



**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DESTRUTIVO E
NÃO-DESTRUTIVO EM ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE ROCHAS**

Marina Beatriz Agostini Vasconcelos

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 075
IEA - DT - 075**

SETEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DESTRUTIVO E
NÃO-DESTRUTIVO EM ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE ROCHAS**

Marina Beatriz Agostini Vasconcelos

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em Ciências"
– Orientador Prof. Dr. Fausto Walter de Lima. Apresentada e defendida em 05 de agosto de 1977, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL.....	7
PARTE GERAL.....	7
II.1 – Tratamento Inicial das Rochas	7
II.2 – Padrões.....	9
II.3 – Equipamento de Contagem.....	11
II.4 – Processamento dos Dados de Contagem.....	11
II.4.1 – Programa JANE	11
II.4.2 – Programa em Linguagem "BASIC" para o Uso em Mini-Computadores.....	12
II.4.3 – Identificação dos Picos.....	13
II.4.4 – Cálculo da Concentração dos Elementos.....	15
CAPÍTULO III	
ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA	16
III.1 – Pesagem das Amostras para Irradiação.....	16
III.2 – Irradiação das Amostras.....	16
III.3 – Análise	17
III.3.1 – Contagens.....	18
III.3.2 – Tempos de Contagem	18
III.4 – Espectros.....	19
CAPÍTULO IV	
ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA.....	19
IV.1 – Reagentes	19
IV.1.1 – Reagentes para Dissolução das Amostras Rochas	19
IV.1.2 – Materiais das Colunas.....	33
IV.1.3 – Soluções de Carregadores.....	33
IV.2 – Irradiação	34
IV.3 – Dissolução das Rochas.....	34
IV.4 – Testes do Esquema de Separação	35
IV.4.1 – Retenção de Sódio em Trocador Inorgânico	35

	Página
IV.4.2 – Retenção de Vários Elementos em Coluna de Resina Aniônica.....	38
IV.4.3 – Retenção de Escândio em Coluna de Terra Silícea Siliconizada Impreg- nada com TBP.....	38
IV.5 – Sistema de Colunas Acopladas.....	40
IV.6 – Contagens.....	42
IV.7 – Rotina de Trabalho.....	44
IV.8 – Espectros.....	44
 CAPÍTULO V	
ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS.....	48
V.1 – Interferências do Primeiro Tipo.....	48
V.1.1 – Radioisótopos de Meias-Vidas Intermediárias.....	48
V.1.2 – Radioisótopos de Meias-Vidas Longas.....	48
V.2 – Interferências do Segundo Tipo.....	48
 CAPÍTULO VI	
DEFINIÇÃO DE CONCEITOS, PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E TESTES USADOS PA- RA COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	53
VI.1 – Cálculo do Desvio Padrão, Desvio Padrão Relativo, Desvio Padrão da Média, Erro Relativo e Limites de Confiança.....	58
VI.1.1 – Desvio Padrão.....	58
VI.1.2 – Desvio Padrão Relativo.....	58
VI.1.3 – Desvio Padrão da Média.....	59
VI.1.4 – Erro Relativo.....	59
VI.1.5 – Limites de Confiança.....	59
VI.2 – Teste de $r_{m\acute{a}x}$ e $r_{m\acute{i}n}$	59
VI.3 – Teste F.....	60
VI.4 – Teste da Hipótese de Igualdade entre μ e \bar{x}	60
VI.5 – Teste Estatístico de Avaliação de Métodos Analíticos.....	61
 CAPÍTULO VII	
RESULTADOS.....	62
 CAPÍTULO VIII	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	87
VIII.1 – Análise da Rocha AGV-1, do "United States Geological Survey".....	87
VIII.1.1 – Elementos Maiores e Menores.....	87

	Página
VIII.1.2 – Elementos Traços	89
VIII.1.2.1 – Análise Não-Destrutiva ou Instrumental.....	89
VIII.1.2.2 – Análise com Separação Química.....	90
VIII.2 – Análise das Rochas Alcalinas de Jacupiranga	92
VIII.2.1 – Rocha Hj 4A	92
VIII.2.1.1 – Elementos Maiores.....	92
VIII.2.1.2 – Elementos Traços.....	93
VIII.2.2 – Rocha Hj 7	95
VIII.2.2.1 – Elementos Maiores e Menores.....	95
VIII.2.2.2 – Elementos Traços.....	97
VIII.2.3 – Rocha Hj 130/1	97
VIII.2.3.1 – Elementos Maiores e Menores.....	97
VIII.2.3.2 – Elementos Traços.....	98
VIII.3 – Conclusões Gerais	100
VIII.3.1 – Desempenho da Análise por Ativação Quanto à Determinação de Traços em Amostras de Rochas	100
VIII.3.2 – Comparação Geral entre os Métodos Destrutivo e Instrumental.....	100
VIII.3.3 – Qualidade dos Resultados Obtidos Usando Rochas como Padrões, no Lugar de Padrões Sintéticos.....	102
APÊNDICE I.....	104
APÊNDICE II	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DESTRUTIVO E NÃO-DESTRUTIVO EM ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE ROCHAS

Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

RESUMO

É feito um estudo comparativo entre a análise por ativação com nêutrons térmicos, puramente instrumental ou não-destrutiva, e a análise por ativação em que se emprega uma separação radioquímica em grupos, ambos os métodos aplicados à determinação de elementos traços e de elementos maiores e menores em rochas.

Primeiramente, descreve-se o tratamento inicial dado às rochas, principalmente no que se refere aos problemas relacionados com a moagem e com as contaminações que daí podem advir. Faz-se a seguir considerações sobre a escolha de padrões para a análise por ativação multielementar de traços.

Dois programas de computador são utilizados para o processamento do grande número de dados obtidos quando das contagens em detectores de estado sólido de Ge-Li.

Descreve-se todas as etapas das análises, não-destrutiva e com separação química. Nesta última faz-se uma adaptação do esquema de separação em grupos desenvolvido por Morrison et al., para a análise por ativação de amostras geológicas. As modificações introduzidas visam a tornar o método de separação radioquímica o mais simples e rápido possível.

Inicialmente, faz-se o estudo do método não destrutivo, bem como do método destrutivo, por meio da análise de uma das rochas padrões do "United States Geological Survey" AGV-1, que já foi analisada por diversos autores. A seguir, usa-se o mesmo procedimento para rochas alcalinas oriundas da mina de apatita de Jacupiranga, Estado de São Paulo, e para as quais existe interesse geológico quanto ao conhecimento das concentrações de traços.

Faz-se também um estudo detalhado das interferências possíveis na análise por ativação com nêutrons dessas rochas, no que se refere às atividades predominantes e aos valores muito próximos entre si das energias dos raios gama dos vários radioisótopos produzidos.

Finalmente, apresenta-se o estudo comparativo entre os dois métodos, baseando-se em testes estatísticos que permitem uma avaliação quantitativa dos resultados obtidos.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A análise elementar de amostras geológicas concentrou-se inicialmente na determinação de elementos maiores, por motivações econômicas relacionadas à exploração de minérios.

Com o advento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis, aumentou gradativamente o interesse quanto à análise de elementos menores e de elementos-traços e hoje o conhecimento das concentrações de elementos traços em amostras geológicas, como rochas, solos e minérios, é amplamente utilizado em estudos geoquímicos.

Segundo Morrison⁽³⁸⁾, todos os elementos têm interesse geoquímico potencial. Com o conhecimento de suas concentrações em várias amostras, o geoquímico pode formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuição e interações físicas e químicas dos vários minerais que fazem parte de uma rocha, solo ou minério. Esses raciocínios por sua vez são amplamente dependentes da determinação a mais exata possível das concentrações elementares.

As técnicas mais comumente aplicadas em análise de traços são: a análise por ativação, a espectroscopia de emissão, a fotometria de emissão, de chama, de absorção e de fluorescência, a análise de gases, a espectrometria de massa, a polarografia e a coulometria, a espectrofotometria e a espectroscopia de fluorescência de raios-X

Entre esses métodos, a análise por ativação com nêutrons térmicos é um dos mais eficientes para a análise multielementar de traços, e tem sido amplamente utilizada para determinações desses elementos em amostras geológicas, amostras biológicas, semicondutores de alta pureza e diversos outros materiais. Uma avaliação das análises de amostras lunares colhidas pela nave espacial Apollo, por exemplo, revela que, de todas as técnicas analíticas, as mais usadas foram a espectrometria de massa e a análise por ativação⁽³⁹⁾.

Embora não haja muita concordância na literatura quanto à sensibilidade de métodos analíticos, não há dúvida que poucas técnicas de análise apresentam sensibilidade comparável à da análise por ativação. Segundo De Soete et al.⁽¹⁸⁾, a maioria dos elementos do sistema periódico pode ser determinada na faixa de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb), por análise por ativação com nêutrons térmicos, a um fluxo de nêutrons aproximado de 10^{12} nêutrons/cm².s. Pode-se usar fluxos ainda mais altos para fins de análise, pois já se dispõe de reatores que fornecem até 10^{15} n/cm².s, sendo que com a ativação sob fluxos maiores consegue-se aumentar mais ainda a sensibilidade do método. No entanto, o uso desses fluxos muito altos não está tão disseminado quanto seria desejável, devido ao custo elevado de tais irradiações e aos problemas que surgem com as altas doses de nêutrons e de raios gama.

Por outro lado, a análise por ativação com nêutrons térmicos não é capaz de resolver alguns problemas na análise de traços. É o caso da determinação dos elementos leves, como carbono, nitrogênio e oxigênio. Esses elementos podem ser, às vezes, analisados por aplicação de outros tipos de partículas ativadoras, como fótons e partículas carregadas (prótons, dêuterons, partículas alfa).

Além da sua alta sensibilidade, a análise por ativação possui outra grande vantagem, não apresentada por nenhum outro método, que é a de não sofrer, em geral, interferências ocasionadas pela contaminação introduzida pelos reagentes, que podem conter os próprios elementos a serem analisados. Uma vez tornada ativa a amostra a ser analisada, os átomos ativos podem ser sempre diferenciados dos não-ativados, o que torna desnecessária a realização da prova em branco para os reagentes. Wayne Meinke⁽³⁶⁾, quando Chefe da Divisão de Química Analítica do "National Bureau of Standards", em 1972, afirmou que: "minha experiência ensinou-me a considerar suspeito qualquer número abaixo do nível de partes por milhão resultante de qualquer método (exceto a análise por ativação) em que o analista não tenha tomado as precauções de trabalhar em ambientes especialmente limpos, com roupas especialmente limpas, com reagentes ultra-puros e frascos de reagentes especiais". É evidente, por outro lado, que o analista que emprega a ativação não pode se furtar aos cuidados usuais com o manuseio das amostras antes da irradiação.

Até a metade dos anos 50, a prática mais difundida na análise por ativação de uma série de elementos em amostras geológicas ou em outros materiais, consistia na irradiação com nêutrons térmicos,

seguida de separações radioquímicas em que se isolava os radioisótopos de interesse individualmente, para posterior contagem em detectores Geiger-Müller. Como esses detectores, inicialmente usados, não possuíam a capacidade de discriminação de energias, era necessária a pureza radioquímica do nuclídeo a ser medido, sob pena de se incorrer em sérios erros de análise. Foram então desenvolvidos esquemas de separação radioquímica para mais de três quartos dos elementos da Tabela Periódica. Os elementos restantes são os que têm características nucleares muito pouco adequadas para a análise por ativação. Nessas separações radioquímicas costuma-se empregar a técnica dos carregadores, em que se acrescenta macroquantidades de elementos a seus radioisótopos produzidos por ativação, de forma que se pode proceder à análise como se se estivesse trabalhando em concentrações comuns. Além disso, desde que se possa determinar o rendimento químico do processo, a separação não precisa ser quantitativa. Esses processos radioquímicos de separação individual de nuclídeos são muitas vezes trabalhosos e consomem tempo considerável, só se justificando, atualmente, em casos especiais.

Goldberg e Brown^(9,10,25), em 1949 e 1950, foram os primeiros a aplicar a técnica de análise por ativação com separação radioquímica para a análise de materiais geológicos. A análise por ativação multielementar, não-destrutiva, foi pela primeira vez utilizada por Morrison e Cosgrove⁽⁴⁰⁾ que a empregaram na determinação de vários elementos em matrizes de silício e alumínio. No trabalho de Morrison e Cosgrove, foi aliada à análise por ativação com nêutrons (AAN), a espectrometria de raios gama, de cintilação, sendo que as separações radioquímicas puderam ser eliminadas em alguns casos ou grandemente reduzidas, ampliando assim a aplicabilidade da técnica. Desde esse estudo pioneiro, em amostras de silício e alumínio, a análise por ativação com nêutrons, instrumental, (AANI), assumiu um papel muito importante, o qual foi grandemente incrementado pelos desenvolvimentos dos analisadores multicanais e novos detectores.

Até aproximadamente o ano de 1966, a AANI e a análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica (AANSR) combinada com a espectrometria de raios gama em geral eram aplicadas usando-se detector de NaI(Tl). Utilizavam-se muitas vezes técnicas de computador, incluindo o desdobramento de espectros ("spectral infolding") e a subtração de espectros ("spectrum stripping") para simplificar a interpretação dos dados obtidos por meio da espectrometria de raios gama.

Com a introdução do detector de estado sólido de germânio-lítio (Ge-Li) em análise por ativação, a AANI multielementar passou a ser usada com bastante freqüência. A resolução muito melhor desse detector em relação ao de NaI-(Tl) estendeu a utilidade da espectrometria de raios gama. Desde então, a espectrometria de raios gama direta, ou a separação radioquímica em grupos seguida de espectrometria de raios gama de alta resolução, têm se tornado as técnicas preferidas em análise por ativação. O auxílio de programas de computação para o processamento da enorme quantidade de dados obtidos tornou-se então indispensável.

Algumas das primeiras aplicações geoquímicas da AANI usando detectores de Ge-Li foram a determinação de sete elementos de terras raras em vários tipos de rochas e de elementos de terras raras, arsênio e ouro em meteoritos de ferro, sendo ambos os trabalhos de autoria de Cobb^(15,16). As possibilidades desse tipo de análise nos trabalhos geoquímicos foram muito bem demonstradas por Gordon et al.⁽²⁷⁾, que determinaram 23 elementos em seis rochas padrões do "United States Geological Survey" (USGS), num basalto sub-alcálico e num riólito. Os elementos determinados incluem quase todos os metais alcalinos, muitas terras raras, elementos de transição e vários elementos-traços fortemente litofílicos (que possuem afinidade por silicatos) como Cs, Ba, terras raras, Zr, Hf, Ta, Sc, que são úteis como índices de diferenciação geoquímica.

O entusiasmo gerado pela resolução muito superior dos detectores de Ge-Li levou alguns pesquisadores a acreditar num domínio da análise por ativação multielementar puramente instrumental, deixando completamente de lado as separações radioquímicas. No entanto, verificou-se a ocorrência de inúmeros casos de análises de vários materiais que não podem ser resolvidos inteiramente sem que se recorra a separações ainda que em grupos de elementos. Esse fato será também mostrado pelos dados obtidos no presente trabalho e comentado detalhadamente.

