, como o ^{24}Na e de radioisótopos de terras raras. A alta atividade induzida por estes radioisótopos impede a realização de medidas devido a saturação do detetor ou ainda, devido ao mascaramento das atividades menos intensas dos elementos de interesse que estão em baixas concentrações.

III.4 - Procedimento Adotado na Determinação do Fator de Interferência Devido a Fissão do Urânio

Na determinação do fator de interferência devido a fissão do urânio na análise de zircônio, foram irradiados padrões de urânio natural (50 ug) e Zr (50 ug) nas mesmas condições utilizadas para análise das rochas. O tempo de resfriamento foi o mesmo adotado para a contagem das rochas, embora fosse possível realizar a contagem com tempos de decaimento menores. As contagens foram realizadas no detetor de Ge(Li).

III.5 - Procedimento Adotado na Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons

III.5.1 - Irradiação Térmica

Cerca de 100 mg de cada rocha, colocados em invólucro de alumínio foram irradiados no reator nuclear IEA-R1 na posição 26B prateleira 7, onde o fluxo de nêutrons térmicos é de $9,76 \times 10^{12} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e o de epitérmicos é de $2,35 \times 10^{12} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. O tempo de irradiação foi de 16 horas.

Irradiou-se junto com as amostras, padrões preparados pipetando-se aliquotas das soluções padrões em papéis de filtro, secando-os com o auxílio de uma lâmpada de raios infravermelhos.

A massa do padrão de Hf utilizada foi de 5,0 ug e a massa do padrão de Zr foi de 50,0 ug.

Após cerca de 25 dias de resfriamento foram realizadas contagens no detetor de Ge(Li) ligado a um multianalisador de raios gama, um microcomputador para análise dos espectros de raios gama e eletrônica associada.

O elemento háfnio foi determinado pela medida do pico de raios gama de 482 keV enquanto que o zircônio foi determinado pelo pico de 757 keV.

As amostras foram contadas por um período entre 4 e 16 horas, enquanto que os padrões pipetados foram contados por cerca de 1,5 hora.

As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação empregando-se um programa de computação para cálculo de concentrações.

III.5.2 - Irradiação Epitérmica

Na irradiação epitérmica irradiaram-se as amostras nas mesmas condições daquelas empregadas para irradiações térmicas, com exceção do emprego de um invólucro de cádmio para barrar a passagem dos nêutrons térmicos.

O tempo de resfriamento foi de 5 dias e as contagens foram feitas também no detetor de Ge(Li).

III.6 - Procedimento Adotado para Determinação do Teor de Urânio Contido nas Rochas

Cerca de 50 mg de cada rocha e o padrão de urânio (50 ug) pipetado em papel de filtro, foram irradiados sob um fluxo de nêutrons epitérmicos de $10^{12} \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ por 8 horas.

Após 3 dias de resfriamento, as amostras e o padrão de urânio foram contados no detetor de Ge(Li), por cerca de 2 horas. O urânio foi determinado pelo pico de raios gama de 277 keV do ^{235}Np , proveniente da reação $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{235}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{235}\text{Np}$ de $t_{1/2} = 2,35$ dias.

**III.7 - Procedimento Adotado na Análise por Ativação
com Nêutrons com Separação Radioquímica do Zircônio**

Este método consistiu das seguintes etapas:

- a. Irradiação da amostra e padrão;**
- b. Dissolução da amostra e padrão irradiado;**
- c. Percolação da solução de rocha na resina;**
- d. Eluição dos interferentes;**
- e. Contagem da resina.**

a. Irradiação da Amostra e Padrão

Cerca de 100 mg de rocha e 10 mg do padrão de Zr (na forma de ZrO_2) foram colocados em envelopes de alumínio, separadamente e envoltos por um invólucro externo de cádmio, de espessura de 1 mm e irradiados sob um fluxo de $10^{13}n.cm^{-2}.s^{-1}$ por 32 horas.

b. Dissolução da Amostra e Padrão Irrradiados

Após 2 dias de decaimento radioativo, a amostra e o padrão de Zr foram transferidos cuidadosamente para 2 bequeres de teflon e antes de se proceder a dissolução, 5 mg de Zr (na forma de ZrO_2) foram adicionados à amostra para atuar como carregador.

A dissolução foi feita mediante a adição de 3 ml de HNO_3 e 6 ml de HF, ambos concentrados e, aquecimento à temperatura de $80^\circ C$ em recipiente fechado por cerca de 8 horas. Após resfriamento dos recipientes, estes foram abertos e levados a um banho de areia onde se deu a evaporação dos ácidos por aquecimento.

O resíduo foi tomado em água destilada e levado ao aquecimento, com posterior adição de 2 ml de HCl 8N. Após nova evaporação do ácido, a solução resultante foi diluída com água obtendo-se no final um volume de cerca de 30 ml.

c. Percolação da Solução de Rocha Dissolvida na Coluna de Resina

O pH da solução de rocha dissolvida foi acertado para o valor entre 1 e 2 usando algumas gotas de solução de NaOH 1,0 M. Posteriormente adicionaram-se 2 ml de NaF 0,6M a $pH=7$, para garantir a formação da espécie aniônica do complexo de zircônio. Neste momento, a solução estava pronta para ser percolada na coluna de resina aniônica.

Para percolação da solução-amostra na resina Amberlite, esta resina foi previamente tratada usando uma solução de NaOH 1,0 N e posteriormente a solução de HCl 1,0 N, seguida de lavagem com água destilada até total eliminação do ion cloreto.

A solução contendo rocha dissolvida foi então percolada através de uma coluna de resina de 15 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, a uma vazão de cerca de 0,5 ml por minuto.

d. Eluição dos Interferentes da Resina

Os interferentes constituídos de radioisótopos de terras raras, no caso ^{152}Eu e ^{154}Eu , foram eliminados pela percolação de 120 ml de água destilada através da coluna, a uma vazão de cerca de 0,5 ml por minuto.

e. Contagem da Resina

Transferiu-se a resina da coluna para um frasco de contagem tipo penicilina empregando-se a menor quantidade de água possível.

O padrão de Zr para medida foi preparado pipetando 100 ul da solução padrão de Zr no frasco de contagem tipo penicilina contendo praticamente a mesma quantidade de resina utilizada na separação, mais 2 ml da solução de carregador de Zr e 2 ml de solução de NaF 0,6M, para se

obter o padrão deste elemento na mesma geometria de contagem da amostra.

As contagens do ^{90}Zr na amostra e padrão foram realizadas no detetor de Ge hiperpuro. Na análise do espectro foram identificados picos de 724 e 757 keV do ^{90}Zr , os quais permitiram a quantificação do Zr livre da interferência do Eu, que pode ser comprovado pela ausência dos fotopicos do Eu, principalmente o de 1408 keV do ^{152}Eu .

Na Figura III.1 está o esquema utilizado para análise de zircônio com separação radioquímica.

