

## ESTUDO DO CONTROLE ANALÍTICO EM ANÁLISES DE MATERIAL ARGILOSO REALIZADAS POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

**José Osman dos SANTOS (1, 2); Casimiro Sepúlveda MUNITA (2); Paulo Tadeu Meira e  
Silva de OLIVEIRA (3)**

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica de Sergipe, UNED Lagarto, Rodovia Lourival Batista S/N, Povoado Carro Quebrado, 49400-000, Lagarto, SE, Brasil, e-mail: osmansantos@ig.com.br

(2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e-mail: camunita@ipen.br

(3) Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo, e-mail: poliveir@ime.usp.br

### RESUMO

A implantação de normas relacionadas ao controle de qualidade nos laboratórios de química analítica tem sido motivo de preocupação. Com base nos resultados obtidos, aceitam-se ou rejeitam-se matérias – primas, processos são modificados e decisões são tomadas em relação à proteção do meio ambiente e à saúde humana. Dentro deste contexto, neste trabalho, determinaram-se as concentrações de Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn em dois materiais de referência: Brinck Clay – NIST-SRM-679 e IAEA – Soil -7, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) para verificar a qualidade analítica dos resultados. O desvio padrão relativo para Ba, K, Nd, Sm, Tb e U no Brinck Clay foi maior que 10%. Esses elementos, mais o Rb, apresentaram o mesmo comportamento no Soil – 7. Por outra parte, pôde ser constatado que todos os elementos determinados para Brinck Clay, com exceção do U e Sm, apresentaram  $|Z_{score}|$  menor que 2, o que é considerado satisfatório. Já para o IAEA – Soil – 7, a maioria dos elementos analisados apresentaram  $|Z_{score}|$  menor que 2. Para a identificação dos resultados discrepante nas análises realizadas foi utilizada a distância de Mahalanobis clássica, usando como valor crítico o critério lambda Wilks, o que mostrou que nenhuma amostra foi discrepante. Assim, obteve-se que o método utilizado para análise de materiais argilosos é exato e preciso, para aplicações diversas aplicações.

**Palavras-chave:** controle de qualidade, AANI, Análise multicomposicional, Distância Mahalanobis.

## 1. INTRODUÇÃO

A busca pela otimização da qualidade e da produtividade para produtos e serviços, nos diversos setores, tem estado presente em todos os ambientes produtivos, principalmente, como resultado da crescente competitividade dos mercados, cada vez mais competitivos e globalizados. Dessa forma, novos produtos e serviços são constantemente apresentados ao mercado, tornando-se necessária a implementação de programas de controle de qualidade.

Nesse contexto, a validação dos métodos analíticos ocupa um importante papel para suportar as atividades relacionadas à metrologia em análise química, bem como para assegurar a qualidade dos produtos industrializados e na oferta de serviços rotineiros na monitoração do meio ambiente e pesquisas geológicas, entre outras. Com base nos resultados obtidos em laboratórios de análises químicas, decisões são tomadas em relação à matéria-prima utilizada, os procedimentos são revistos e medidas, em relação à proteção do meio ambiente e à saúde humana, são estabelecidas.

Segundo Chui et al (2001), a inserção da metrologia, que corresponde à ciência que busca a otimização da qualidade das medições em todas as áreas do conhecimento, tem estimulado os químicos analíticos a se debruçarem com a implantação de programas de qualidade, sobretudo, com procedimentos que visem a rastreabilidade das medidas geradas em seus experimentos e ensaios (CHUI et al, 2005). Com este objetivo, padrões são frequentemente utilizados como referência na cadeia da rastreabilidade, em todos os setores da metrologia, tais como em medidas físicas, mecânicas, químicas, bioquímicas, entre outras áreas (PONÇANO & CARVALHO, 2005).

Neste trabalho buscou-se a validação da metodologia empregada para análise de material geológico por meio de AANI, utilizada no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (LAN – IPEN), que tem colaborado com pesquisas ligadas ao estudo de material geológico e arqueológico do Nordeste brasileiro (SANTOS et al, 2006).