A análise por ativação de materiais geológicos usando espectrometria de raios gama teve grande progresso com o programa de análise das amostras lunares colhidas pela nave Apolo. Solos e rochas lunares de vários sítios de alunissagem foram analisados por vários investigadores e daí surgiram importantes contribuições para a determinação de sua composição química⁽⁵⁴⁾. Tanto a AAN quanto as separações químicas em grupos seguidas de espectrometria de raios gama de alta resolução, foram largamente empregadas, embora tenham sido utilizados processos radioquímicos para separação individual de vários elementos pouco abundantes.

Dois exemplos de AAN, aplicada a rochas lunares, que utilizam detector de Ge-Li são os estudos de Goles et al.⁽²⁶⁾ que determinaram 25 elementos e de Morrison et al.⁽⁴¹⁾ que determinaram 42 elementos em amostras lunares, usando AAN e um esquema de separação radioquímica em grupos aliada à espectrometria de raios gama. Neste último trabalho, com a combinação de análise por ativação e da espectrometria de massa de fonte de centelha ("spark source") foram determinados 67 elementos.

Muitos são os esquemas de separação radioquímica em grupos, desenvolvidos por vários autores, para resolver aqueles casos de análise multielementar que não podem ser solucionados pelo método puramente instrumental. A maioria das técnicas usadas, nesses procedimentos, são bem conhecidas: troca iônica, cromatografia, extração líquido-líquido, destilação, precipitação. Algumas outras são menos comuns e típicas de separações radioquímicas, como reações de troca isotópica em amálgama e de troca iônica isotópica. O tipo de esquema a ser usado dependerá muito da amostra a ser analisada, do número de elementos que se quer determinar e de quão exata se pretende que seja a análise.

Do ponto de vista analítico, um sistema de separação em grupos será mais simples se for possível remover a matriz e/ou os principais componentes (ou atividades) no início do procedimento. Dessa forma, evita-se trabalhar por períodos longos com amostras altamente radioativas. Sendo o sódio, por exemplo, um elemento que aparece com muita frequência e, muitas vezes, em concentrações altas, tanto em amostras geológicas quanto em materiais biológicos, dando origem à intensa atividade do radioisótopo ^{24}Na , ele se constitui em um dos problemas mais frequente em radioquímica, pois costuma mascarar as atividades de meias-vidas próximas da sua (15,0 horas). Por esse motivo, vários autores^(23,47,20) usaram o pentóxido de antimônio hidratado, (HAP), um trocador inorgânico altamente seletivo para retenção de sódio, a elevadas concentrações de ácido clorídrico.

Como exemplo de separação radioquímica em grupos, podemos citar o sistema de Albert e Gaittet⁽³⁾, para a determinação de impurezas em alumínio de alta pureza. Ross⁽⁵⁰⁾ determinou 62 impurezas-traços em amostras de berílio, alumínio e ferro de alta pureza. Moiseev et al.⁽³⁷⁾ determinaram 27 impurezas em silício e compostos de silício por meio de um esquema de separação radioquímica, que usa apenas cromatografia de troca iônica. Van den Winkel et al.⁽⁵⁶⁾ desenvolveram esquema para a determinação de nove elementos em plantas, usando também a cromatografia de troca iônica. Girardi et al.⁽²⁴⁾, apresentaram vários esquemas de separação para a determinação de um grande número de elementos-traços em amostras biológicas.

Os esquemas de separação radioquímica mencionados foram todos desenvolvidos antes da popularização do uso dos detectores de raios gama de alta resolução. O que se observa quanto à evolução desses esquemas, no que se poderia chamar a época do pós Ge-Li, é que houve uma natural tendência à compactação do número de grupos, aumentando o número de elementos em cada grupo. As técnicas mais usadas passaram a ser predominantemente a troca iônica, a extração por solventes e a retenção em trocadores inorgânicos, que permitem separações simples e rápidas. Um bom exemplo desse tipo de método de separação é o trabalho desenvolvido por Treuil et al.⁽⁶⁶⁾, para a análise dos lantanídeos, Hf, Sc, Cr, Mn, Co, Cu e Zr em minerais e rochas, usando trocadores inorgânicos num esquema e de troca iônica com resinas e cromatografia de fase reversa noutro esquema. Do mesmo gênero é o trabalho publicado por Brunfelt et al.⁽¹²⁾, para a determinação de Rb, Cs, Ba e terras raras, em rochas em que esses elementos aparecem em concentrações particularmente baixas. Já o caso de determinações somente de terras raras em amostras de rochas, Higuchi et al.⁽³⁰⁾ efetuaram a separação em apenas dois grupos, o das terras leves e o das pesadas.

O fato de se procurar atualmente resolver muitos problemas de análise por ativação com sistemas de separação radioquímica simplificados não significa que em casos especiais não se recorra a métodos bem mais laboriosos, separando-se até individualmente os elementos. É o caso de trabalhos como o de Keays et al.⁽³²⁾, que analisou materiais lunares, terrestres e meteoríticos, em que são separados os elementos um a um, por meio de uma série de precipitações, coprecipitações e eluições em coluna de troca iônica. Para esse caso, em que vários elementos de interesse aparecem em concentrações muito baixas, às vezes da ordem de frações de ppb, o método puramente instrumental não é apropriado, e as separações radioquímicas em grupos também não são suficientes.

A vantagem do uso de técnicas de separação simples, como troca iônica e retenção em trocadores inorgânicos, é que o sistema pode ser facilmente automatizado. Um tal sistema proporciona grande economia de tempo e também, como pode ser operado por meio de controle remoto, permite menor exposição do operador à radiação e evita assim a necessidade de esperar tempos longos para o decaimento das atividades principais. É o caso da separação radioquímica automática, em grupos, desenvolvida por Samsahl e colaboradores⁽⁵²⁾, para a análise de amostras biológicas.

No caso de amostras geológicas, provavelmente devido à sua complexidade química e ao grande número de elementos-traços determináveis, não se tem feito grandes esforços no sentido de desenvolver sistemas automáticos para as separações radioquímicas em grupos.

Dos esquemas de separação radioquímica pesquisados para amostras geológicas, verificou-se ser o de Morrison et al.⁽⁴²⁾ bastante interessante por sua simplicidade e eficiência, embora não tenha sido automatizado. O esquema combina a retenção em trocador inorgânico, troca iônica e extração por solvente. Morrison nesse trabalho determina quarenta e cinco elementos nas rochas padrões do "United States Geological Survey", (USGS), BCR-1, basalto, AGV-1, andesito e G-2, granito, usando como padrão outra rocha do USGS, denominada W-1, diabase. O autor salienta que a complexidade dos espectros de raios gama obtidos por ativação de rochas impede que muitos elementos sejam determinados por métodos puramente instrumentais. Além do recurso à separação radioquímica em grupos, Morrison lança mão de um sistema de coincidência-anticoincidência acoplado ao detector de Ge-Li. A combinação de separação química em grupos, detector Ge-Li de alta resolução e sistema de coincidência-anticoincidência permitiu a determinação de 45 elementos simultaneamente, o que é um número bastante alto para a análise por ativação multielementar. No trabalho clássico de Gordon⁽²⁷⁾ de análise não-destrutiva de rochas, por exemplo, são determinados 23 elementos.

A desvantagem da separação química desenvolvida por Morrison é a necessidade de evaporação dos efluentes a cada etapa, o que implica em um gasto maior de tempo. Outra observação que se pode fazer a respeito do trabalho de Morrison é que ele apresenta, para quase todas as análises, apenas um resultado para cada elemento. Somente no caso do BCR-1 são feitas análises em duplicata, calculando-se assim o desvio padrão relativo, que foi de 6% para todos os elementos determinados. Foi feita ainda uma comparação entre as médias dos resultados obtidos para essa rocha com os obtidos por meio de outros métodos analíticos.

Vale a pena aqui nos referirmos novamente aos comentários de Meinke⁽³⁶⁾ sobre a análise de amostras reais. O autor procura frisar a importância dos estudos de precisão e exatidão dos resultados analíticos e salienta que "o resultado final do trabalho de qualquer químico analista deve ser um número acompanhado do limite do erro relativo à exatidão. Da mesma forma, qualquer publicação de química analítica deve em algum ponto descrever análises de amostras reais e apresentar os resultados com limites de exatidão".

Partindo do fato de que os estudos estatísticos dos resultados obtidos para a análise por ativação de elementos-traços em amostras geológicas são praticamente inexistentes na literatura, decidiu-se aliar, no presente trabalho, a análise por ativação de elementos-traços em amostras de rochas alcalinas, que possui interesse para estudos geoquímicos, e a interpretação estatística dos dados obtidos com e sem separação dos elementos a serem determinados.

Ao se decidir realizar o presente trabalho, levou-se também em conta o fato de que há bastante divergência entre os autores quanto à superioridade do método instrumental de análise por ativação em relação ao radioquímico ou vice-versa, de modo que se julgou pertinente um estudo crítico comparativo entre os dois métodos.

Inicialmente tomou-se para análise uma rocha padrão do USGS, AGV-1 andesito, que já foi analisada por vários autores e vários métodos, tendo sido os resultados apresentados na publicação de Flanagan⁽²²⁾. Como padrão, escolheu-se outra rocha do USGS, BCR-1, basalto, que tem sido o mais analisado dos padrões do USGS⁽⁴³⁾, além de possuir uma composição bastante semelhante à da AGV-1. A escolha de outra rocha como padrão no lugar de preparar padrões sintéticos, como muitos autores fazem, será justificada mais adiante, no Capítulo II que trata do procedimento experimental.

Depois de testar tanto o método destrutivo quanto o não-destrutivo, por meio da análise da rocha AGV-1, iniciou-se as análises de rochas alcalinas, coletadas na mina de apatita de Jacupiranga, Estado de São Paulo, pelo Dr. Helmut Born, do Departamento de Minas da Escola Politécnica da USP. Foi manifestado pelos geólogos desse Departamento o interesse quanto ao conhecimento da concentração de elementos-traços dessas rochas, que nunca foram analisadas quanto a esse aspecto. Assim, o trabalho pode ser enquadrado dentro das características apontadas por Meinke⁽³⁶⁾ como essenciais para a Química Analítica, ou seja: "a não ser que um químico analista associe o seu trabalho, de alguma forma, com o mundo real das amostras, ele não estará fazendo Química Analítica".

Por outro lado, para que a análise por ativação com separação radioquímica se torne competitiva com outros tipos de análise, é necessário que o método de separação seja o mais rápido e eficiente possível, como já foi salientado ao se tratar dos sistemas automáticos de separação.

Foi feita, inicialmente uma tentativa de adaptar, ao estudo de amostras geológicas, o aparelho de separação automática desenvolvido, para a análise de amostras biológicas, por Samsahl e colaboradores⁽⁵¹⁾ e comercializado pela firma sueca Aktiebolat Atomenergi Studsvik. No entanto, não se conseguiu obter resultados reprodutíveis e decidiu-se então experimentar o esquema de separação especialmente desenvolvido por Morrison⁽⁴²⁾, para amostras geológicas e a seguir proceder-se ao estudo crítico comparativo dos resultados obtidos pelo método puramente instrumental com o método que lançou mão de separação química.

O esquema foi testado por partes, tomando amostras da rocha AGV-1 e de uma das rochas de Jacupiranga. Primeiramente, fez-se experimentos com a coluna de HAP para verificar quais as dimensões ideais para a quantidade de amostra utilizada e como se comportava o HAP nas condições de trabalho. Após estabelecer o melhor procedimento para o tratamento desse material, que pode causar alguns problemas, devido à presença de grande quantidade de partículas finas, passou-se a combinar a retenção de sódio com a retenção dos elementos formadores de cloro-complexos aniônicos em resina trocadora. Nessa fase foi constatado que, já que a análise dos espectros de cada grupo era feita com detectores de Ge-Li, de alta resolução, não havia necessidade de proceder à eluição de alguns elementos com ácido clorídrico. Assim podia-se diminuir o número de grupos, o que é vantajoso do ponto de vista de economia de tempo de contagem.

A próxima etapa seria a extração de Hf, Zr, Sc e Pa com fosfato de tri-n-butila (TBP), para simplificar a separação, decidiu-se tentar uma cromatografia de fase reversa, usando uma coluna de terra silícea siliconizada, impregnada com TBP. Após uma série de tentativas, que serão discutidas na parte experimental, conseguiu-se chegar a uma boa retenção de escândio.

Obteve-se dessa forma um esquema de separação radioquímica bastante simples, com apenas quatro grupos: coluna de HAP, coluna de resina aniônica, coluna de terra silícea impregnada com TBP e efluente. Levando em conta ainda que todas as soluções influentes tinham a mesma concentração, 8 N em HCl, e as soluções de lavagem também, foi possível montar um sistema de colunas acopladas uma sobre a outra, de modo que se procedia à separação e lavagem em apenas uma etapa, conseguindo-se

uma grande economia de tempo. As etapas de evaporação dos efluentes, necessárias no esquema original de Morrison, foram eliminadas, assim como também a captação dos elementos voláteis e a eluição de Fe, Co, Cu, Ga, Np, W e Mo com HCl 0,5 N.

Esse procedimento, uma vez estabelecido em todos os seus detalhes, foi aplicado à análise destrutiva da rocha AGV-1 e de três tipos de rochas recebidas da mina de Jacupiranga, Hj 4A e Hj 7, que são um ijolito e um piroxenito, respectivamente e Hj 130/1, que é um carbonatito. Apesar da natureza diferente dessas rochas, a separação funcionou bem para todas.

As quatro rochas foram analisadas pelos métodos destrutivo e não-destrutivo, determinando-se de 17 a 25 elementos. A maioria são elementos traços, mas alguns são elementos maiores, como ferro, cálcio e sódio e outros são elementos menores, como bário.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE GERAL

II.1 – Tratamento Inicial das Rochas

As rochas padrões do "United States Geological Survey" (USGS), AGV-1, andesito e BCR-1, basalto, cedidas por gentileza do Dr. Flanagan, foram recebidas já em forma de pó de granulometria fina e a elas não foi dado nenhum tratamento posterior. Isso de qualquer modo não seria conveniente, devido ao perigo de contaminação, considerando que a moagem dessas rochas é realizada com equipamentos especiais no USGS. Segundo publicação de Flanagan⁽²¹⁾, Presidente do Comitê de Padrões da Sociedade Geoquímica Americana, que é responsável por essas rochas, fêz-se naquela organização algumas modificações nos moinhos usados normalmente, para minimizar a perda de pó. Como se sabia, no caso do USGS, que as amostras seriam usadas como padrões para a análise espectroquímica em vez de contaminá-las com os elementos existentes nas ligas metálicas das placas de aço dos moinhos a disco, foi projetado num moinho de bolas de porcelana de alta densidade para as últimas etapas de moagem.

As outras rochas analisadas, colhidas pelo Dr. Helmut Born, geólogo do Departamento de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, na mina de apatita de Jacupiranga, Estado de São Paulo, foram cognominadas Hj 7, Hj 4A e Hj 130/1. Recebeu-se essas rochas em pedacos de aproximadamente 0,5 cm.

Procedeu-se inicialmente à quebra do material até fragmentos um pouco menores, em almofariz de porcelana. Quando se obteve um tamanho razoável, passou-se para a moagem em almofariz de ágata mecânica, por aproximadamente 20 minutos cada porção. Ao fim desse procedimento, já se obteve um pó relativamente fino. Testando a granulometria, verificou-se que apenas uma fração muito pequena do material não passava por peneira de 60 mesh. Mesmo assim, julgou-se necessário processar o pó mais ainda, até obter uma granulometria inferior a 150 mesh, para que o material fosse suficientemente homogêneo, considerando que se trata de uma análise predominantemente de traços. É arriscado, entretanto, procurar-se obter um pó demasiadamente fino, pois o perigo de contaminação a esse nível de granulometria torna-se cada vez maior, como salientou Reays⁽³²⁾. Procurou-se evitar ao máximo o contacto das rochas com peças metálicas que pudessem introduzir elementos estranhos.