III.8 - Determinação do Rendimento da Separação Radioquímica entre Zr e Eu pelo Método de Troca Iônica

A determinação do rendimento da separação radioquímica entre Zr e Eu foi feita empregando a rocha P-1 (cerca de 200 mg) não irradiada, onde adicionou-se 500 ul de traçador de ^{90}Zr e 250 ul de solução de traçador de ^{152}Eu e ^{154}Eu , antes da dissolução da rocha.

O procedimento de separação foi o mesmo utilizado na separação radioquímica descrita no item III.7.

O rendimento foi calculado a partir da contagem do padrão de zircônio e da resina contendo zircônio, no detetor de Ge hiperpuro.

III.9 - Interferência da Presença de Eu na Análise por
Ativação Instrumental do Zr.
Determinação da Relação [Eu]/[Zr]

Como o európio interfere na análise instrumental do zircônio, resolveu-se determinar a quantidade de Eu que pode estar presente numa amostra sem provocar interferência na análise do zircônio.

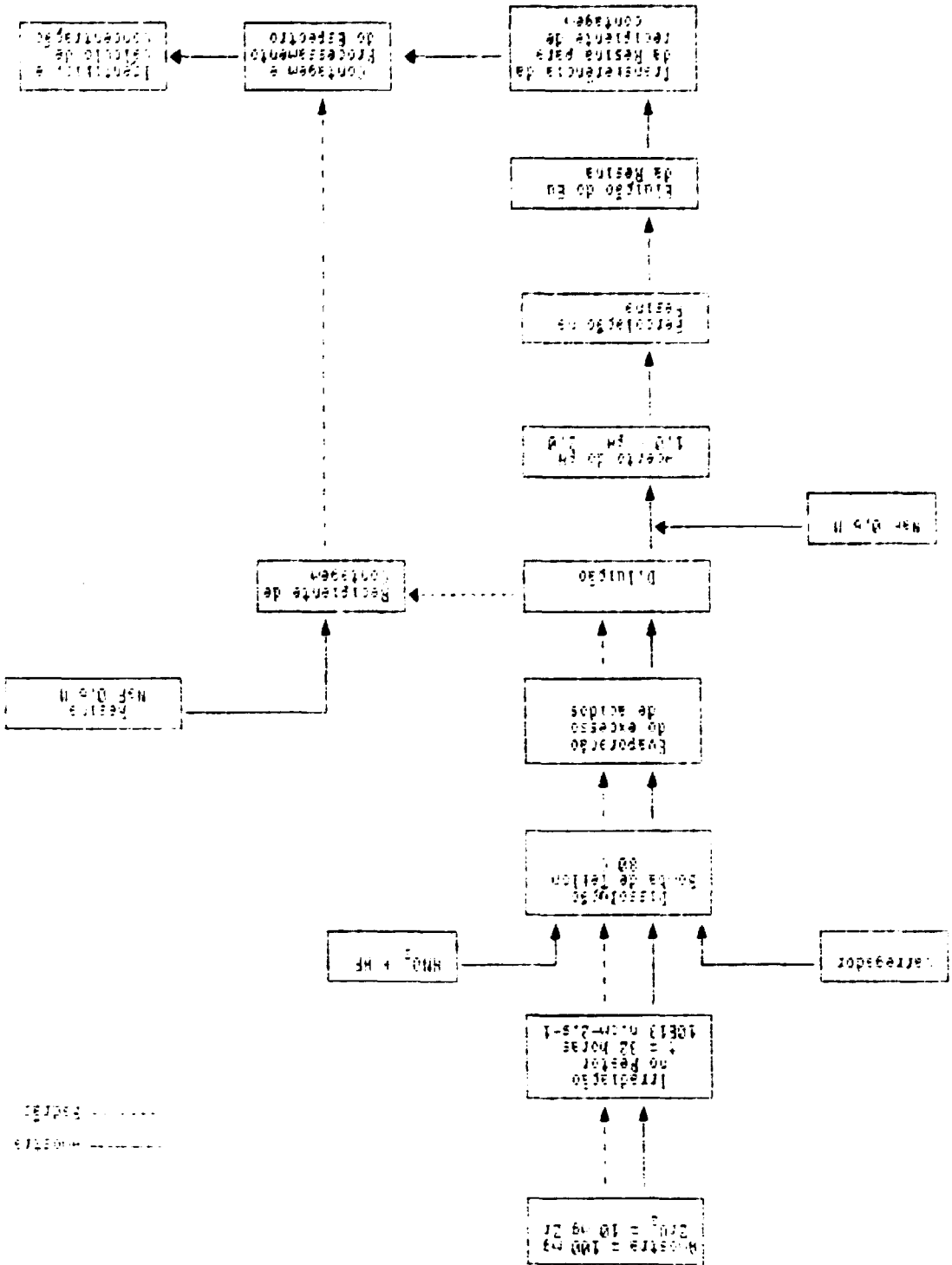
Obviamente esta quantidade depende da relação entre os teores de Eu e de Zr.

Esta relação foi estimada no presente trabalho fazendo-se a medida do ^{90}Zr (50,5 ug de traçador ^{90}Zr) em misturas contendo quantidades crescentes de traçador de ^{152}Eu ($m_{\text{Eu}} = 0, 5, 10, 15, \dots \text{ug}$).

Traçando o gráfico do número de contagens obtido no fotopico de 757 keV, em função da massa de traçador de ^{152}Eu adicionado, obteve-se o gráfico da Figura III.2.

Admitindo para as contagens do ^{90}Zr um desvio padrão relativo de cerca de 10%, podemos ver na Figura III.2 que a presença de Eu não afeta os resultados da análise de zircônio até a adição de 12,5 ug de Eu.

Consequentemente, para que não ocorra esta interferência, a relação entre os teores de Eu e Zr deve ser menor que 25×10^{-2} .