A AANI constitui uma das técnicas analíticas multielementares mais importantes para avaliação de ecossistemas naturais e estudos geológicos, principalmente, pelo fato de possibilitar a determinação das composições químicas elementares em amostras provenientes de diversas matrizes com alta precisão e exatidão, e suas preparações são relativamente fáceis, evitando-se a possibilidade de contaminar com o analito de interesse. Devido às suas condições favoráveis, a AANI tem sido extensamente aplicada em muitas áreas do conhecimento, tal como na ciência ambiental, nutricional, geologia e geoquímica e na qualidade da avaliação de materiais de referência (IAEA, 2004).

Nesse trabalho 17 elementos químicos (Na, K, Lu, U, Yb, La, Th, Cr, Cs, Sc, Rb, Fe, Zn, Eu, Ce, Hf e Co), foram determinados em dois materiais de referência: Brinck Clay (NIST – SRM-679) e Trace Elements in Soil (IAEA – Soil – 7). O controle da qualidade analítica dos resultados, em relação à exatidão e precisão, foi feito por meio da obtenção do Z-Score (BODE, 2004), coeficientes de variação e intervalos de confiança. Para verificar a existência de amostras aberrantes no espaço p-variado, visto que a análise é multielementar, foi utilizada a distância Mahalanobis com valores críticos dados pelo critério lambda Wilks (WILKS, 1963).

## 2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS E SUAS APLICAÇÕES

A reação nuclear envolvida com a técnica da análise por ativação com nêutrons é denominada de captura radiativa de nêutrons. Esta reação tem origem na interação do nêutron com o núcleo alvo, por meio de uma colisão inelástica ou captura, resultando na formação de um núcleo composto em um estado excitado. Na maioria dos casos, esta nova configuração resulta em um nuclídeo radiativo com emissão de raios gama característicos, com taxa de decaimento governada pela meia – vida ( $T_{1/2}$ ), própria do nuclídeo. A identificação e quantificação das concentrações elementares são realizadas por meio de espectroscopia gama, a que utiliza a energia e intensidade da radiação emitida para identificar o elemento e sua concentração.

O método relativo de análise por ativação baseia-se na comparação da atividade da amostra em estudo ( $A_x$ ), a qual é proporcional a área do pico correspondente, com a atividade de um material cuja concentração elementar é conhecida, denominado de padrão ( $A_p$ ). A amostra e padrão são irradiados (ativados) em condições bastante próximas e de forma simultânea. Neste método, durante a irradiação, o padrão deve ser colocado o mais próximo possível da amostra para evitar erros devido à heterogeneidade do fluxo de

nêutrons. Da mesma forma, as medidas das atividades devem ser realizadas em condições idênticas para que a precisão do método não seja prejudicada (Balla, et al., 2004).

A concentração de um elemento numa amostra pode ser determinada por meio da expressão

$$C_x = \frac{(A_x m_p C_p) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p m_x} \quad [\text{Eq. 01}]$$

onde:  $C_x$  e  $C_p$  representam concentração do elemento,  $A_x$  e  $A_p$  significa atividade,  $m_x$  e  $m_p$  são as massas para amostra e padrão respectivamente,  $\lambda$  é a constante de decaimento do elemento e a diferença ( $t_a - t_p$ ) representa o tempo de resfriamento.

### 3. ESTUDOS ESTATÍSTICOS

#### 3.1. Avaliação da precisão e exatidão

Todos os processos de medição estão associados a uma incerteza, a que expressa uma “dúvida” da validade da grandeza determinada por meio da utilização de uma dada metodologia. Assim, em laboratórios de análise química, é imperativa a quantificação das incertezas nas concentrações, uma vez que está sujeita a limites de precisão e exatidão (INMATRO/INMETRO, 1995).

Neste trabalho, considerou-se que a precisão é uma medida da dispersão dos resultados obtidos, e a exatidão é uma medida do grau de concordância entre os resultados obtidos no laboratório e os valores certificados para os materiais de referência. Para quantificar a precisão e a exatidão, utilizaram-se os coeficientes de variação (CV) e o Z-score (BODE, 2004). Também foram obtidas as incertezas expandidas para os elementos determinados, como parte de um programa de intercomparação de laboratórios, coordenado e publicado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA/AL/168, 2006).