As rochas moídas na almofariz mecânico foram então quarteadas, em dispositivo especial para esse procedimento (quarteador). Tomou-se um quarto do material e peneirou-se em peneira de nylon, de 150 mesh. A fração que não passava na peneira era moída a seguir em um moinho de VIDIA (carbeto de tungstênio) de dimensões adequadas para o processamento de pequenas quantidades. Prosseguiu-se no tratamento até conseguir que todo o pó passasse em peneira de 150 mesh. O tratamento final descrito foi realizado nas instalações do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Departamento de Geologia.

Quanto a esse último procedimento, foi feita uma observação importante: as primeiras análises não-destrutivas realizadas com as rochas de Jacupiranga, revelaram o aparecimento de uma atividade muito intensa do radioisótopo ^{187}W , de 23,9 horas de meia-vida, produzido pela reação nuclear: $^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$. Embora não se conhecesse a concentração de tungstênio nas rochas a analisar, suspeitou-se da possibilidade de ter ocorrido uma contaminação quando da moagem no equipamento de VIDIA.

Requejo⁽⁴⁹⁾, num estudo da determinação de urânio em materiais geológicos, por análise por ativação com nêutrons epitérmicos na presença de vários interferentes, analisou essas mesmas rochas Hj 7, Hj 4A e Hj 130/1, e estimou a concentração de tungstênio na Hj 130/1, como sendo da ordem de 150 ppm. Nas outras rochas, não foi feita a determinação exata mas constatou-se o aparecimento de uma quantidade considerável, em termos de traços, de tungstênio.

Em vista da suspeita de contaminação por tungstênio, resolveu-se então tomar as três quartas partes do material que não haviam sido submetidas ao tratamento no moinho de VIDIA, e realizar a moagem final manualmente, em almofariz de ágata, que é um procedimento bem mais demorado, porém, mais seguro. A contaminação maior que pode advir da ágata é de silício, que não se constitui em problema grave visto que esse elemento não foi determinado no presente trabalho e além do mais deve comparecer como elemento maior nas rochas. O problema mais grave de contaminação, por elementos metálicos, é bem menos provável neste caso.

Feito isso, procurou-se homogeneizar o pó usando o método de levantar alternadamente as pontas de uma folha de papel sobre a qual repousa o material, agitando depois repetidamente dentro do frasco de estocagem.

As massas de rochas de granulometria menor que 150 mesh das quais se tiravam as amostras foram então as seguintes: Hj 4A – 66 gramas, Hj 130/1 – 72 gramas, Hj 7 – 103 gramas.

A análise destrutiva posterior dessas rochas permitiu determinar a concentração de tungstênio apenas na rocha denominada Hj 4A, sendo essa concentração um pouco inferior a 1 ppm. Nas rochas Hj 7 e Hj 4A não foi possível a determinação, o que indica a proporção de tungstênio inferior ainda a 1 ppm. Comparando-se esses resultados com os obtidos por Requejo⁽⁴⁹⁾, pode-se concluir que houve uma contaminação ocasionada pela moagem, confirmando a suposição anteriormente formulada.

Em alguns laboratórios de análises de ultra-traços ou de preparação de padrões, como no NBS, principalmente para métodos que não o de ativação, dispõe-se de salas excepcionalmente limpas (clean-rooms) e o pessoal trabalha com roupas especiais, de modo a reduzir os riscos de contaminação a um nível mínimo. No caso do presente trabalho, como não se dispunha dessas facilidades, procurou-se manusear as amostras antes da irradiação pelo menor tempo possível, e, assim que terminava a etapa de moagem, guardava-se as rochas em recipientes bem fechados.

As rochas por nós analisadas eram estocadas em recipientes de vidro, que eram agitados pouco antes da retirada de amostras para pesagem, para evitar o depósito das partículas mais pesadas no fundo. Não se procedeu à secagem das amostras, pois na publicação de Flanagan⁽²²⁾ em que constam os melhores valores para os constituintes determinados por vários autores nas rochas padrões, a grande maioria delas é analisada sem retirada da umidade.

II.2 – Padrões

A obtenção de padrões para a análise de traços é um problema bastante difícil, principalmente quando se trata de uma análise multielementar.

É necessário que os padrões sejam preparados de tal forma que as massas dos elementos (e consequentemente as atividades) neles contidas sejam da mesma ordem de grandeza das existentes para os mesmos elementos nas amostras. Como esses elementos aparecem em concentrações muito baixas no caso da análise de traços, torna-se muito difícil pesar a quantidade exata.

Por esse motivo costuma-se, no caso da análise por ativação, preparar soluções de concentrações adequadas e transferir por meio de micropipetas um pequeno volume dessas soluções para um suporte conveniente. O procedimento mais corrente é a pipetagem de alguns microlitros de solução sobre papel de filtro, secando a seguir sob lâmpada de raios infravermelhos. Alguns autores, como Ballaux⁽⁸⁾ e Buenafama⁽¹³⁾ costumam também pipetar as soluções para dentro de ampolas de quartzo e evaporar até a secura.

Vários problemas podem surgir quando se prepara os padrões dessa forma.

- a) Quando se preparam padrões de um grande número de elementos (cerca de 20 a 30) para a análise multielementar, pipetando as soluções uma a uma, o volume total dentro da cápsula de quartzo ou o número de pequenos pedaços de papel de filtro torna-se excessivo, ocupando muito espaço dentro do recipiente de irradiação.

Devido a isso, costuma-se, às vezes, preparar uma solução que contenha todos ou quase todos os elementos de interesse, nas concentrações adequadas, e pipetar um só volume dessas soluções. Kuncir et al.⁽¹³⁾ descrevem a preparação de um padrão multielementar para a análise por ativação de elementos traços em rochas. O autor prepara uma solução estoque contendo Sc, Cr, Co, Pb, Cs, Eu, Hf e Th, da qual se pipetam alguns microlitros sobre uma fita de papel de filtro. Quando se procede dessa maneira, é preciso tomar cuidado para que a solução seja estável em relação a todos os elementos, isto é, para que não ocorram precipitações indesejáveis. No trabalho de Ballaux⁽⁸⁾, por exemplo, prepara-se como padrão uma solução clorídrica contendo os elementos Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Cd, La, Pt e Tl. Para que Ag e W pudessem fazer parte desse padrão multielementar foi necessário evaporar o ácido clorídrico, para depois acrescentar esses elementos.

Os padrões podem também ser separados em grupos, de acordo com as propriedades químicas ou físicas dos elementos, como por exemplo: o grupo dos elementos solúveis em ácido clorídrico, o grupo dos elementos solúveis em amônia e assim por diante. Esse método é excelente quando se faz separações radioquímicas em grupos, preparando-se então os grupos de padrões de acordo com o método de separação escolhido. Na publicação de Velandia e Perkons⁽⁵⁸⁾, de análise instrumental de traços no tecido cardíaco de ratos, usando espectrometria de raios gama de alta resolução, os elementos são divididos em três grupos, de acordo com a meia vida dos radioisótopos produzidos por ativação.

- b) Como se usam as vezes soluções muito diluídas no preparo dos padrões para análise de traços, deve-se atentar para o problema da adsorção nos frascos de estocagem, pipetas, béquers e cápsulas de irradiação. É por isso aconselhável preparar soluções-estoques razoavelmente concentradas dos padrões e efetuar as diluições momentos antes da pipetagem.

Foi por nós constatada, quando da preparação de padrões de grupos de elementos em ampolas de quartzo, uma adsorção considerável nas paredes das ampolas. Tentou-se transferir as soluções contidas nas ampolas acrescentando carregadores isotópicos, mas mesmo assim obteve-se resultados incoerentes que indicavam ter ocorrido a adsorção. Segundo De Soete et al.⁽¹⁸⁾, a adsorção na cápsula de irradiação pode ser favorecida pela intensa radiação nas proximidades do "caroço" do reator.

- c) É também bastante sério o problema das interferências no preparo de padrões para a análise de traços. Essas interferências podem provir dos próprios reagentes usados na preparação das soluções, ou do suporte de fixação (como papel de filtro) ou da cápsula de irradiação (como a ampola de quartzo).

É portanto conveniente, antes de preparar os padrões, fazer uma verificação dos reagentes e do suporte, irradiando-se separadamente para constatar possíveis interferências. Kuncir⁽³³⁾, por exemplo, verificou que o sulfato de rubídio que usava, Rb_2SO_4 , continha 0,933% de céσιο, que fazia parte também do padrão multielementar. Com o conhecimento desse dado, foi feita a correção necessária.

Esse problema é minimizado quando se trabalha com reagentes espectroscopicamente puros. Mas, com reagentes p.a., podem ocorrer interferências não desprezíveis. É o caso de um sal de potássio, por nós irradiado, que continha ouro como contaminante.

Existe uma outra possibilidade na escolha de padrões para a análise multielementar de traços, que é a de usar materiais certificados por instituições reconhecidas. O "National Bureau of Standards" norte-americano, fornece, por exemplo, uma série de vidros padrões, preparados com vidros de alta pureza, aos quais se adicionam 0,02 ppm, 1 ppm, 50 ppm e 500 ppm de 61 elementos diferentes. Há padrões também com matrizes biológicas, como as folhas de vegetais (orchard leaves) e repolho (kale), ainda no NBS.

No caso de amostras geológicas, são frequentemente usadas as rochas padrões do "United States Geological Survey", que são materiais tratados de maneira especial, o que é extremamente importante, possuem garantia de homogeneidade. Vários tipos de rochas são fornecidas pelo USGS, como andesito, basaltos, biotita, diabase, dunita, granitos e outros. Esses padrões têm sido analisados por um grande número de autores, por uma série de métodos diferentes. Em uma das publicações de Flanagan⁽²²⁾ já citadas, estão relacionados os valores obtidos para a análise de elementos maiores, menores e traços.

Os valores apresentados nas tabelas são divididos em três tipos: valores recomendados, médias ou ordens de grandeza. Os primeiros são valores altamente confiáveis, os segundos são médias de determinações de várias procedências e os terceiros são valores menos seguros. No Apêndice II estão relacionados os valores para as análises das rochas AGV-1 e BCR-1

As vantagens do uso desse tipo de padrão para a análise por ativação de amostras geológicas são:

- Os padrões têm a mesma natureza física das amostras, o que garante uma boa geometria de irradiação e de contagem, principalmente se as massas usadas para uns e outros forem bem próximas.
- Evita-se a preparação de padrões, padronização e pipetagem, que consomem um tempo considerável.
- Evita-se os outros problemas já citados, que surgem quando se usa padrões em solução.

Pode-se citar como desvantagens:

- Nem sempre as rochas padrões contêm todos os elementos que se deseja analisar e a adição de elementos a elas é problemática.
- Para alguns dos valores, (tipo "ordem de grandeza") de análise que constam das Tabelas de Flanagan, não se pode garantir a exatidão.

Tendo em mente todos esses fatores apontados como vantagens e desvantagens dos principais métodos de preparação de padrões, decidiu-se optar pelo uso dos padrões do USGS para as análises

destrutivas e não-destrutivas de rochas realizadas no presente trabalho. Vários autores, com grande experiência em análise de amostras geológicas, como Morrison⁽⁴²⁾ tem utilizado esse procedimento.

II.3 – Equipamento de Contagem

O equipamento de detecção utilizado foi um contador de germânio-lítio ORTEC, de 30 cm³ de volume, modelo 8001/0521, série nº 12849. A resolução do detector, determinada no pico de 1332,5 KeV, do ⁶⁰Co, foi de 4,1 KeV, no FWHM ("Full Width of Half Maximum") e de 2,9 keV no FWHM do pico de 661,6 keV do ¹³⁷Cs. A eficiência, determinada por Atalla⁽⁶⁾, foi de 6,0% para o pico de 1173,1 keV de ⁶⁰Co e de 4,9% para o pico de 1332,5 keV do mesmo radioisótopo. A relação entre a altura do pico e a altura do Compton ("peak-to-Compton ratio") determinada foi de 12/1 para o pico de 1332,5 keV do ⁶⁰Co.

II.4 – Processamento dos Dados de Contagem

Nas contagens com detector de Ge-Li acoplado a um analisador de 4096 canais. O número de dados obtidos é extremamente grande, e torna-se indispensável o uso de um programa de computador para a análise desses dados.

No presente trabalho, foram utilizados dois programas diferentes:

II.4.1 – Programa JANE

Este programa foi desenvolvido por Schübiger⁽⁵³⁾, perito da Agência Internacional de Energia Atômica para a análise de espectros de raios gama, e introduzido na Coordenadoria de Radioquímica do IEA em 1973. É um programa complexo e poderoso e possui nove versões, que permitem realizar análises quantitativas e/ou quantitativas completas, conforme a necessidade. O programa foi testado no computador IBM/370, da Coordenadoria de Processamento de Dados do IEA e introduzidas as modificações necessárias para a adaptação a um computador diferente daquele usado originalmente.

O programa realiza as seguintes etapas principais:

- a) "Smoothing" dos dados e detecção das posições dos picos.
- b) Cálculo do FWHM ("Full Width at Half Maximum") do pico, da área e da posição desse pico.
- c) Determinação das energias gama correspondentes aos picos.
- d) Análise qualitativa por comparação com os dados de energia estocados na "biblioteca" do programa. Essa biblioteca contém os dados para 266 isótopos que são produzidos por reações (n, γ) ou (n, limiar).
- e) Determinação dos formatos precisos e das áreas dos picos.
- f) Cálculo das taxas de contagem.
- g) Análise quantitativa por comparação com um padrão.

Os dados registrados na memória do analisador multicanal são transferidos para uma fita perfurada, que é levada ao computador IBM/370 juntamente com um cartão de entrada onde constam alguns dados, referentes à versão do programa que se quer usar, às energias para calibração, tempo de contagem, tempo morto, tempo de irradiação e tempo de resfriamento. No caso da análise ser também quantitativa, é necessário ainda fornecer a massa das amostras, os nomes dos núclídeos que se quer analisar, com as respectivas meias-vidas, as posições dos picos e as massas dos elementos correspondentes contidos no padrão.

Inicialmente algumas das análises não-destrutivas das rochas foram feitas usando o programa JANE. No entanto, depois de certo tempo, começaram a ocorrer problemas com o perfurador de fitas que não puderam ser solucionados a curto prazo e por isso passou-se a utilizar outro programa mais simples que será descrito a seguir.

II.4.2 – Programa em Linguagem “BASIC” para o Uso em Mini-Computadores

Esse programa, “TALA” foi desenvolvido na Coordenadoria de Radioquímica, por Lima e Atalla⁽³⁴⁾ em linguagem “BASIC” para a análise de espectros de raios gama, usando um mini-computador acoplado ao analisador multicanal.

Esse programa não é capaz de fazer análises qualitativas e quantitativas completas como o programa JANE, mas ele possui a vantagem de ser operado pela própria pessoa que realiza as contagens, de modo que os resultados são obtidos imediatamente.