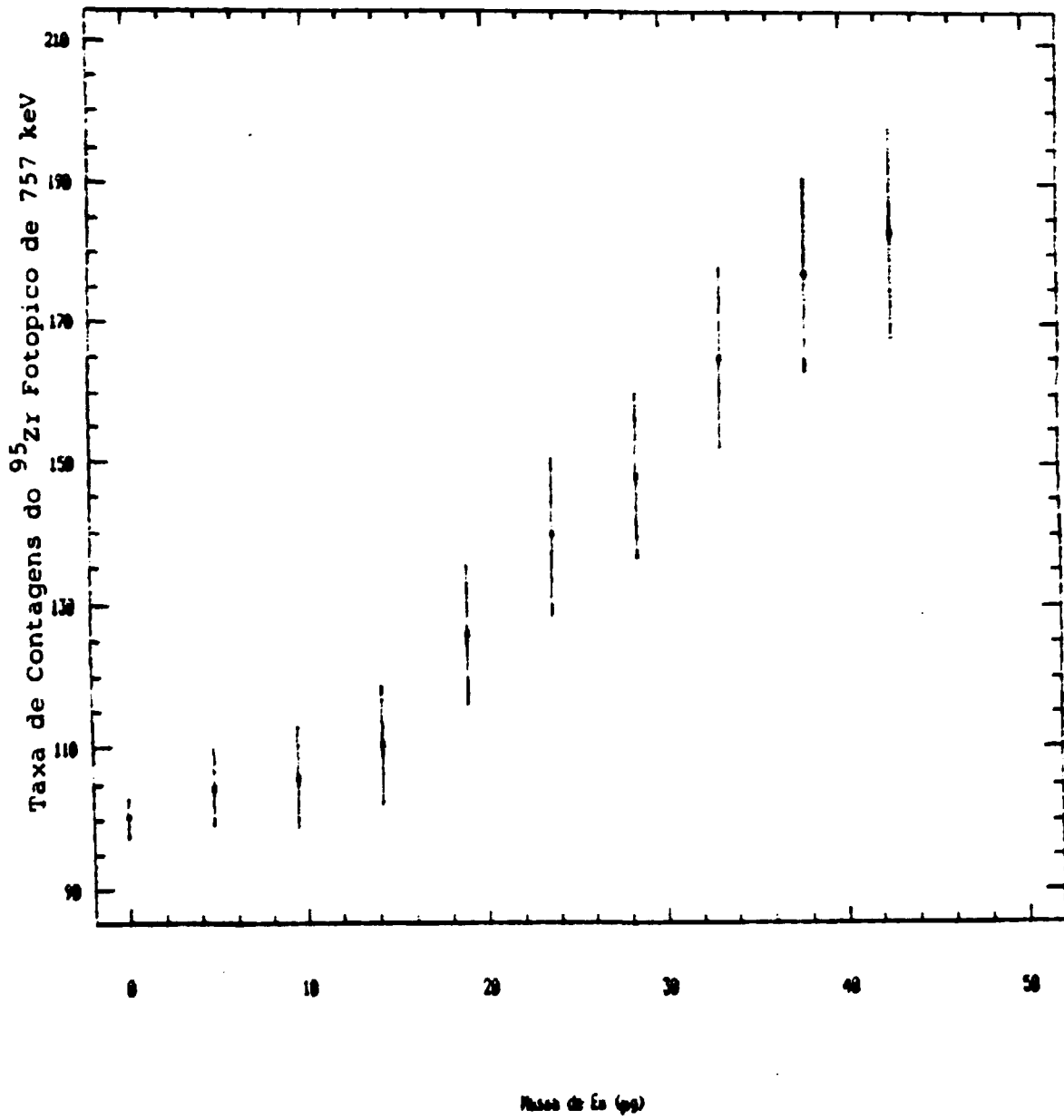


----- pesagem
----- amostra

Fluxograma para determinação de zircônio pelo método de análise por ativação com separação radioquímica

Figura III.1

Figura III. 2-Taxa de Contagens do ^{95}Zr em Função da Massa do Traçador de ^{152}Eu Adicionado a Mistura $^{95}\text{Zr} + ^{152}\text{Eu}$



CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estabelecimento das condições experimentais do método proposto, bem como os resultados obtidos na sua aplicação à análise de amostras geológicas.

IV.1 - Resultados das Análises de Háfquio pelo Método Instrumental de Análise por Ativação com Nêutrons.

Examinando-se os resultados obtidos para análise de háfquio, pelos métodos de ativação térmica e epitérmica da Tabela IV.1, verifica-se que na ativação térmica, a reprodutibilidade dos resultados foi semelhante à ativação epitérmica. Os desvios padrões relativos, na análise por ativação térmica variaram de 1,2 a 14%. Já na ativação epitérmica estes desvios padrões relativos variaram de 9,4 a 18%. Em ambos os casos de ativação, os resultados menos precisos foram obtidos para rocha W-1, que apresenta menor concentração de háfquio e conseqüentemente resultou baixa taxa de contagem do ^{181}Hf .

A análise por ativação com nêutrons epitérmicos, é uma alternativa interessante para a análise convencional de ativação com nêutrons, quando se deseja reduzir a ativação de elementos interferentes como o caso do sódio. Entretanto na análise do háfnio pode-se constatar que não houve melhoria significativa na precisão dos resultados.

A exatidão dos resultados para háfnio foi examinada fazendo uma comparação com os valores da literatura. Os resultados obtidos indicaram uma boa concordância com exceção do resultado obtido para rocha W-1 pelo método de ativação térmica, cujo erro relativo foi de 15%.

Relativamente às análises de háfnio nas rochas BB-1 e GB-1, não se pode fazer uma comparação rigorosa da exatidão dos resultados obtidos pelos dois modos de ativação, por não se dispor de valores certificados ou recomendados para estas duas rochas. Na Tabela IV.1, para essas rochas, são apresentados apenas resultados obtidos por Figueiredo e Marques (1989).

Com relação à análise de háfnio na rocha P-1, verifica-se que os valores obtidos pelo método de análise por ativação, são cerca de duas vezes maiores que o valor obtido pela técnica de fluorescência de raios-x, efetuada pelos pesquisadores do Laboratório de Fluorescência de Raios-X do IPEN. Não encontrando uma explicação plausível para estas discrepâncias considera-se bastante válido aplicar um terceiro método de análise para o Hf da rocha P-1, tal como a polarografia.

Tabela IV-1

Teores de Hf (ppm) obtidos pelos métodos de análise por ativação instrumental com nêutrons térmicos e epitérmicos

Amostra	PRESENTE TRABALHO Análise por ativação térmica				VALORES DA LITERATURA	
	número de análises	teor de Hf (ppm)	D _{RELZ}	E _{RELZ}	teor de Hf (ppm)	referência
GSP-1	5	15,30 ± 0,30	2,0	2,0	15,0 ± 1,3	Gladney et alii(1983)
N-1	5	2,2 ± 0,30	14	15	2,6 ± 0,3	Gladney et alii(1983)
P-1	5	17,4 ± 0,50	2,9		9 ^a	
GB-1	5	5,18 ± 0,06	1,2		5,6 ± 0,2 5,50	Figueiredo e Marques (1989) Linhares (1991)
BB-1	5	4,50 ± 0,58	11		4,83 ± 0,00 5,63	Figueiredo e Marques (1989) Linhares (1991)

Amostra	PRESENTE TRABALHO Análise por ativação epitérmica				VALORES DA LITERATURA	
	número de análises	teor de Hf (ppm)	D _{RELZ}	E _{RELZ}	teor de Hf (ppm)	referência
GSP-1	4	15,9 ± 1,50	9,4	6,0	15,0 ± 1,3	Gladney et alii(1983)
N-1	4	2,74 ± 0,50	18	5,4	2,6 ± 0,3	Gladney et alii(1983)
P-1	4	18,30 ± 2,00	11		9 ^a	
GB-1	4	5,65 ± 0,59	10		5,6 ± 0,2 5,50	Figueiredo e Marques (1989) Linhares (1991)
BB-1	4	4,77 ± 0,67	14		4,83 ± 0,00 5,63	Figueiredo e Marques (1989) Linhares (1991)

* este resultado foi obtido pelo método de fluorescência de raios-X pela sra. Vera Lucia Salvador neste instituto

E_{RELZ} erro relativo porcentual

D_{RELZ} desvio padrão relativo

IV.2 - Fator de Interferência da Fissão do Urânio na Análise por Ativação Neutrônica do Zircônio

Relativamente ao estudo da interferência da fissão do urânio na análise de zircônio pelo método de ativação com nêutrons, foram determinados experimentalmente e também calculados aplicando a relação (II.3e) os fatores F, para correção dessa interferência para o caso de irradiações com nêutrons térmicos e epitérmicos. Para cálculo de F teórico, foram usados os seguintes valores: f (rendimento da fissão) = 6,5%; Fluxo térmico = $9,76 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; Fluxo epitérmico = $2,35 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; e dados nucleares do Apêndice I.