#### 3.2. Identificação de amostras aberrantes por meio da distância Mahalanobis

As amostras aberrantes, também denominadas amostras atípicas ou “*outliers*”, são observações constantes em uma base de dados, que diferem significativamente da maioria das observações. Estas amostras podem ser geradas por diferentes mecanismos, tais como: erros de medição, variabilidade populacional do atributo medido, instrumentos defeituosos, entre outros processos (BECKMAN & COOK, 1983).

A identificação das observações discordantes em amostras univariadas é relativamente simples (GRUBBS, 1950). Geralmente, por simples inspeção gráfica ou por meio de alguns testes específicos é possível confirmar a sua presença. Por outro lado, a identificação de valores aberrantes em amostras multivariadas é de extrema dificuldade, visto que a inspeção de cada variável isolada não é suficiente para identificar uma amostra aberrante.

Alguns autores propõem que a distância Mahalanobis ( $D_i^2$ ) é um método eficiente de detecção de amostras discrepantes em dados multivariados (BAXTER, 1999). Considerando uma base de dados com  $n$  amostras e  $p$  variáveis medidas, a distância Mahalanobis é dada por

$$D_i = \sqrt{(X_i - \bar{X})^T S^{-1} (X_i - \bar{X})}, \quad [\text{Eq. 02}]$$

onde  $S$  representa a matriz de variância - covariância amostral,  $^T$  é a matriz transposta,  $X_i$  é a observação de interesse, e  $\bar{X}_i$  é o vetor de média, que corresponde ao centróide do grupo.

O valor crítico foi calculado usando o critério lambda Wilks por meio da expressão:

$$\frac{p(p-1)^2 F_{p;n-p-1;\alpha/n}}{n(n-p-1+pF_{n;n-p-1;\alpha/n})} \quad [\text{Eq. 03}]$$

onde  $n$  é o número de amostras,  $p$  o número de variáveis e  $F$  é da distribuição de Fisher. Quando o  $D_i^2$  da amostra é maior que o valor crítico, a amostra é considerada aberrante (WILKS, 1963).

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Preparação das amostras**

O material de referência Constituent Elements Coal Fly Ash (NIST – SRM – 1633b) foi utilizado como padrão e os materiais Brinck Clay (NIST – SRM-679) e Trace Elements in Soil (IAEA – SOIL – 7) foram utilizados para verificação da qualidade analítica dos resultados. Estes materiais de referências foram secados a 105°C por 2 horas e postos em dessecador até a pesagem.

Cerca de 100 mg de amostras e padrões, na forma de pó, foram pesados em envelopes de polietileno. Cada envelope contendo as amostras e padrão foi envolvido em folha de alumínio e, grupos constituídos de três materiais de referência e seis amostras foram colocados em um cilindro de alumínio, denominado de “coelho”. O “coelho”, contendo as amostras e os materiais de referência foram irradiados sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, durante 8 h, no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP.

### **4.2. Procedimento analítico e medidas**

As medidas da emissão gama das amostras foram realizadas em espectrômetro de raios gama, constituído por um detector de Ge hiperpuro, modelo GX 2519, da Canberra, com resolução de 1,90 keV no pico de 1332 keV do <sup>60</sup>Co, acoplado a um analisador multicanal, constituído de 8192 canais. As determinações das concentrações elementares foram realizadas por meio do programas Genie -2000 Neutron Activation Processing Procedure da Canberra.

Foram realizadas duas medidas nas amostras irradiadas, a primeira após um tempo resfriamento de 7 dias para determinar as concentrações de As, Ba, K, La, Na, Nd, Sm e Yb. A segunda medida foi realizada após 30 dias para determinar as concentrações de Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U e Zn (GLASCOCK & NEFF, 2003).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para avaliar a qualidade analítica, os resultados das concentrações elementares dos materiais de referência foram estatisticamente comparados com os valores certificados. Os estudos estatísticos mostraram que diversos elementos apresentaram CV menor de 5% para os materiais de referência analisados (Tabela 1), concordando com valores obtidos por outros autores (Ni et al., 1995). Alguns elementos apresentaram CV maior que 10% (Tabela 5.1), valores similares aos obtidos por KULEFF & DINGOVA, 1990. Observou-se, ainda, que a interferência da fissão do <sup>235</sup>U na determinação das terras raras foi desprezível em virtude que a concentração de U não é maior que 5 ppm, e as concentrações das terras raras não são muito baixas (GLASCOCK et al., 1986).