São as seguintes as operações realizadas pelo programa:

a) “Smoothing” do Espectro

O “smoothing” melhora a estatística dos dados do espectro, efetuando uma média ponderada desses dados. Isto é realizado do seguinte modo: a contagem de cada canal é substituída pela soma de duas vezes o conteúdo nesse canal, mais uma vez os conteúdos dos canais imediatamente antes e depois daquele e divide-se a soma por quatro. Esse procedimento é repetido para todos os canais no intervalo do espectro escolhido.

b) Correção Para Tempo Morto (Dead-Time)

Costuma-se contar junto com o espectro um pulsador eletrônico, para que se possa corrigir as perdas devidas ao “pile-up” ou “empilhamento” dos pulsos quando o tempo morto é muito alto. Para efetuar isso, registra-se o pulsador primeiramente na ausência da fonte radioativa, depois juntamente com essa fonte. A percentagem de perda da área num pico, quando se conta a tempo morto alto e baixo, para o pulsador e para o fotopico deve ser a mesma. Conhecendo a perda para o pulsador, o programa corrige os picos do espectro.

c) Identificação das Energias Correspondentes aos Picos

O programa compara o valor da contagem C registrada em cada canal K com as contagens nos canais duas unidades acima e abaixo de K , ($K - 2$, C_1) e ($K + 2$, C_2). A condição para que exista um pico no canal K é:

$$C > C_1 + P \sqrt{C_1}$$

$$C > C_2 + P \sqrt{C_2}$$

onde P é um fator de sensibilidade, usado para evitar que o programa considere as flutuações estatísticas como picos. Esse fator tem um valor empírico entre um e dois.

d) Cálculo das Áreas dos Picos e dos Desvios Padrões

Uma vez identificado um pico, o programa calcula a área correspondente pelo método de Covell⁽¹⁷⁾, e o desvio padrão. Um pico é considerado como tal se a sua área for maior ou pelo menos igual a duas vezes o desvio padrão.

Dados fornecidos ao programa

Para que o programa realize essas operações, é necessário que seja feita primeiramente a calibração do número do canal em termos de energia dos raios gama. Para isso, é necessário fornecer as energias dos raios gama correspondentes a dois picos e os valores dos canais inferiores. O programa se encarrega de localizar a posição exata do pico. São necessários ainda o canal e a área do pulsador e o intervalo do espectro que interessa no caso. Os dados são fornecidos pelo operador por meio do teletipo acopiado ao minicomputador.

Tempo de Operação

Para um espectro que abranja os 4096 canais do analisador, o tempo necessário para a computação, "smoothing" e impressão do espectro é da ordem de sete minutos.

Na página 14 apresenta-se um exemplo da saída do programa "FALA" para a análise não-destrutiva das rochas de Jacupiranga.

11.4.3 – Identificação dos Picos

Uma vez conhecidas as energias exatas dos picos, torna-se necessária a consulta a uma Tabela de energias de raios gama, para identificar os radioisótopos correspondentes. No presente trabalho, usou-se a Tabela de Adams e Dams⁽²⁾, em que constam as energias de radionuclídeos formados por reações (n, γ) , com seus descendentes ativos, e os principais isótopos produzidos por (n, p) , (n, α) e $(n, 2n)$ que tenham significado experimental. Utilizou-se também o catálogo de espectros de raios gama de Zaddach⁽⁵⁹⁾, do Centro Nuclear de Jülich.

As diferenças entre os valores assinalados pelo computador em diversas análises, para as energias dos vários picos e os valores que constam da Tabela consultada⁽²⁾ variaram de aproximadamente 0,001 keV até 1,5 keV. Na Tabela II.1 constam os valores das médias dessas diferenças para várias energias gama, de baixas até altas.

Com essa aproximação, já é possível realizar uma identificação razoável dos radioisótopos. Além disso, pode-se lançar mão ainda do fato de que um grande número de radioisótopos apresentam dois ou mais picos, o que serve como confirmação da presença desses radioisótopos, determinando-se as alturas relativas dos picos, uma vez identificado o pico principal de cada um deles. O conhecimento das meias-vidas é outro fator importante. Nas contagens em Ge-Li, nos casos em que aparecem dois picos ou mais, para um dado radioisótopo, geralmente não se faz a determinação das meias-vidas, mas se usa esse dado como indicação da presença ou não do radioisótopo.

Nos casos em que o radioisótopo apresenta somente um pico bem definido, fez-se o acompanhamento da meia-vida, quando necessário. É o caso, por exemplo, do ¹⁵²Sm. Para este

CAP. I'

RUN
 CALIBRATION RADIOISOTOPES? Eu 152, Co 60
 NUMBER OF CHANNELS IN CALIBRATION PEAK? 13
 LOWER CHANNEL AND ENERGY: PEAK 1 7239.121.8
 LOWER CHANNEL AND ENERGY: PEAK 2 72666.1332.49
 R= .498739 XO= -.475078 T= 8.73
 PAUSE
 CONTINUE
 SENSITIVITY? 1
 CHANNEL & CPM FOR PULSER? 4061,4020
 SPECTRUM INTERVAL Z1, Z2 ? 100,3000
 REMARKS: P.DRÕES
 DO YOU WANT TO SMOOTH? 0

CHANNEL	KEV	CPM	SD
243.565	121.702	20014.5	93.0703
469.856	244.528	2895.54	58.2471
592.441	295.701	159.268	47.6501
689.551	344.133	7860.98	58.2494
736.9	367.748	262.726	45.1863
823.506	410.942	562.11	42.1248
839.46	443.836	709.136	41.6934
978.953	488.469	99.0702	30.7587
1130.03	563.817	93.6173	39.577
1449.52	723.16	259.797	39.4769
1560.94	778.728	1813.61	42.8202
1738.23	867.149	485.766	42.2317
1750.17	873.705	151.98	41.6685
1952.18	963.88	1595.23	44.7725
1996.11	995.766	81.8451	37.5670
2014.07	1004.72	251.267	37.1613
2176.26	1085.61	910.698	39.9248
2228.91	1111.87	1010.46	39.0417
2351.71	1173.12	13670.4	63.4948
2431.22	1222.77	127.377	19.2136
2554.62	1274.52	285.399	15.388
2603.98	1298.93	132.921	13.8591
2671.05	1332.39	12223.3	57.1523
2822.62	1407.98	1534.63	22.0161
2913	1452.05	OVERLAPPING PEAKS	
2922.38	1457.73	33.5104	6.82205
L1= 6	T=8.73	PULSER CPM:3696.45	

PULSER RATIO:1.08753

SAÍDA DO PROGRAMA "FALA". Contagem de padrão.

Tabela II.1

Média das Diferenças entre os Valores de Energias Achados em Diversas Análises e os Valores Tabelados.

Radioisótopo	Energia Tabelada (keV)	Média das Diferenças
^{153}Sm	103,2	$\pm 0,25$
^{141}Ce	145,4	$\pm 0,12$
^{140}La	328,6	$\pm 0,17$
^{140}La	486,8	$\pm 0,14$
^{46}Sc	889,4	$\pm 0,44$
^{46}Sc	1120,3	$\pm 0,12$
^{24}Na	1368,4	$\pm 0,22$
^{140}La	1595,4	$\pm 0,96$

radioisótopo obteve-se bons valores para a meia-vida, dentro da aproximação da determinação gráfica. O pico de 103,2 keV do ^{153}Sm , de 47,0 horas de meia-vida, pode sofrer a interferência do pico de 103,2 keV do ^{153}Gd de 5808 horas, mas, segundo Gordon⁽²⁷⁾, nas primeiras semanas após a irradiação, essa interferência é muito pequena.

Um outro fator que facilitou a identificação dos picos é que os elementos que normalmente aparecem em rochas alcalinas, já são bastante conhecidos, apesar de as rochas alcalinas de Jacupiranga especificamente não terem sido ainda analisadas.

II.4.4 – Cálculo da Concentração dos Elementos

As áreas correspondentes aos picos são calculadas pelo mini-computador, usando o método desenvolvido por Covell⁽¹⁷⁾, como já foi dito.

O cálculo da massa de cada elemento presente na amostra é feito então por meio da fórmula clássica da análise por ativação, pelo método comparativo:

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{A_a}{A_p}$$

em que

m_a = massa do elemento na amostra

m_p = massa do elemento no padrão

A_a = atividade do elemento na amostra

A_p = atividade do elemento no padrão

Conhecendo-se a massa de determinado elemento no padrão, e medindo-se as atividades induzidas na amostra e no padrão, pode-se calcular a massa do mesmo elemento existente na amostra. Sabendo-se a massa da amostra, determina-se então a concentração do elemento.

CAPÍTULO III

ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA

III.1 – Pesagem das Amostras para Irradiação

Antes de retirar as amostras dos frascos de estocagem para efetuar as pesagens, agitava-se os frascos, para evitar o depósito das partículas mais pesadas no fundo, com o passar do tempo.

Pesava-se entre 50 e 100 mg das rochas dentro de recipientes de plástico de alta pureza, especiais para análise por ativação, de modo que se pudesse irradiar e contar cada amostra no mesmo recipiente sem fazer transferências do pó radioativo. Esses recipientes foram fornecidos pelo Departamento de Biologia da "Free University", de Amsterdam. Três tamanhos de frascos de 9,2 mm de diâmetro eram disponíveis: de 18,1 mm, de 8,7 mm e de 2,5 mm de altura.

Esses frascos foram analisados por Atalla⁽⁴⁾, numa publicação sobre determinação de poluentes atmosféricos, para testar a presença de elementos-traços que pudessem interferir na análise. O autor coletou as amostras de aerossóis em papel de filtro "millipore" e, por esse motivo, realizou a prova em branco do recipiente de plástico juntamente com esse papel de filtro. Os resultados, dados em termos de massa de elemento por unidade (recipiente), encontram-se na Tabela III.1^o, juntamente com as massas mínimas desses elementos encontradas nas quatro rochas analisadas. Constata-se pela observação da Tabela III.1, que poderia haver uma interferência a considerar para os elementos potássio, crômio, cobre e zinco. No entanto, todos eles, com exceção do crômio, foram determinados no presente trabalho, usando-se o método de separação radioquímica em grupos, o que elimina a possível interferência do recipiente de irradiação. No caso do crômio, poderia ocorrer uma pequena interferência, na análise não-destrutiva, principalmente para as rochas AGV-1, HJ 130/1 e BCR-1, em que esse elemento ocorre em concentração baixa, de 10 a 18 ppm, aproximadamente. Foram por isso feitas irradiações de alguns recipientes de plástico isolados, e em apenas um deles se constatou uma pequena atividade de crômio, que assim mesmo pode ser considerada desprezível.

III.2 – Irradiação das Amostras

As amostras eram irradiadas em tubos de alumínio, de aproximadamente 4,5 cm de altura por 2 cm de diâmetro, colocando-se dentro de cada tubo quase sempre duas amostras e um padrão. Procurou-se usar sempre os recipientes de plástico menores de que se dispunha, para que a distância entre amostras e padrões fosse pequena, evitando assim que houvesse muita diferença entre os fluxos recebidos por eles.

Uma das maiores fontes de erro sistemático em análise por ativação é a exposição das amostras e padrões a diferentes fluxos de nêutrons, devido principalmente à posição em relação à fonte emissora. Alterações no espectro de nêutrons também podem ocorrer como uma função do tempo e por esse motivo amostras e padrões são geralmente irradiados simultaneamente. Mas a posição é o fator mais importante no caso.

⁽⁴⁾ A autora agradece à Dra. Laure Fognoli Atalla por permitir a reprodução dos dados que constam da Tabela III.1.

Tabela III.1

Análises do Recipiente de Plástico de Alta Pureza para Análise por Ativação

Elemento	$\mu\text{g}/\text{unidade}$	Massa Mínima nas Rochas (μg)
Al	$0,750 \pm 0,240^*$	**
K	$2,100 \pm 0,640$	5,5
Se	0,020	**
Cr	$0,400 \pm 0,110$	1,1
Mn	$0,450 \pm 0,155$	**
Fe	$0,130 \pm 0,080$	2220
Co	$0,015 \pm 0,006$	1,5
Cu	$0,220 \pm 0,083$	0,9
Zn	$0,530 \pm 0,180$	1,6
Sc	0,030	1,6
Br	$0,063 \pm 0,022$	**
Sb	$0,003 \pm 0,002$	0,1

* Desvios Padrões

** Não foi feita a análise nas rochas

Pode-se fazer correções para as variações de fluxo com a posição enviando-se monitores de fluxo dentro dos tubos de irradiação. Esses monitores são massas conhecidas de determinados elementos que dão origem a radioisótopos para posterior contagem. O procedimento usual já foi suficientemente descrito por vários autores, como Atalla⁽⁵⁾, por exemplo.

Quando se utilizava, tanto para as duas amostras quanto para o padrão, somente o recipiente de plástico de menor altura (2,5 mm), a distância entre o padrão e cada amostra era bem pequena (2,5 mm entre os centros) pois colocava-se o padrão entre as duas amostras e o recipiente ficava repleto com o pó das rochas. Nessas condições, a variação de fluxo era desprezível e não se tornava necessário fazer correções.

Quando se irradiava o padrão no recipiente menor, de 2,5 mm de altura e a amostra, colocada acima do padrão, no de 8,7 mm, a distância entre os centros era aproximadamente igual à do caso anterior, visto que a altura do pó da rocha, que é a que realmente tem importância, era praticamente a mesma. Por esse motivo, não era necessária também a correção para a variação de fluxo.

Os recipientes de plástico para irradiação eram ainda envoltos em papel de alumínio e preenchia-se os espaços vazios do tubo também com alumínio, de modo que não variasse a posição das amostras durante a irradiação, ou no momento de colocar os tubos de irradiação no reator.

As amostras foram sempre irradiadas por um período aproximado de oito horas, sendo submetidas a um fluxo de nêutrons da ordem de 5×10^{12} n/cm².s.

III.3 - Análise

A análise não-destrutiva constava fundamentalmente da irradiação simultânea de amostras e padrões, seguida de contagens a vários tempos de resfriamento (decaimento).

Nessa análise, pode-se lançar mão de variações no tempo de irradiação e no tempo de resfriamento, para determinar vários elementos. Com tempos de irradiação curtos, determina-se os elementos que dão origem a radioisótopos de meias-vidas que vão de alguns minutos até várias horas, como ^{28}Al (2,31 minutos), ^{27}Mg (9,45 minutos), ^{31}Si (2,62 horas), ^{42}K (12,52 horas) e muitos outros.

No presente trabalho, como se faz um estudo crítico comparativo entre os métodos destrutivo e não-destrutivo e não é possível usar o método com separação química multielementar para o trabalho com radioisótopos de meia vida muito curta, realizou-se apenas irradiações longas, de cerca de 8 horas. Com essas irradiações, determina-se os elementos que dão origem a radioisótopos de meias vidas que vão de horas até anos.

III.3.1 – Contagens

a) Tempo de Resfriamento

Quanto ao tempo de resfriamento, no caso das análises puramente instrumentais, torna-se necessário que se espere inicialmente cerca de uma semana para que decaia uma boa parte das atividades principais, de ^{24}Na , de 15,0 horas de meia-vida ^{56}Mn , de 2,56 horas. Essas atividades, nos primeiros dias que se seguem à irradiação, dominam completamente o espectro de raios gama das amostras e do padrão, impedindo a determinação dos outros elementos.

Por outro lado, esse resfriamento de uma semana faz com que se perca a possibilidade de determinar vários elementos cujos radioisótopos têm meias vidas próximas à do ^{24}Na . É o caso do ^{63}Cu (12,8 horas), $^{69\text{m}}\text{Zn}$ (13,8 horas), ^{72}Ga (17,3 horas), ^{187}W (24,0 horas).