Esses resultados são dados na Tabela IV.2, juntamente com os valores de F obtidos por outros pesquisadores. A Tabela IV.2 mostra que os valores de F experimentalmente obtidos na irradiação térmica, pelos diversos autores variam entre 8,4 e 11,3 e o valor obtido no presente trabalho $8,22 \pm 0,15$, está bastante próximo do valor 8,4 obtido por Korotev et alii. (1985). Esta discrepância de resultados de F pode ser atribuída à irradiação em reatores com diferentes relações de fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos, conforme mostra a relação (II.3e), que convém ser novamente descrita para evidenciar esta observação.

$$F = \frac{M_{Zr} a_U f [\sigma_{th,U} + (\phi_{ep} / \phi_{th}) \sigma_{ep,U}]}{M_U a_{Zr} [\sigma_{th,Zr} + (\phi_{ep} / \phi_{th}) \sigma_{ep,Zr}]} \quad (II.3.e)$$

Também no caso da ativação com nêutrons epitérmicos estes fatores $F_{ep,exp}$ nos trabalhos da literatura variam muito, de 1,66 a 3,95, enquanto que no presente trabalho foi obtido o valor 2,0. Para este resultado não foi encontrada uma explicação para estas discrepâncias. Esta mesma observação foi apresentada por Landsberger (1986).

Tabela IV.2

Valores do Fator de Interferência F (g de Zr/g de U)

Determinação Experimental e Cálculo Teórico.

AUTOR	$F_{th,exp} (**)$	$F_{epit,exp}$	$F_{th,teo}$	$F_{epit,teo}$
ESTE TRABALHO	$8,22 \pm 0,15$	$2,0 \pm 0,4$	5,33	0,94
KUMAR et alii (1977)	$10,8 \pm 0,7$	*	12	*
GLASCOCK et alii (1986)	$11,3 \pm 0,2$	*	10,5	*
LANDSBERGER (1986)	$10,9 \pm 0,9$	$3,95 \pm 0,2$	*	*
MEYER (1982)	9,77	1,66	*	*
VOBECKY (1979)	9,6	2,6	*	*
POTTS et alii (1986)	9,8	*	*	*
TIAN et alii (1986)	9,9	*	*	*
GOUVEIA et alii (1986)	10,5	*	11,7	*
KOROTEV et alii (1985)	8,4	*	*	*

* valores não apresentados pelos autores

** Os índices th e epit indicam, respectivamente, irradiação térmica e epitérmica. Os índices exp e teo indicam, respectivamente, determinação experimental e cálculo teórico.

IV.3 - Resultados das Análises de Urânio nas Rochas

O conhecimento do teor de urânio nas rochas analisadas, foi necessário para que se pudesse descontar a contribuição deste elemento na determinação do teor de zircônio.

Os valores obtidos encontram-se na Tabela IV.3, onde são mostrados os teores de urânio contidos nas rochas em estudo, bem como a contribuição da fissão do urânio na análise de Zr, na ativação térmica C_{term} e epitérmica C_{epit} .

TABELA IV.3

Teor de Urânio contido nas Rochas

Rocha	Urânio (ppm)	C_{term} (ppm)	C_{epit} (ppm)
GSP-1	$2,6 \pm 0,3$	21,4	5,2
W-1	$0,59 \pm 0,13$	4,85	1,2
P-1	$107,3 \pm 0,9$	882	214,6
BB-1	$1,5 \pm 0,3$	12,3	3,0
GB-1	$5,42 \pm 0,10$	44,6	10,8

C_{term} : Contribuição do urânio na análise de Zr na ativação térmica

C_{epit} : Contribuição do urânio na análise de Zr, na ativação epitérmica

IV.4 - Resultados das Análises de Zircônio pelo Método Instrumental de Ativação com Nêutrons

Os valores dos teores de zircônio obtidos pelos métodos de ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, (valores corrigidos com relação à interferência da fissão do urânio) encontram-se na Tabela IV.4, juntamente com os valores da literatura para as rochas padrões em estudo. Para a rocha P-1 apresenta-se o resultado obtido pelo método de fluorescência de raios-x, uma vez que não se dispõe também o seu valor de certificado de análise.

Embora os resultados obtidos para a rocha GSP-1, na ativação com nêutrons térmicos, serem ligeiramente mais precisos (desvio padrão relativo de 10%) que a ativação com nêutrons epitérmicos (desvio padrão relativo de 16%), verificou-se que a irradiação com nêutrons epitérmicos apresenta vantagem, porque há redução na ativação dos demais constituintes da amostra e também devido ao fato da secção de choque do ^{90}Zr ser mais alta para nêutrons epitérmicos do que para nêutrons térmicos, como pode ser constatado no Apêndice I. Essa vantagem foi constatada na análise da rocha W-1, onde não foi possível detectar o ^{90}Zr no espectro da ativação térmica, enquanto que, pelo método de ativação epitérmica, foi possível determinar o teor de zircônio mas com desvio padrão relativo de 26% e percentagem de erro relativo de 32%. Estes valores elevados de desvio padrão e percentagem de erros relativos indicaram a necessidade de efetuar separação radioquímica para rochas que apresentam baixo teor de

zircônio e interferência de outros elementos constituintes da matriz.

Na rocha BB-1 foi realizada uma única determinação instrumental do elemento zircônio, e o valor do teor de zircônio obtido, como pode ser visto na Tabela IV.4, está entre os dois valores apresentados por Linhares (1987) para rochas padrões brasileiras.

Os valores apresentados por estes pesquisadores são resultados da intercomparação das rochas BB-1 e GB-1, cujas análises para zircônio foram realizadas por apenas dois diferentes laboratórios, por diferentes métodos.

A rocha GB-1 apresentou valores concordantes entre os dois métodos de ativação, térmica e epitérmica, sendo que do teor de zircônio encontrado para a ativação epitérmica, apresentou desvio padrão relativo de 4%, ou seja, cinco vezes menor que o desvio padrão relativo do método de análise por ativação com nêutrons térmicos.