Os coeficientes de variações para Ba, K, Nd, Sm, Tb e U no Brinck Clay (NIST – SRM-679) foram maiores que 10%. Esses elementos, mais o Rb, apresentaram igual comportamento no IAEA – Soil - 7. No caso de Ba, K, Sm e Nd este comportamento pode ter sido provocado pelo grande número de “valores perdidos” nas análises, que pode ser reduzido pela otimização do tempo de resfriamento. O elemento Ta encontra-se em concentrações muito baixa e possui uma interferência importante no pico <sup>182</sup>Ta (com energia 1221,3 keV) com o pico de 1120,5 keV do <sup>46</sup>Sc, prejudicando a precisão. Finalmente, as determinações do U e Tb foram prejudicadas em virtude da baixa concentração nos materiais estudados.

**Tabela 1 – Resultados para as amostras estudadas. Associado ao valor determinado apresenta-se o desvio padrão. (valores em ppm a não ser quando indicado)**

Elem.	IAEA – Soil – 7			Brinck Clay (NIST – SRM-679)		
	V. Det.	V. Certif.	CV(%)	V. Det.	V. Certif.	CV(%)
<b>Ba</b>	207,2 ± 48,4	(159 ± 32,5)	23,4	545,11 ± 148,05	432,2 ± 9,8	27,2
<b>Ce</b>	59,92 ± 1,53	61 ± 6,5	2,6	105,95 ± 4,11	(105)	3,9
<b>Co</b>	9,02 ± 0,28	8,9 ± 0,85	3,1	26,70 ± 0,98	(26)	3,7
<b>Cr</b>	69,73 ± 3,15	60 ± 12,5	4,5	106,33 ± 5,01	109,7 ± 4,9	4,7
<b>Cs</b>	5,78 ± 0,27	5,4 ± 0,75	4,7	9,99 ± 0,55	(9,6)	5,5
<b>Eu</b>	1,05 ± 0,05	1,0 ± 0,2	4,8	1,82 ± 0,09	(1,9)	4,9
<b>Fe, %</b>	2,63 ± 0,08	(2,57 ± 0,06)	3,0	9,10 ± 0,23	9,05 ± 0,21	2,5
<b>Hf</b>	5,01 ± 0,36	5,1 ± 0,35	7,2	4,55 ± 0,40	(4,6)	8,8
<b>K, %</b>	1,43 ± 0,15	(1,21 ± 0,07)	10,5	2,4 ± 0,3	2,433 ± 0,047	12,5
<b>La</b>	30,91 ± 0,77	28 ± 1	2,5	55,31 ± 2,24	–	4,0
<b>Lu</b>	0,37 ± 0,02	(0,3 ± 0,2)	5,4	0,59 ± 0,04	–	6,78
<b>Na, %</b>	0,23 ± 0,01	(0,24 ± 0,01)	4,3	0,13 ± 0,01	0,1304 ± 0,0038	7,7
<b>Nd</b>	22,08 ± 5,43	30 ± 6	24,6	43,59 ± 9,83	–	22,6
<b>Rb</b>	47,40 ± 5,54	51 ± 5	11,7	199,23 ± 17,84	(190)	9,0
<b>Sc</b>	8,66 ± 0,22	8,3 ± 1,1	2,5	23,26 ± 0,66	(22,5)	2,8
<b>Sm</b>	4,11 ± 0,71	5,1 ± 0,4	17,3	8,81 ± 2,54	–	28,8
<b>Ta</b>	0,70 ± 0,06	0,8 ± 0,2	8,6	1,23 ± 0,12	–	9,8
<b>Tb</b>	0,59 ± 0,09	0,6 ± 0,2	15,3	1,30 ± 0,23	(–)	17,7
<b>Th</b>	8,28 ± 0,29	8,2 ± 1,1	3,5	14,24 ± 0,50	(14)	3,5
<b>U</b>	2,29 ± 0,29	2,6 ± 0,6	12,7	2,59 ± 0,31	–	12,0
<b>Yb</b>	2,29 ± 0,15	2,4 ± 0,4	6,5	3,91 ± 0,26	–	6,6
<b>Zn</b>	98,08 ± 6,04	104 ± 6	6,1	123,31 ± 8,15	(150)	6,6