Geralmente realizavam-se três contagens para cada amostra.

1ª contagem – tempo de resfriamento de cerca de uma semana

Nessa contagem, eram determinados os elementos: $\text{Ho}^{(166}\text{Ho)}$, $\text{Sm}^{(153}\text{Sm)}$, $\text{Ca}^{(47}\text{Sc)}$, $\text{La}^{(140}\text{La)}$, $\text{Na}^{(24}\text{Na)}$, $\text{K}^{(42}\text{K)}$, $\text{Sb}^{(122}\text{Sb)}$ e $\text{Lu}^{(177}\text{Lu)}$. Entre parênteses estão indicados os radioisótopos que são formados a partir desses elementos e que são utilizados na análise.

2ª contagem – tempo de resfriamento de cerca de duas semanas

Com esse tempo de resfriamento, pôde-se fazer a determinação dos seguintes elementos: $\text{Hf}^{(181}\text{Hf)}$, $\text{Ce}^{(141}\text{Ce)}$, $\text{Tb}^{(160}\text{Tb)}$, $\text{Th}^{(233}\text{Pa)}$, $\text{Cr}^{(51}\text{Cr)}$, $\text{Yb}^{(175}\text{Yb)}$, $\text{Ba}^{(131}\text{Ba)}$, $\text{Sc}^{(46}\text{Sc)}$, $\text{Fe}^{(59}\text{Fe)}$, $\text{Nd}^{(147}\text{Nd)}$.

3ª contagem – tempo de resfriamento de cerca de um mês

Elementos analisados nessa contagem: $\text{Ta}^{(182}\text{Ta)}$, $\text{Eu}^{(152}\text{Eu)}$, $\text{Co}^{(60}\text{Co)}$.

III.3.2 – Tempos de Contagem

Geralmente, os tempos de contagem utilizados nas análises com detectores de Ge-Li são bastante longos, devido à baixa eficiência desses detectores. Isso faz com que se torne difícil ou às vezes impraticável a realização de análises com várias réplicas.

Por esse motivo, procurou-se, no presente trabalho, usar tempos de contagem práticos, que permitissem efetuar uma série de contagens dentro do mesmo período de trabalho. O tempo de

contagem mais usado foi de 50 minutos e os tempos mínimos e máximo de 20 e 200 minutos, respectivamente.

Para que se obtenha uma boa estatística, os tempos de contagem também não podem ser demasiado curtos, visto que o desvio padrão (s) de uma contagem é inversamente proporcional ao tempo:

$$s = \frac{\sqrt{N}}{t}$$

N = número de impulsos acumulados no tempo t .

III.4 – Espectros

No final do presente Capítulo, são apresentados os espectros obtidos quando da ativação das rochas AGV-1, BCR-1, Hj 4A, Hj 7 e Hj 130/11. Para cada rocha, constam dois ou três espectros, registrados após as contagens realizadas com os tempos de resfriamento apontados no item III.3.1.

Por meio da observação desses espectros, pode-se perceber a predominância do pico de 1368 keV do ^{24}Na , nos primeiros dias após a irradiação. Em geral, aparecem também os picos de ^{153}Sm e ^{140}La , nessa contagem inicial. Já na segunda contagem, após o decaimento de praticamente toda a atividade do sódio, o aspecto muda inteiramente e surge um grande número de picos de radioisótopos com meias-vidas longas como ^{141}Ce , ^{131}Ba , ^{160}Tb , ^{175}Yb , ^{59}Fe , ^{46}Sc .

Na última contagem não há grande alteração nos espectros mas alguns radioisótopos de meia vida intermediária, como o ^{153}Sm , decaem inteiramente, o que torna essa última contagem a mais indicada para a determinação dos radioisótopos de meia vida longa como o ^{152}Eu , ^{60}Co e ^{182}Ta . Para todas as rochas analisadas, pode-se observar a predominância constante dos picos do ^{152}Eu (122 e 344 keV), ^{46}Sc (889 e 1120 keV), ^{141}Ce (145 keV), ^{59}Fe (192, 1099 e 1291 keV) e ^{60}Co (1173 e 1332 keV) nessa última contagem.

O maior acúmulo de linhas está na região de baixa energia, até aproximadamente 500 keV. Os maiores responsáveis pelo grande número de picos nessa região são os elementos das terras raras. A determinação desses elementos poderia ser melhorada com o uso de um detector de silício-lítio, de melhor resolução para baixas energias, especialmente quando elas são inferiores a 1000 keV. Outra solução seria uma separação química das terras, pelo menos em dois grupos, o das terras leves (lantânio a térbio) e o das pesadas (hólmio a lutécio).

CAPÍTULO IV

ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

IV.1 – Reagentes

IV.1.1 – Reagentes para Dissolução das Amostras de Rochas

Ácido fluorídrico 38%, Carlo Erba, R.P.