Na análise da rocha P-1, o método empregando ativação térmica apresentou desvio padrão relativo de 2,0%, enquanto que o método empregando ativação com nêutrons epitérmicos apresentou desvio padrão de 14%, sendo que os valores do teor de zircônio obtidos pela ativação térmica e epitérmica os dois métodos apresentaram resultados bastante concordantes entre si. Quando comparado com o resultado obtido pelo método de fluorescência de raios-x, verifica-se que não há grande discrepância na determinação do teor de zircônio, como foi verificado para o caso do háfnio.

Tabela IV-4

Teores de Zr (ppm) obtidos pelos métodos de análise instrumental por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos

Amostra	PRESENTE TRABALHO Análise por ativação térmica				VALORES DA LITERATURA	
	número de análises	teor de Zr (ppm)	D _{RELZ}	E _{RELZ}	teor de Zr (ppm)	referência
GSP-1	5	666±66	9.9	26	530±70	Gladney et alii(1983)
H-1	5	não detectado			100±9	Gladney et alii(1983)
P-1	5	975±20	2.0		875*	
GB-1	5	208±43	21		130 e 171 165 e 211	Linhares (1987) Linhares (1991)
BB-1	1	199			186 e 255 183 e 229	Linhares (1987) Linhares (1991)

Amostra	PRESENTE TRABALHO Análise por ativação epitérmica				VALORES DA LITERATURA	
	número de análises	teor de Zr (ppm)	D _{RELZ}	E _{RELZ}	teor de Zr (ppm)	referência
GSP-1	4	659±100	16	24	530±70	Gladney et alii(1983)
H-1	4	132±34	26	32	100±9	Gladney et alii(1983)
P-1	4	1035±145	14		875*	
GB-1	3	217±9	4		130 e 171 165 e 211	Linhares (1987) Linhares (1991)
BB-1	2	237±40	17		186 e 255 183 e 229	Linhares (1987) Linhares (1991)

* este resultado foi obtido pelo método de fluorescência de raios-X pela sra. Vera Lucia Salvador neste instituto

E_{RELZ} erro relativo porcentual

D_{RELZ} desvio padrão relativo

IV.5 - Rendimento da Separação Radioquímica do Zircônio, pelo Método de Troca Iônica

Os valores da porcentagem de recuperação de zircônio na separação encontram-se na Tabela IV.5.

Das cinco determinações feitas, obteve-se a média da porcentagem de recuperação de $(93,1 \pm 4,4)\%$ que mostra uma boa recuperação de zircônio e uma boa reprodutibilidade do método proposto, apresentando um desvio padrão relativo de 4,7%.

Com relação a presença do $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ na coluna de resina foi verificado que a quantidade deste elemento na coluna é desprezível.

Tabela IV.5

Rendimento da Separação Radioquímica do Zircônio pelo Método de Troca Iônica

Ensaio nº	% Rendimento
1	$87,8 \pm 4,7$ (a)
2	$98,3 \pm 4,3$
3	$91,0 \pm 4,6$
4	$97,0 \pm 7,2$
5	$91,5 \pm 5,3$
Média	$93,1 \pm 4,4$ (b)

a = Desvio padrão referente às contagens

b = Desvio padrão da média

IV.6 - Análise por Ativação com Nêutrons do Zircônio com Separação Radioquímica

Os valores obtidos na determinação do teor de zircônio pelo método de análise por ativação com nêutrons, seguida de separação radioquímica (AANR), para as rochas W-1 e BB-1, estão apresentados na Tabela IV.6. Para o cálculo desses valores foram levados em consideração, o rendimento da separação radioquímica e a correção devida a fissão do urânio. Foram obtidos resultados com desvio padrão relativo de 2,2% para a rocha W-1 e 3,3% para rocha BB-1.

O erro relativo determinado para a rocha W-1 foi de 2,9% , o que demonstrou que o método analítico apresenta uma boa exatidão.

Tabela IV.6

Teor de Zr determinado pelo método de análise por ativação com
separação radioquímica para as rochas W-1 e BB-1

Amostra	número de análises	teor de Zr (ppm)	D _{RELZ}	E _{RELZ}	literatura	referência
W-1	5	97,2±2,1	2,2	2,9	100±9	Gladney et alii (1983)
BB-1	5	223,5±7,5	3,3	---	106 e 255 133 e 229	Linhares (1987) Linhares (1991)

E_{RELZ} erro relativo porcentual

D_{RELZ} desvio padrão relativo porcentual

Para uma melhor ilustração da análise com separação radioquímica, são apresentados na Figura IV.1 o espectro da rocha W-1 irradiada, antes da separação e na Figura IV.2, o espectro após a separação radioquímica, no qual encontra-se o fotopico de 757 keV do ^{90}Zr no canal 1513, bastante nítido e livre de interferências.

Figura IV. 1- Parte do Espectro de Raios Gama da Rocha W-1
Antes do Processamento.