Nas Figuras 1 a 2 são apresentados os valores das diferenças padronizadas entre os valores obtidos e os valores certificados, denominados Z-score, para os materiais de referência Brinck Clay e IAEA – Soil 7. Pode ser constatado que todos os elementos determinados apresentaram  $|Z_{score}|$  menor que 2, o que é considerado satisfatório. Estes dois resultados para a análise do material de referência mostram que os resultados obtidos por meio da análise por ativação neutrônica são satisfatoriamente exatos

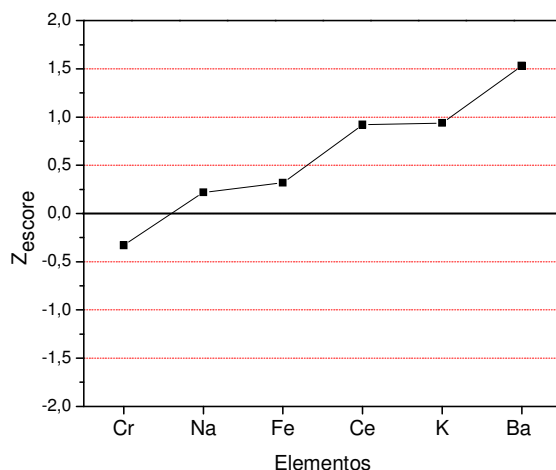


Figura 1 – Avaliação dos desvios das concentrações obtidas em relação aos valores certificados para Brinck Clay - NIST-SRM-679.

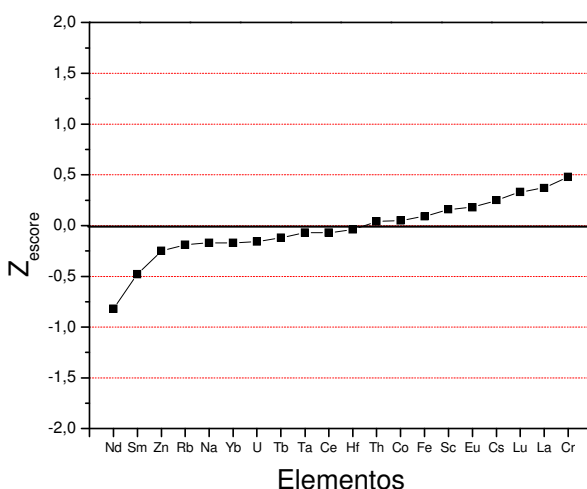


Figura 2 – Avaliação dos desvios das concentrações obtidas em relação aos valores certificados para IAEA – SOIL7.

O procedimento para a identificação das amostras aberrantes foi baseado na distância de Mahalanobis clássica, usando-se o critério lambda Wilks como valor crítico. Na Tabela 2 está apresentado o resultado do procedimento para identificação de amostras atípicas para cada material de referência. A identificação foi realizada por meio do cálculo das distâncias de Mahalanobis clássica e verificação das amostras que ultrapassaram o valor crítico. Por meio deste procedimento nenhuma amostra foi considerada discrepante.

Uma vez que o procedimento analítico adotado para a determinação da composição elementar das cerâmicas é utilizado, rotineiramente, pelo Grupo de Arqueometria da Divisão de Radioquímica do IPEN, a qualidade analítica dos resultados pôde ser atestada, ainda, de acordo com o teste de proficiência que o grupo do IPEN participou recentemente. O teste de proficiência foi realizado dentro do projeto coordenado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA – CRPF 2.30.23 – “Applications of Nuclear Analytical Techniques to Investigate the Authenticity of Art Objects”), do qual o Grupo de Arqueometria da Divisão de Radioquímica é participante (IAEA/AL/168, 2006). O teste de proficiência foi realizado na determinação de elementos maiores, menores e traços, em um material de referência cerâmico, preparado e caracterizado pelo Instituto de Física de Alta Energia da Academia Chinesa de Ciências (IAEA/AL/168, 2006). Ao todo, 24 laboratórios participaram do teste de proficiência, utilizando diversas técnicas analíticas, sendo que 83% do total foram considerados proficientes ao final da análise estatística dos dados. Todos os elementos determinados e enviados pelo grupo do IPEN foram considerados proficientes.