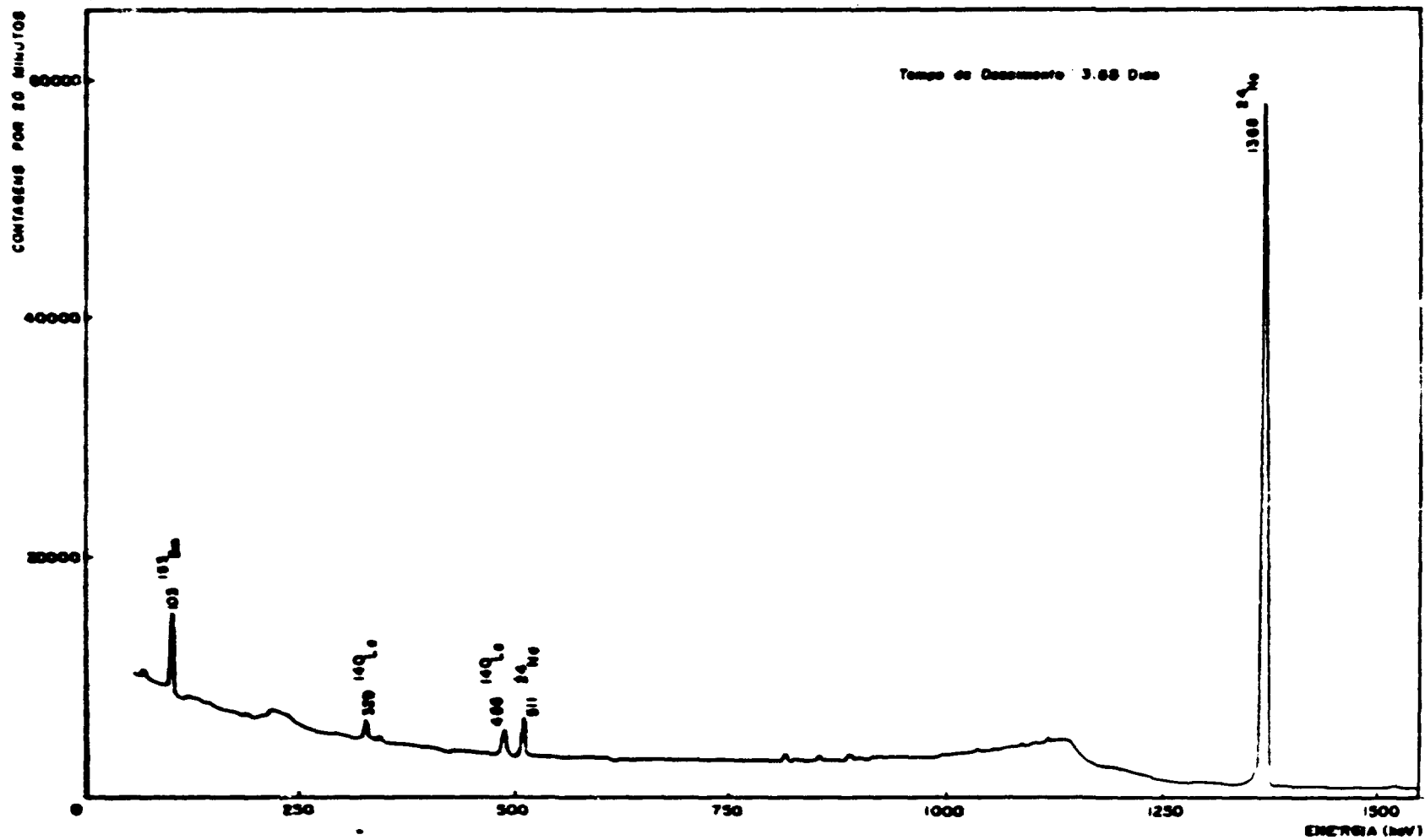


Figura 3.1 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha AGV-1

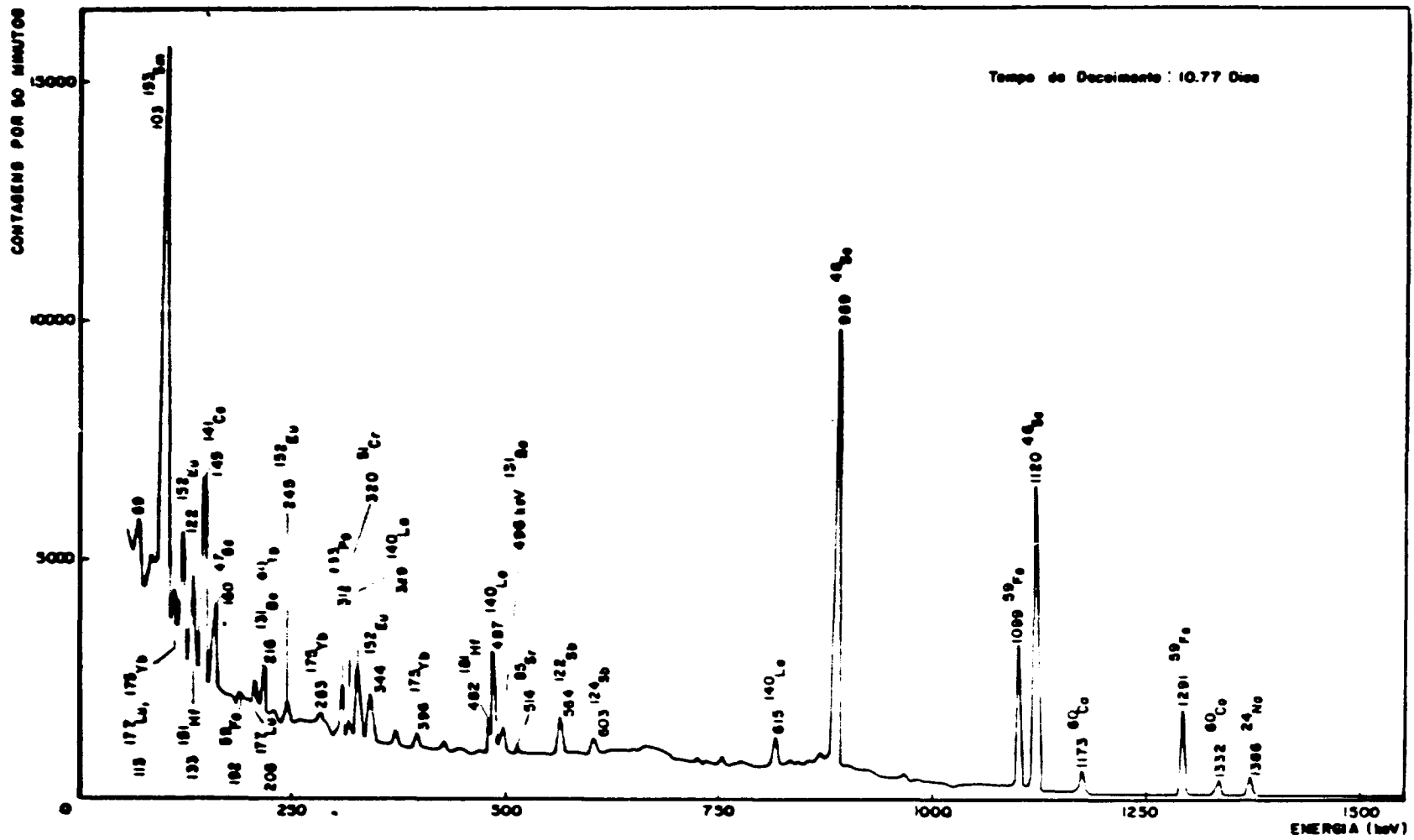


Figura 3.2 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha AGV-1

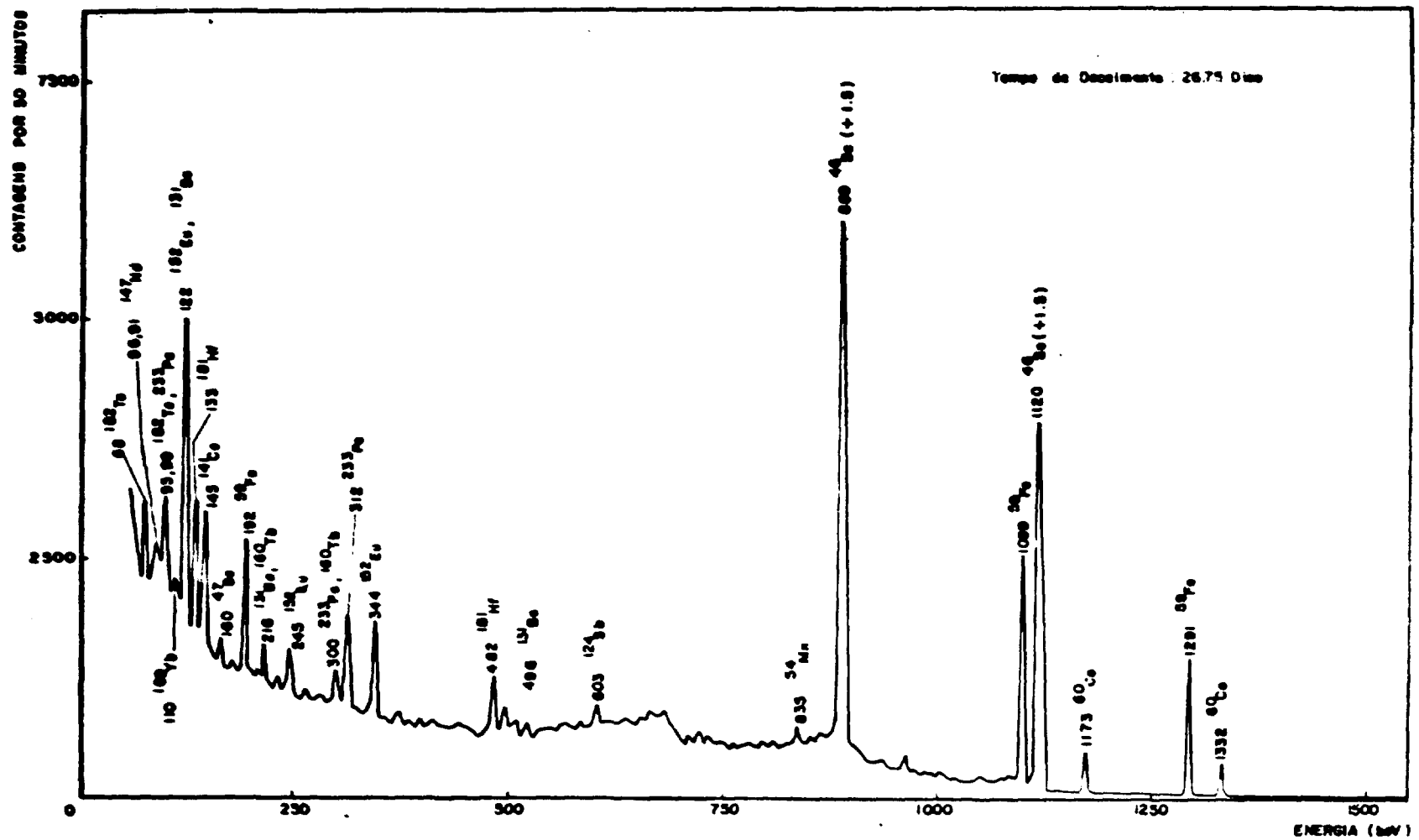


Figura 3.3 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha AGV-1

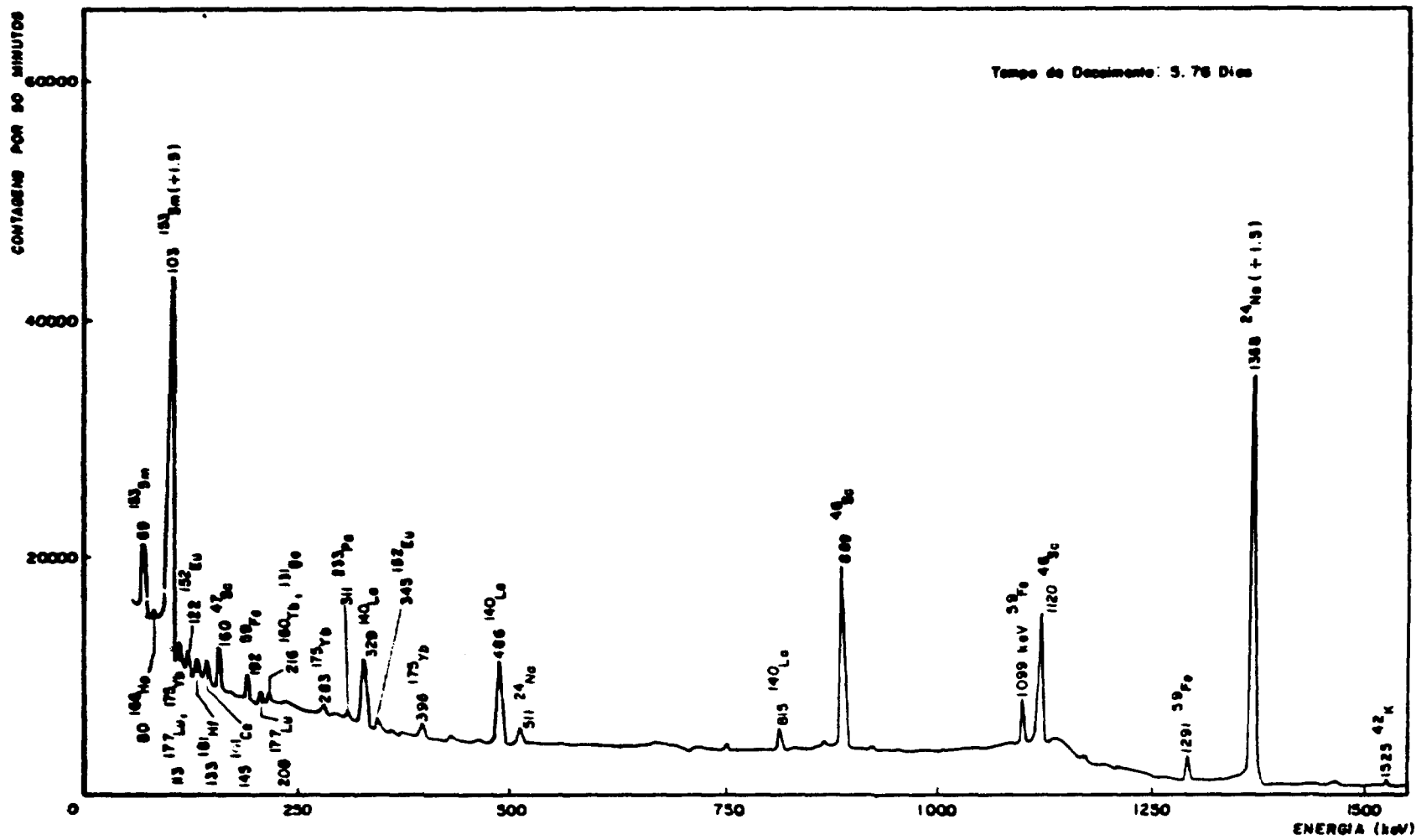


Figura 3.4 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha BCR-1

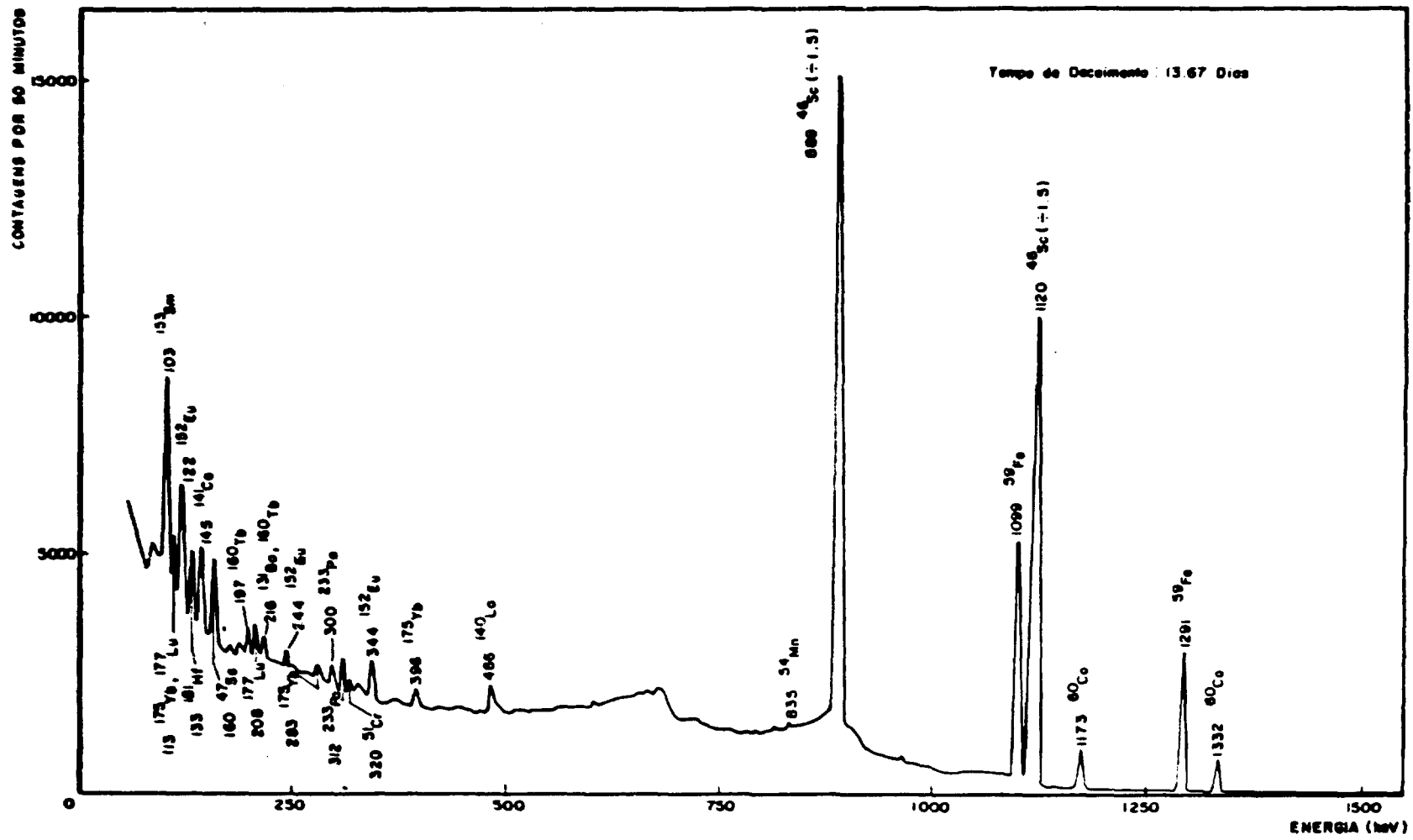


Figura 3.5 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha BCR-1

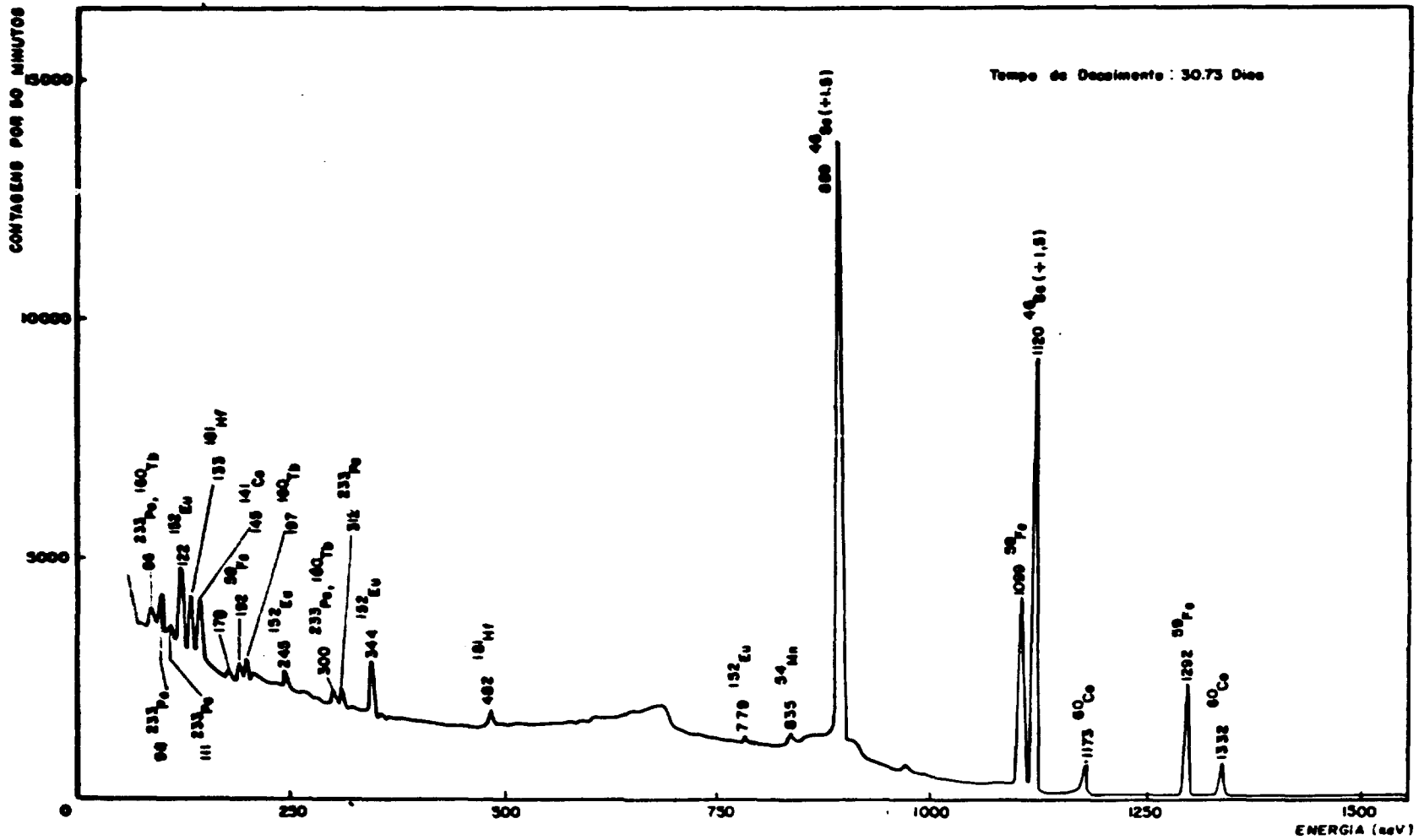


Figura 3.6 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha BCR-1

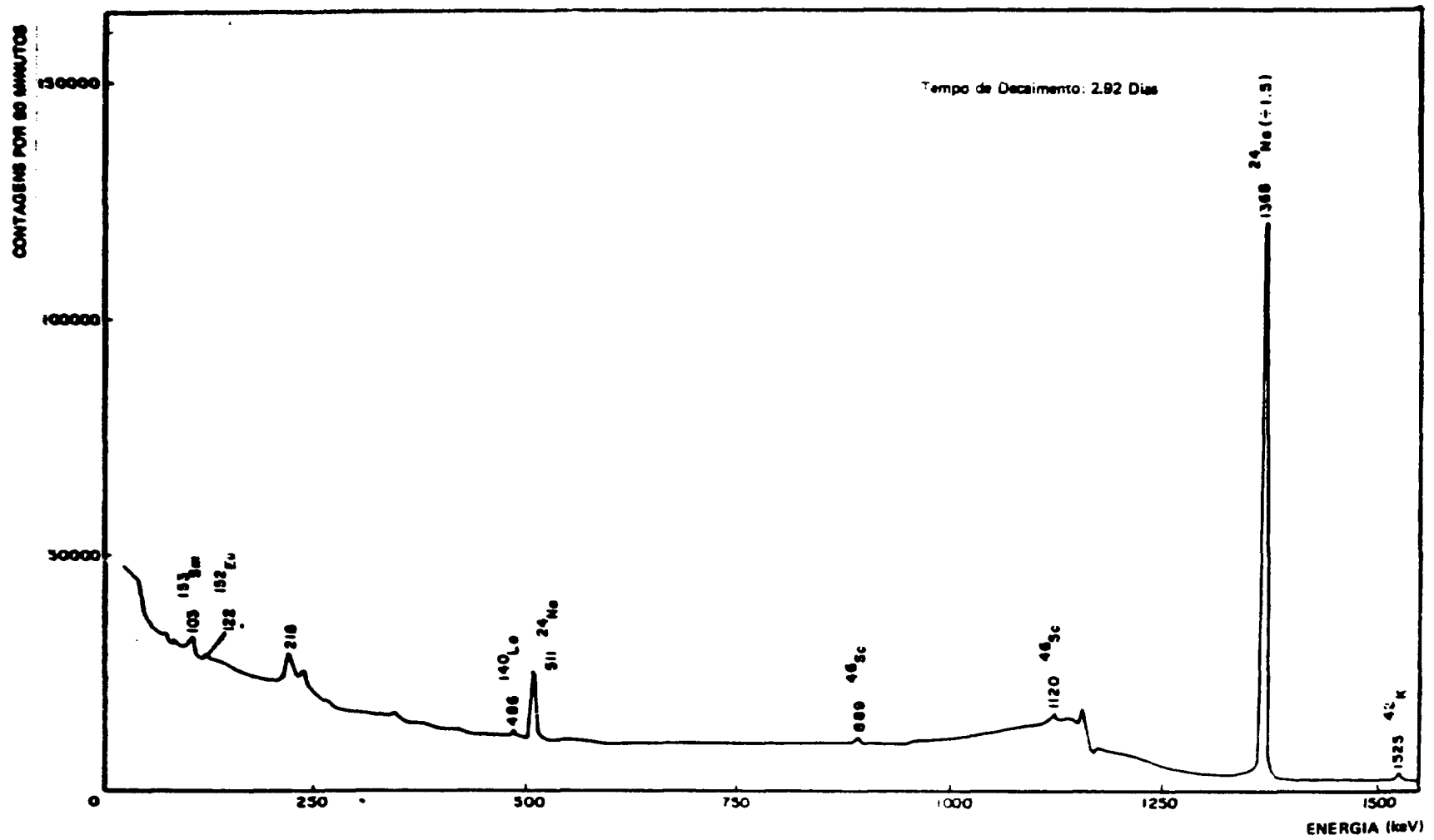


Figura 3.7 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj 4 A

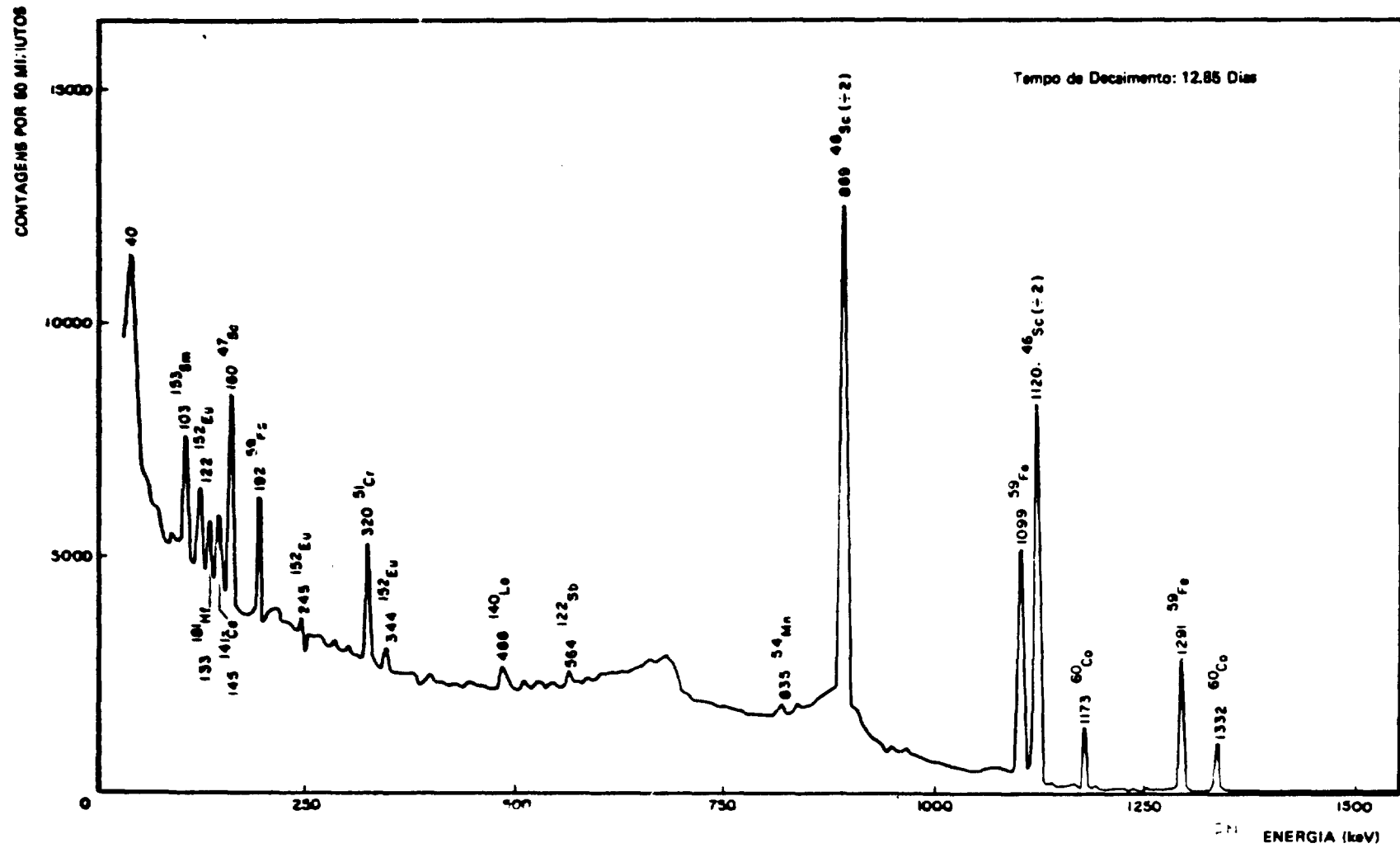


Figura 3.8 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj 4 A

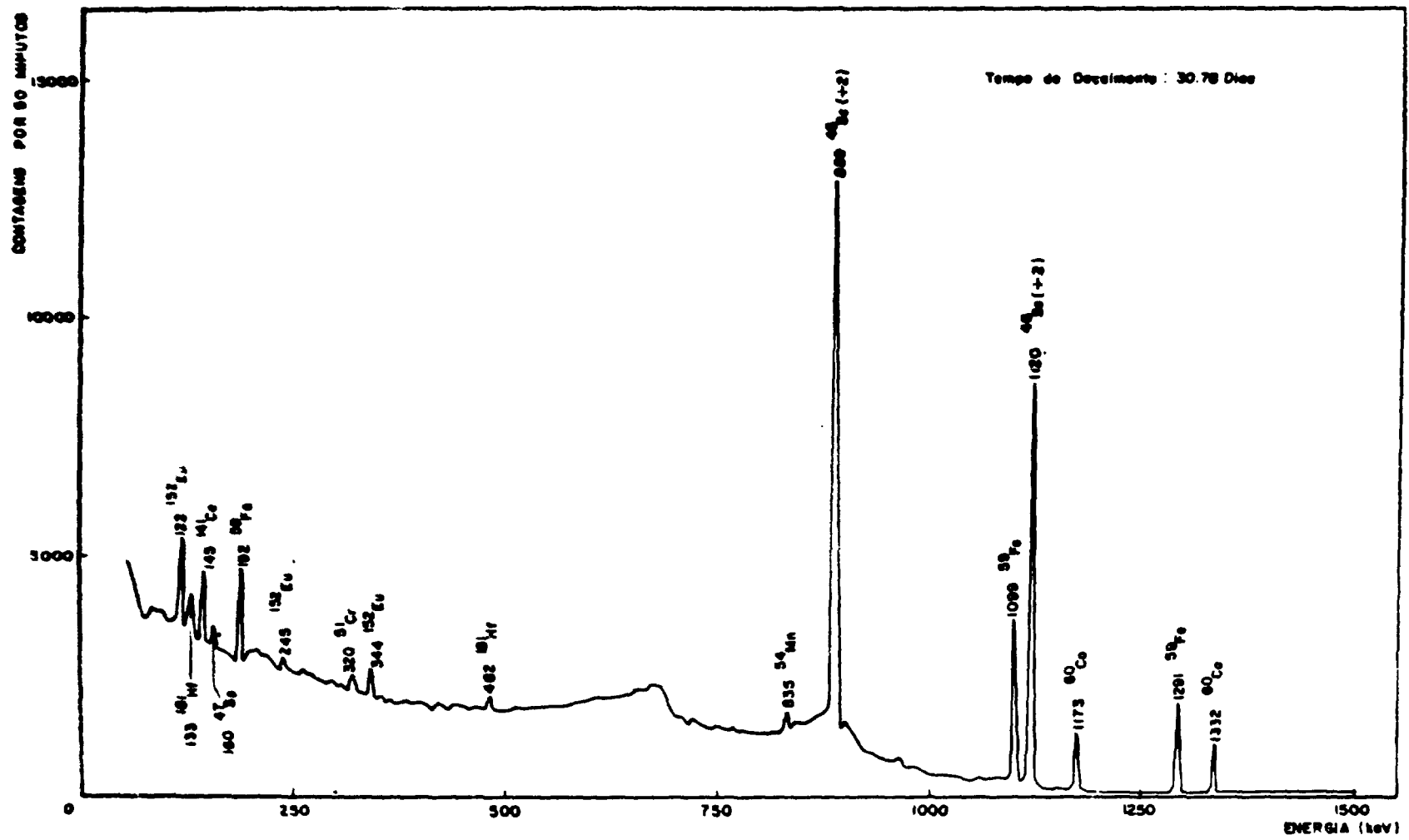


Figura 3.9 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj 4 A

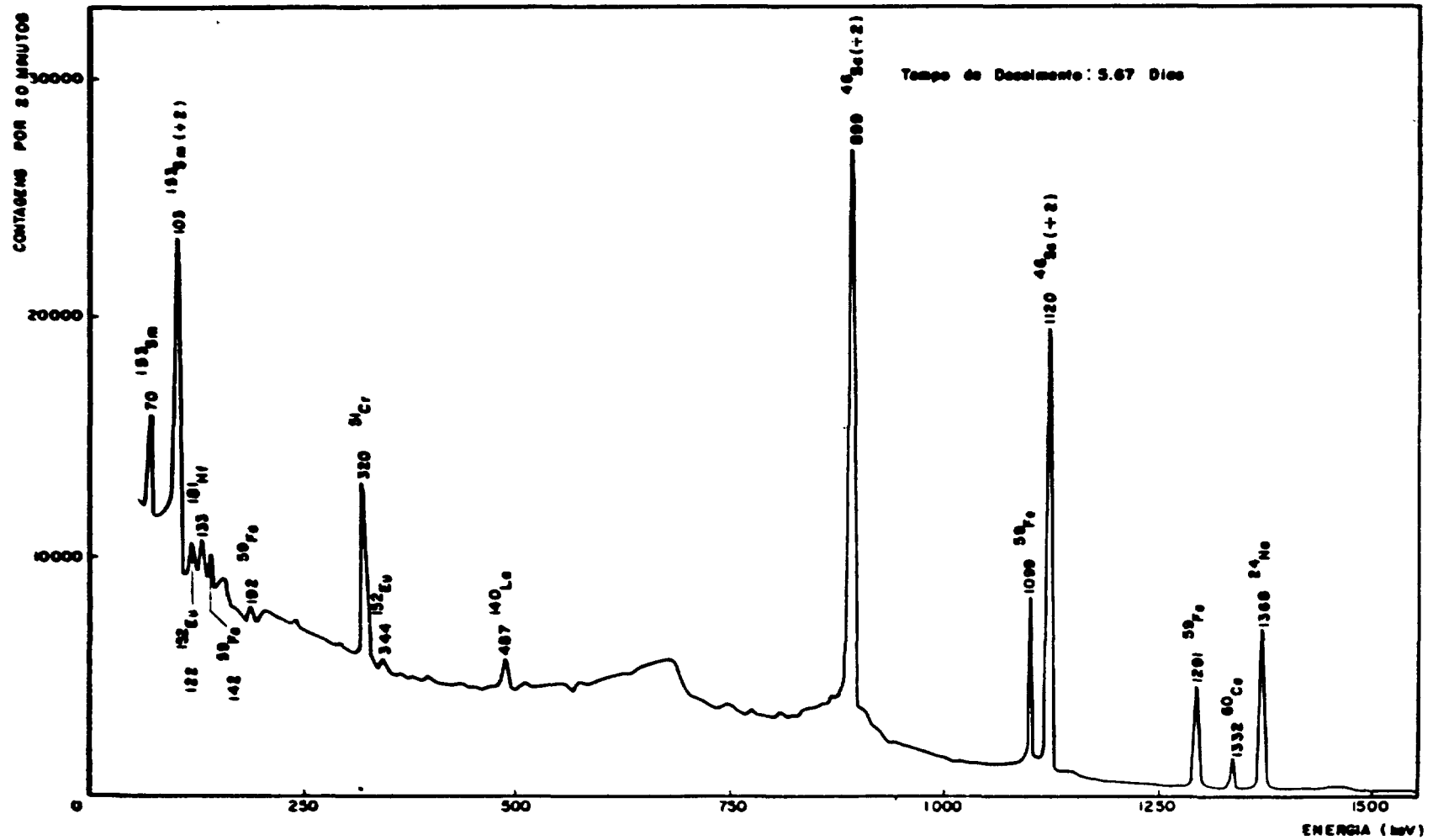


Figura 3.10 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj/7

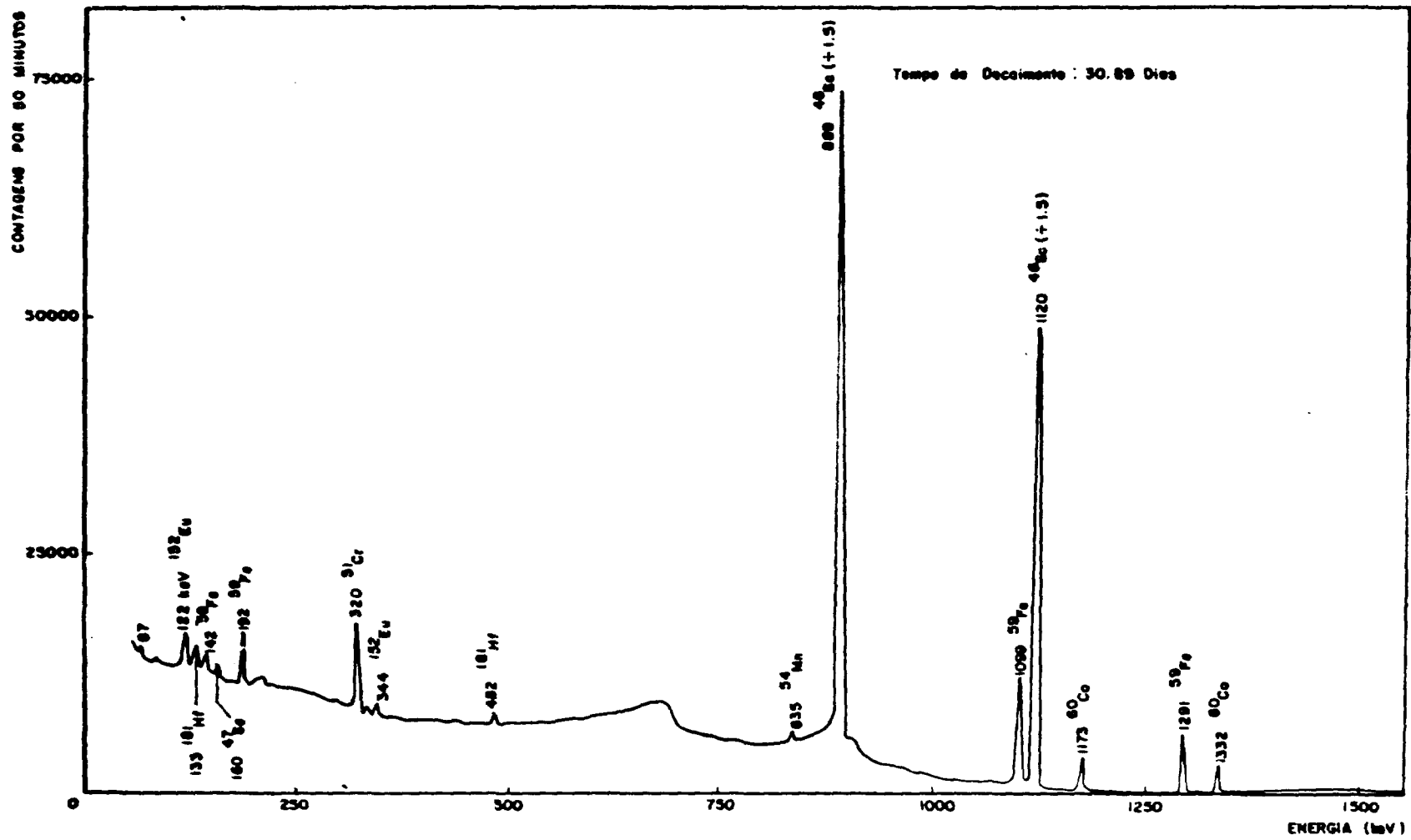


Figura 3.11 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj/7

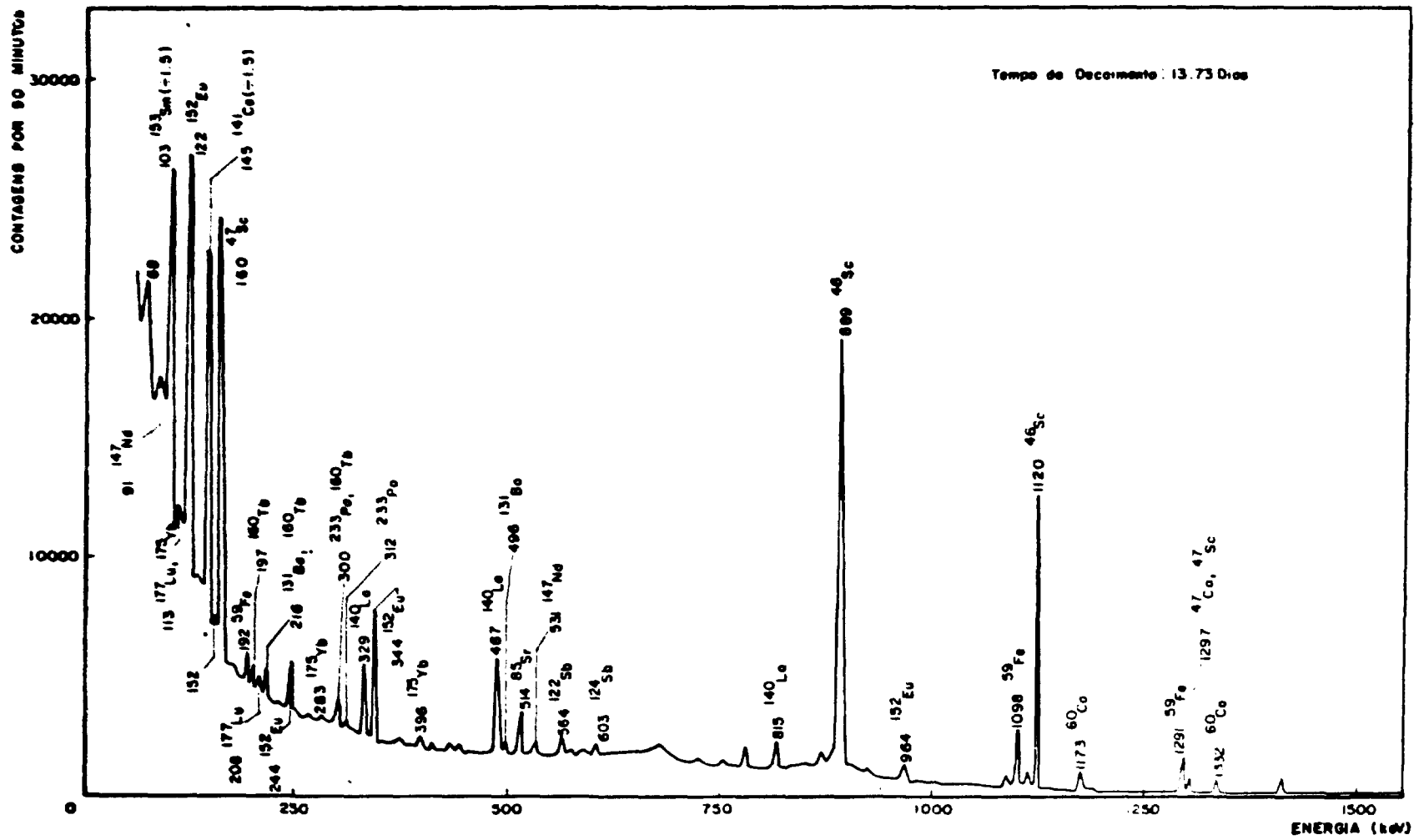


Figura 3.12 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj 130/1

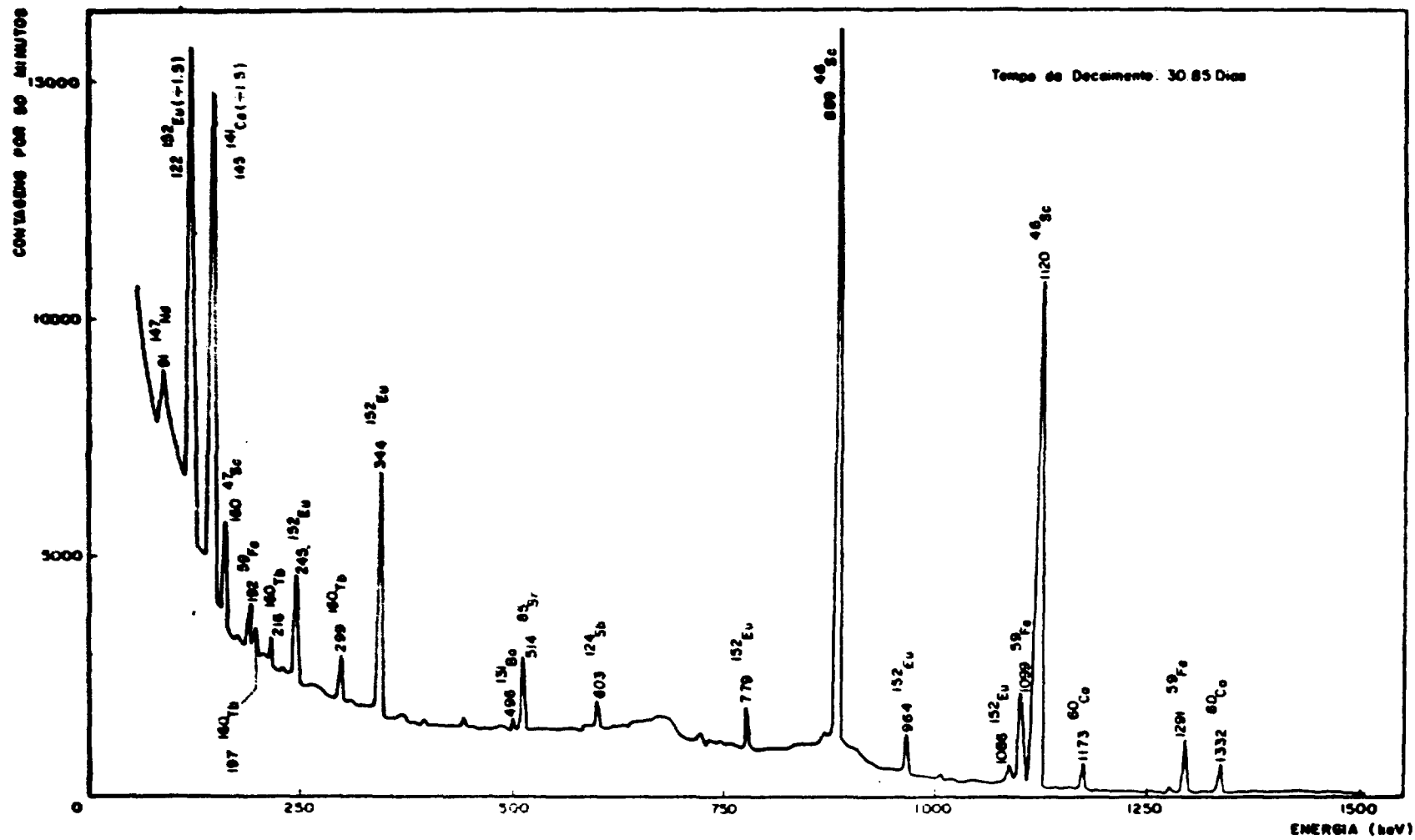


Figura 3.13 - Análise Não-Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha Hj 130/1

Ácido perclórico 70%, Carlo Erba, R.P.

Ácido clorídrico 8 N, Merck, p.a.

IV.1.2 – Materiais das Colunas

Resina Amberlite CG-400, Tipo II, 200 mesh, BDN

Pentóxido de Antimônio Hidratado (HAP), Carlo Erba

Terra Silícea Siliconizada, Merck 0,2 – 0,3 mm

Fosfato de Tri-n-butila (TBP), purificado com Na_2CO_3 5%

IV.1.3 – Soluções de Carregadores

Solução de cloreto de zinco

Solução de cloreto de cobalto (II)

Solução de cloreto de escândio

Solução de cloreto de samário e outras terras

Concentração: cerca de 1 mg do elemento/ml

Preparação das Soluções de Carregadores

Solução de Cloreto de Zinco

Tomava-se o zinco metálico em pó, Merck, p.a., e dissolvia-se em ácido clorídrico concentrado.

Solução de Cloreto de Cobalto (II)

Tomava-se o cloreto de cobalto (II) sólido, p.a., Theodor Schuchardt, e dissolvia-se em ácido clorídrico diluído.

Solução de Cloreto de Escândio

O óxido de escândio, Sc_2O_3 , de pureza 99,9% era atacado com ácido clorídrico concentrado, a quente, até dissolução completa.

Solução de Cloreto de Samário

Dissolvia-se o óxido de samário, Sm_2O_3 , de pureza suficiente para o preparo de carregador, em ácido clorídrico concentrado, a quente.

Todas as soluções de carregadores preparadas eram diluídas até obter-se uma concentração de cerca de 1 mg de elemento por mililitro.