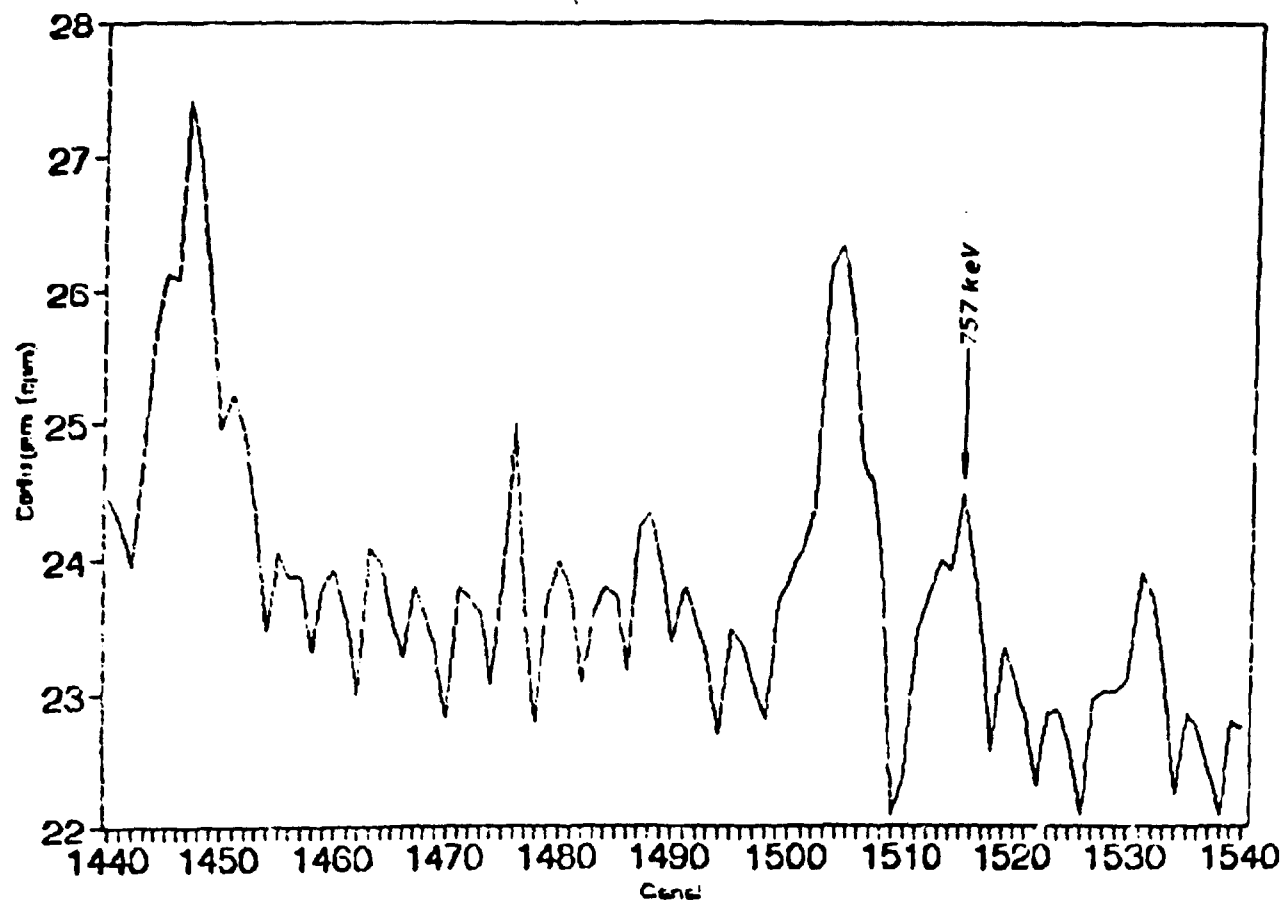
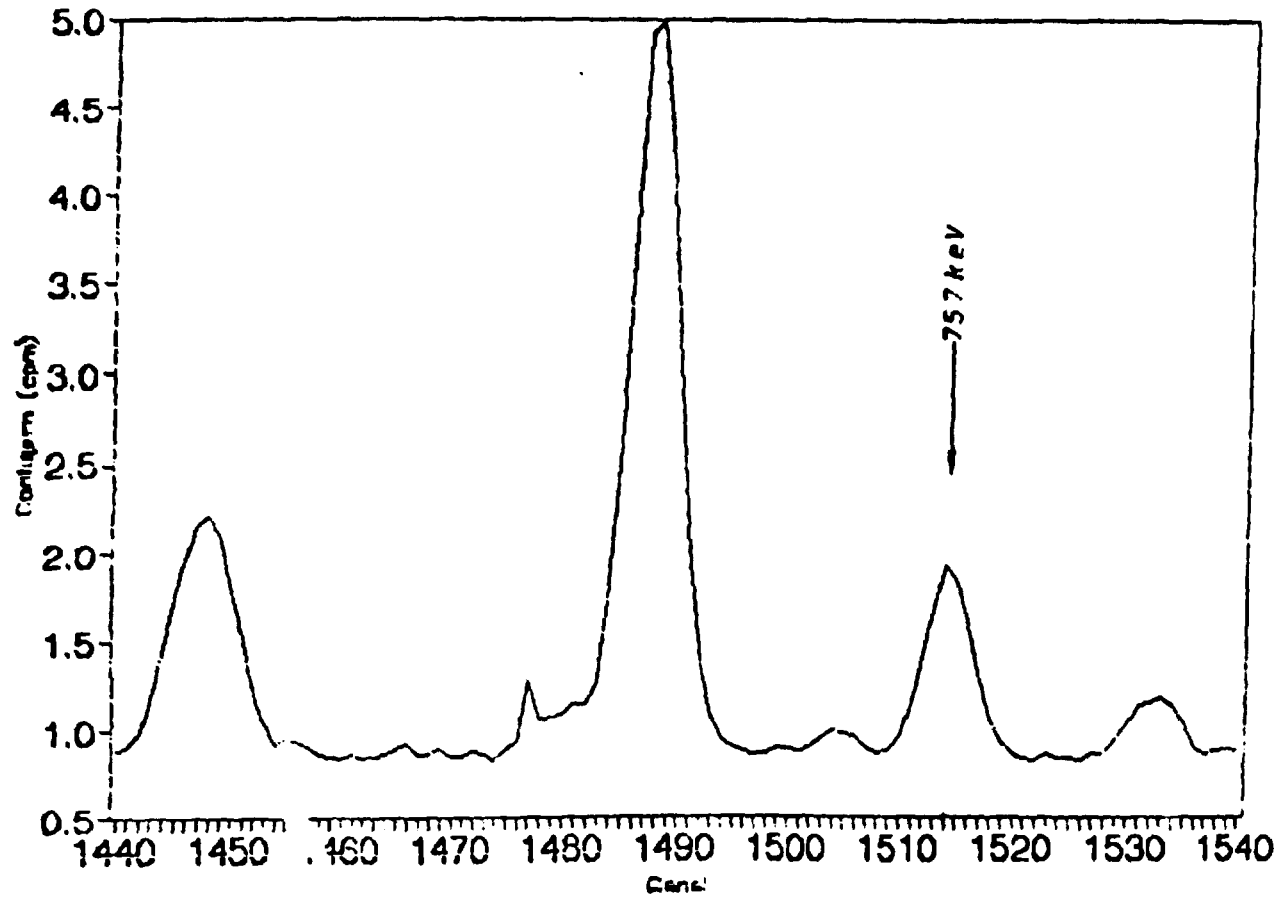


Figura IV. 2- Parte do Espectro de Raios Gama da Rocha W-1
Após o Processamento.



IV.7 - Limite de Detecção

Foi determinado o limite de detecção de hafnio e zircônio para as amostras em estudo, para se ter uma idéia da sensibilidade do método instrumental de ativação com nêutrons epitérmicos na análise de diferentes rochas.

Os valores obtidos estão apresentados na Tabela IV.7.

TABELA IV.7

Limite de detecção de hafnio e zircônio na análise das rochas pela ativação com Nêutrons Epitérmicos (método puramente Instrumental)

Amostra	Hf (ppm)	Zr (ppm)	Tempo de contagem (min)
GSP-1	0,95	237	167,2
W-1	0,62	175	398,6
P-1	1,46	394	79,7
GB-1	0,80	208	158,7
BB-1	0,47	136	797,7

Os valores de limite de detecção foram determinados aplicando a fórmula $LD = 3\sigma$, descrita por Wobrauschek e Aiginger (1976), onde LD é o limite de detecção em contagens e σ é o desvio padrão da taxa de contagem de fundo obtido no espectro da amostra, para um determinado tempo de contagem.