**Tabela 5.1 – Distância de Mahalanobis para as amostras analisadas.**

<b>SOIL 7</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
	13,22	17,77	16,07	16,99	16,43	15,90	16,97	13,40	16,64	14,29	13,74
	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>			
	14,31	16,71	16,50	15,30	15,27	14,83	11,45	14,23			
<b>Brick Clay</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
	17,12	15,80	14,29	13,33	16,66	17,29	19,77	13,51	13,57	18,52	16,98
	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
	16,78	12,01	10,11	16,15	18,59	13,57	14,00	12,91	12,31	18,56	15,16

**Valor crítico: 19,89 para Brick Clay e 17,05 para SOIL-7.**

## 6. CONCLUSÕES

A qualidade analítica dos dados gerados por análise por ativação com nêutrons, referentes ao estudo composicional de material geológico, foi adequada com a precisão analítica desejável para estudos das composições químicas elementares de materiais argilosos, tais como cerâmicas e materiais geológicos de forma geral. Para diversos elementos, sobretudo para elementos traços, os coeficientes de variação distribuíram-se bastante próximos de 5%, os quais estão abaixo de 10%. Por meio dos Z-scores e da comparação dos valores obtidos neste trabalho com os obtidos por outros autores, observou-se que a metodologia empregada na análise das amostras estudadas apresentou qualidade analítica comparável às publicadas na literatura.

## REFERÊNCIAS

- BALLA, M.; MOLNAR, Z.; KOROS, A. Uncertainty budget and validation of NAA using reference materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 259, n. 3, p. 395–400, Mar. 2004.
- BAXTER, M. J. Detecting multivariate outliers in artefact compositional data. **Archaeometry**, Oxford, v. 41, n. 2, p. 321-338, Aug. 1999.
- BECKMAN, R. J.; COOK, R. D. Outlier. **Technometrics**, Alexandria, May, v. 25, n. 2, p. 119–163, 1983.
- BODE, P. Automation and quality assurance in the NAA facilities in Delft. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 127-132, July 2000.
- CHUI, Q. S. H.; IAMASHITA, C. O.; BISPO, J. M. A. Estudo de homogeneidade de lote de material sílico metálico candidato a material de referência. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 497-501, maio/jun. 2005.
- CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em Química Analítica. Estudo de casos: Determinação de cádmio por espectrometria com chama. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 374-380, maio/jun. 2001.

GLASCOCK, M. D.; NEFF, H. Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. **Measurement Science & Technology**, London, v. 14, n. 9, p. 1516-1526, Sept. 2003.

GRUBBS, F. E. Sample criteria for testing outlying observations. **Annals of Mathematical Statistics**, New York, v. 21, p. 27–58, Mar. 1950.

INMATRO/INMETRO. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – Portaria 029 de 10/03/1995, Rio de Janeiro, 1995.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical applications of nuclear techniques*, IAEA-04-00379, Vienna, 2004.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Proficiency Test on Determination of Major, Minor and Trace Elements in Ancient Chinese Ceramic, *IAEA/AL/168*, Seibersdorf, 2006.

KULEFF, I.; DJINGOVA, R. Activation analysis in archaeology. *In: Activation Analysis*, edited by Z. Alfassi, CRC Press, v. 2, p. 431, 1990.

PONÇANO, V. M. L.; CARVALHO, T. E. M. Rastreabilidade em medições químicas: a chave para a credibilidade. In: ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS – REDE METROLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2005, São Paulo. Anais... São Paulo, 1 CD-ROM.

SANTOS, J. O.; MUNITA, C. S.; VALERIO, M. E. G.; VERGNE, C.; OLIVEIRA, P.M.S. Determination of trace elements in archaeological ceramics and application of Kernel Density Estimates: Implications for the definition of production locations. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 269, n. 2, p. 441 – 445, May 2006.

WILKS, S. S. Multivariate statistical outliers. **Sankhya**, Kolkata, v. 25, p. 407–426, 1963.

## AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, 155373/2006-4) pelo apoio financeiro.