Tratamento do Fosfato de Tri-n-Butila (TBP)

Segundo Peppard⁽⁴⁶⁾, que estudou detalhadamente a extração com solvente de um grande número de elementos, o TBP, antes de ser utilizado, deve ser lavado com Na_2CO_3 a 5%, para eliminar traços de ácido fosfórico e dos ácidos monobutil e dibutil-fosfórico.

O TBP usado no presente trabalho foi purificado usando essa técnica, de agitar com Na_2CO_3 a 5%, numa relação de 1 para 5 entre fase aquosa e fase orgânica. O tratamento foi realizado duas vezes, em funil de separação, e separadas as fases por decantação e depois por centrifugação, para retirar da fase orgânica as últimas porções de fase aquosa.

IV.2 – Irradiação

Irradiava-se cerca de 100 mg de cada amostra e 50 mg do padrão BCR-1, que eram pesados dentro de envelopes de papel de alumínio, de uso doméstico. Preferiu-se usar o papel de alumínio no lugar dos recipientes de plástico empregados na análise não destrutiva, por ser mais fácil a transferência do pó de rocha para os copos onde seria feita a dissolução.

Geralmente, procedia-se à irradiação de duas amostras e um padrão da rocha BCR-1, no mesmo tubo de irradiação. Como os envelopes eram de pouca espessura e colocados um sobre o outro, com o padrão situado no meio das amostras, não se tornava necessário o envio de monitores para a correção de variações no fluxo de nêutrons com a posição dentro do tubo de irradiação.

Estando as amostras e o padrão em posição correta dentro do tubo de irradiação, preenchia-se os espaços vazios com papel de alumínio, para que essa posição não se alterasse com a movimentação do tubo.

Tempo de Irradiação e Fluxo de Nêutrons

O tempo de irradiação era sempre de um período aproximado de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons de cerca de 5×10^{12} n/cm².s.

IV.3 – Dissolução das Rochas

Após a irradiação e um tempo de resfriamento de cerca de 40 horas, as amostras e o padrão eram transferidos cuidadosamente dos envelopes de alumínio para copos de teflon, que são bastante adequados para os ataques com ácido fluorídrico. Os cadinhos de platina também podem ser usados para esse ataque, mas possuem a desvantagem de ficarem riscados com o tempo, apresentando o perigo de adsorção dos componentes da solução, principalmente os que estão a baixas concentrações.

Antes de proceder à dissolução, acrescentava-se carregadores dos elementos zinco, cobalto, escândio e samário, sendo as massas desses elementos sempre de aproximadamente 1 mg, 50 µg, 250 µg e 1 mg, respectivamente.

Procurou-se acrescentar um carregador para cada um dos grupos de elementos. O zinco representa o grupo que forma cloxo complexos aniônicos e fica retido na coluna de resina aniônica. O cobalto também é desse grupo e foi acrescentado por motivos que serão discutidos mais adiante. O