Para obtenção do limite de detecção (LD) em ppm basta multiplicar 3σ pelo fator $M_p/c_p \cdot M_a$, onde:

M_p : é a massa do elemento no padrão irradiado em microgramas

c_p : é a taxa contagem do padrão irradiado e medido nas mesmas condições da amostra;

M_a : é a massa em gramas da amostra de rocha irradiada

Relativamente aos resultados dos limites de detecção, verifica-se que estes limites dependem da amostra, uma vez que a taxa de contagem de fundo (área sob o pico) da amostra depende dos seus elementos constituintes. Os valores dos limites de detecção apresentados na Tabela IV.7, indicam a alta sensibilidade do método empregado.

CAPITULO V

CONCLUSões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o método de análise por ativação neutrônica pode ser aplicado satisfatoriamente na determinação de háfnio e zircônio em materiais geológicos.

Relativamente à análise do háfnio, foi verificado que este elemento pode ser analisado pelo método puramente instrumental de análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, pela medida do fotopico 482 keV do ^{181}Hf . No que concerne ao problema de interferência na detecção deste pico, foi a impossibilidade de se efetuarem as medidas logo após a irradiação térmica, devido a alta atividade induzida aos demais constituintes da amostra, do contínuo Compton do ^{24}Na e da alta atividade do fotopico de 497 keV do ^{140}La , de meia vida 40,27 h, que mascaram as atividades de ^{181}Hf . Para sanar estas interferências as medidas foram feitas após algumas semanas de decaimento, quando o fotopico de ^{181}Hf se apresentou nitido, livre de interferências.

Deve se notar que como o Hf pode ser determinado instrumentalmente, um grande número de trabalhos apresentam resultados para este elemento, ao contrário do zircônio.

Já a determinação do zircônio, nem sempre pode ser feita pelo método instrumental de análise por ativação, uma vez que o problema de interferência na análise do zircônio depende das condições de irradiação, do sistema de contagem e principalmente da constituição da matriz. O artifício de se utilizar períodos longos de decaimento a fim de esperar o decaimento de atividades correspondentes aos elementos de meias vidas curtas nem sempre pode ser empregado. Visto que, os radioisótopos interferentes de ^{152}Eu e ^{154}Eu apresentam meias vidas maiores que a do ^{90}Zr , e neste caso o problema só pode ser solucionado fazendo uma separação química após a irradiação das amostras.

Neste trabalho o método de troca iônica aplicado na separação entre ^{90}Zr e radioisótopos ^{152}Eu e ^{154}Eu foi bastante eficiente conforme mostraram os resultados já apresentados.

Para utilização da técnica de análise por ativação com nêutrons na análise de zircônio em rochas, se faz necessária a separação radioquímica, dependendo do teor de európio na matriz. Concluiu-se também que para o caso da análise do zircônio, a ativação epitêrmica é bastante favorável quando comparada à térmica, uma vez que a ativação epitêrmica reduz o problema de interferência e requer menor tempo de decaimento para a realização da análise.

Um dos problemas na ativação com nêutrons epitérmicos seria talvez a alta dose de radiação que o analista pode estar exposto durante a remoção da amostra da cápsula de cádmio com alta radioatividade induzida.

Entretanto isto poderá ser resolvido com a montagem de um sistema automático para abertura de amostras irradiadas, cuja instalação se encontra em andamento.

Relativamente a presença de urânio nas amostras, concluiu-se que este elemento pode levar a erros na determinação do zircônio como mostram os valores de fatores de interferência. Além disso como este fator depende dos fluxos de nêutrons, da relação ϕ_{ep} / ϕ_{en} e da exatidão com que os parâmetros secção de choque e rendimento da fissão são determinados, é aconselhável usar F determinado experimentalmente.

A respeito da diferença entre os valores de fatores de interferência F determinado experimentalmente e teoricamente se deve provavelmente a variação nos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos, entre a época em que eles foram medidos e a época em que os valores de F foram determinados experimentalmente decorrente da mudança de configuração do reator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, F.; DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J. Radioanal. Chem., 3:99-125, 1969.
2. AFAZAL, M.; HANIF, J.; HANIF, I.; OADEER, R.; SALEEM, M. Determination of zirconium and hafnium in solution by X-ray fluorescence spectrometry. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 139(2):203-14, 1990.
3. AL-JOBORI, S. M.; KETTANEH, Y. A. H.; MUSTAFA, J. A. Multi-element determination in silicate rocks by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 120(1):3-12, 1988.
4. AL-JOBORI, S. M.; AL-ATIA, M. J.; JALIL, M.; HUSSIEN, A. K. INAA of Zr, La, Ce and Nd in geological samples in the presence of different uranium concentrations. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 139(1):31-36, 1990.
5. ASUBIOJO, O. I.; DE LANCEY, K.; GUINN, V. P. Multielement analysis of Northwestern Nigerian rocks by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem., articles 88(2),:389-96, 1985.

6. BUTLER, JR. ; THOMPSON, A. J. Zirconium:hafnium in some igneous rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 29:167-75, 1965.

7. CHIARAMONTI, P. C.; CAPALDI, G.; CENSI, P.; CUNDARI, A.; DE MIN, A.; GOMES, C. B.; DRUÈ, D.; PETRINI, R.; PICCIRILLO, EM.; VELASQUEZ, V. F. Geoquímica dos complexos alcalinos potássicos do Paraguai Centro-Oriental. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil.1991,V-1,pp.100-108.

8. ERDTMANN, G.; PETRI, H. Nuclear activation analysis: Fundamental and techniques. In: KOLTHOFF, I. M. Treatise on analytical chemistry. Part I, Vol. 14, New York, N. Y., 1985 p516.

9. ESSON, J.; HAHN-WEINHEIMER, P.; JOHANNING, H. Determination of hafnium by neutron activation, and variation in the Zr/Hf ratio of some granite masses. Talanta, 15:1111-8, 1968.

10. FIGUEIREDO, M.C.H.; CAMPOS NETO,M.C. Geoquímica dos granitóides de Muntz Freire,E.S. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil.1991, V-1, pp. 245-248.

11. FIGUEIREDO, A. M. G.; MARQUES, L.S. Determination of rare earths and other trace elements in Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. Geochimica Brasiliensis, 3(1):1-8, 1989.

12. GLADNEY, E. S.; BURNS, C. E.; ROELANDTS, I. 1982 Compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey Rock standards. Geostand. Newslett. 7(1):3-226, 1983.

13. GLASCOCK, M. D.; NABELEK, P. I.; WEINRICH, D. D.; COVENY Jr., D. D. Correcting for uranium fission in instrumental neutron activation analysis of high-uranium rocks J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 99(1):121-31, 1986.

14. GOUVEIA, M. A.; BARROS, J. S.; JESUS, M. T.; FREITAS, M. C. Combination of neutron activation, atomic absorption spectroscopy and conventional methods in elemental analysis of silicate rocks. J. Radioanal. Nucl. Chem., Article, 92(2)265-70, 1986.

15. GOUVEIA, M. A.; PRUDENCIO, M. I.; FREITAS, M. C.; MARTINHO, E.; CABRAL, J. M. P. Interference from uranium fission products in the instrumental neutron activation analysis of rare earths, zirconium, and ruthenium in rocks and minerals. In: Activation analysis: 7th International

Conference Modern Trends held in Copenhagen, June 23-27, 1986, V-2, MAG 1-11.

16. KOROTEV, R. L.; LINDSTROM, D. L.; Interferences from fission of ^{235}U in INAA of rocks. Trans. Am. Nucl. Soc. 49:177-78, 1985

17. KUMAR, P. A.; GARG, A. N.; EHMANN, W. D. Precise simultaneous determination of zirconium and hafnium in silicates rocks, meteorites and lunar samples. J. Radioanal. Nucl. Chem. 40:51-64, 1977.

18. LANDSBERGER, S. Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis. Chemical Geology. 57:415-21, 1986.

19. LINHARES, P. S. Estado atual do estudo comparativo interlaboratorial das amostras padrões Granito (GB-1) e Basalto (BB-1) do Departamento de Geoquímica da UFBA. In: Anais do 18º congresso brasileiro de Geoquímica, realizado em 1987, V-1, p.327-40.

20. LINHARES, P. S. Elementos traços nos padrões geoquímicos granito (GB-1) e basalto (BB-1) 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil, 1991, V-2, pp.430-434

21. MEYER, G. Interférence de la fission de ^{235}U sur le dosage des lanthanides et du zirconium par activation neutronique. Radiochem. Radioanal. Lett. 52:233-38, 1982.

22. MIGNONSIN, E. P.; ROELANDTS, I. Simultaneous determination of zirconium, hafnium and thorium in silicate rocks by neutron activation and anion exchange separation. Radiochem. Radioanal. Letters. 25(1):41-54, 1976.

23. OLIVEIRA, M.A.F.T.; GOMES, L.C.C.; ARAUJO, C.B.; MARQUES, E.C.L. Comparação entre os enxames de diques máficos de Camacã e Ilheus - Olivença, Bahia - Brasil: Aspectos geoquímicos e petrológicos. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil.1991,V-1,pp.169-172.

24. PHILIPP, R.P.; GOMES, M.E.B.; ALMEIDA, D.P.M.; PINTAUDE, D. Granito Bela Vista: Um exemplo do magmatismo alcalino no setor oriental do escudo sul rio grandense. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil.1991,V-1,pp.152-157.

25. POTTS, P. J.; THORPE, O. W.; ISAACS, M. C.; ROGERS, N. W. Instrumental neutron activation analysis of fourteen carbonate reference material from the NBS and Geoge Frederic Smith and the Bureal of Analised Samples. Geostand. Newsl. 9:173-79, 1986.

26. SALEH, A. I.; WOITTEZ, J. R. W.; WALS, G. D.; DAS, H. A. Interferences from uranium fission in neutron activation analysis in an Argonaut-type low flux reactor. J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 144(3):165-172, 1990.

27. SEIXAS, L.A.R.; BAORS, F.J. Características geoquímicas das rochas ultramórficas do lineamento Congonhas, Minas Gerais - Brasil. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil. 1991, V-1, pp.185-190.

28. SERBINOVICH, V. V.; ANTONOVICH, V. P.; PSHETAKOVSKAYA, N. A. Determination of zirconium and hafnium in the presence of one another. J. Anal. Chem. URSS. 11(7)867-81, 1986.

29. SETSER, J. L. ; EHMANN, W. D. Zirconium and hafnium abundances in meteorites tektites and terrestrial materials. Geochim. Cosmochim. Acta. 28:769-82, 1964.

30. SHER, R. Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1974. (AIEA inf-156).
31. SICHEL, S.E.; SIGURDSSON, H. Variação geoquímica ao longo do lineamento de Camarões: Montes submarinos, basaltos continentais e nódulos de Lhrzolito. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Resumos. São Paulo-Brasil.1991,V-1,pp.112-117.
32. SUESS, H. E. Abundances of the elements. Rev. Mod. Phys. , 28(1):53-74, 1956.
33. TIAN, J.; CHOU, C. L. and EHMANN, W. D. Determination of major and trace elements in Loess, Paleosol and precipitation layers in a pleistocene Loess Section, China by INAA. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1986.
34. VOBECKY, M. Nuclear interferences of uranium fission products in neutron activation analysis. Radiochem. Radioanal. Lett. 37:231-32, 1979.

35. WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. X-Ray total reflection fluorescence analysis. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Measurements, detection and control of environmental pollutants proceedings of a symposium held in Vienna, 15-19 March, 1976. Vienna, IAEA, 1976 pp.187-196.

APÊNDICE

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS NO PRESENTE TRABALHO
SMER(1974) E ADAMS E DAVIS(1969)

Isotopo Alvo	Radioisotopo Formado	Abundancia Isotopica(%)	Meia vida	Seccao de choque (barns)	Integral de Ressonancia (barns)	Energias dos Raios gama(keV)
^{174}Hf	^{176}Hf	0,18	70 d	390 ± 55	---	86,9; 343,6; 432,8
^{170}Hf	^{170}Hf	27,14	18,6 s	52 ± 6	---	160,6; 214,3
^{170}Hf	^{180}Hf	13,75	5,5 h	$0,34 \pm 0,03$	---	57,5; 93,4; 215,3; 332,2; 443,1
^{180}Hf	^{181}Hf	35,24	42,3 d	$12,6 \pm 0,7$	28	133,1; 345,7; 482,2
^{92}Zr	^{95}Zr	17,4	65 d	0,052	0,386	724; 756,6
	^{95}Nb	---	98 h	---	---	235,7
	^{95}Nb	---	35d	---	---	765,8
^{96}Zr	^{97}Zr	2,8	17 h	$(5 \pm 1) \times 10^{-2}$	5,0	253,9; 355,6; 507,9; 1147,9
	^{97}Nb	---	60 s	---	---	743,3
	^{97}Nb	---	2,1 min	---	---	658,1
^{238}U	fissao	0,73	---	504	280	---
^{230}U	^{230}U	99,27	3,5 min	$2,72 \pm 0,02$	200	74,7
	^{230}Np	---	2,35 d	---	---	186,1; 228,2; 277,5; 315,7; 334
^{151}Eu	^{152}Eu	47,02	9 h	2800 ± 300	2600	121,8; 344,2; 841,6; 963,5; 1315; 1388,9
	^{152}Eu	---	12 a	5300 ± 300	7000	121,8; 224,6; 344,2; 411; 733,9; 756; 964,1; 1806; 1090; 1112; 1212; 1259; 1407,5; 1528
^{183}Eu	^{184}Eu	52,18	16 a	400 ± 100	1500	123,1; 591,5; 723,1; 1808,5; 1274,3; 1595,3

$n_{\text{Zr}} = 91,22$

$n_{\text{U}} = 230,03$