escândio representa o grupo que é extraído pelo TBP e o samário o grupo das terras raras, que passam para o efluente, juntamente com alguns outros elementos.

As amostras de rochas e o padrão eram dissolvidos então com a mistura de ácido fluorídrico 38% e ácido perclórico 70%. Não se usou ácido fluorídrico, como fizeram Morrison⁽⁴²⁾ e muitos outros autores, para evitar a precipitação dos sulfatos principalmente o de cálcio, no caso do carbonatito, HJ 130/1, rocha que possui uma percentagem bastante elevada desse elemento. A grande desvantagem de HClO_4 é a de ser potencialmente explosivo, em contato com material orgânico ou substâncias facilmente oxidáveis. Para a massa de 100 mg de amostra, acrescentava-se inicialmente 4 ml de HF e 20 gotas de HClO_4 . Aquecia-se em banho de areia, acrescentando mais HF à medida que se julgava necessário para a dissolução. O HF era então evaporado, para eliminar o silício como SiF_4 , volátil. As fumaças brancas de HClO_4 eram também eliminadas até a secura.

O resíduo era então tomado em HCl 8 N com leve aquecimento. No caso de todas as rochas submetidas ao tratamento descrito, obtinha-se uma solução perfeitamente límpida e fortemente amarelada, devido à presença do ferro. Nesse ponto, as amostras já estavam prontas para serem submetidas ao processo de separação.

IV.4 – Testes do Esquema de Separação

Como já foi mencionado no Capítulo I, escolheu-se como base para o método de separação radioquímica das soluções de rochas, o esquema desenvolvido por Morrison et al.⁽⁴²⁾ para a determinação de um grande número de elementos em amostras geológicas. O esquema original de Morrison está resumido na Figura 4.1.

Esse esquema é bastante conveniente para a análise de amostras geológicas, por permitir a determinação de um grande número de elementos, sem ser muito trabalhoso e demorado.

O esquema foi testado etapa por etapa, para que o julgamento do seu desempenho fosse mais simples de efetuar. A primeira rocha a analisar seria a rocha padrão do USGS, AGV-1. No entanto, como o estoque disponível dessa rocha é bastante limitado, realizou-se a maior parte dos testes preliminares com uma das rochas alcalinas da Mina de Jacupiranga, designada como HJ 7 pelos geólogos e que é um piroxenito, sendo apenas alguns dos testes levados a cabo com a AGV-1. Julgou-se mais conveniente realizar os primeiros experimentos com uma solução da própria rocha, no lugar de preparar soluções sintéticas com traçadores.

IV.4.1 – Retenção de Sódio em Trocador Inorgânico

No trabalho de Morrison⁽⁴²⁾ a solução clorídrica das rochas é posta em contato com o pentóxido de antimônio hidratado (HAP), primeiramente em copo e depois em coluna. Provavelmente, isso é feito porque se irradia uma quantidade bastante grande do material (cerca de um grama) o que dá origem a uma enorme atividade de ^{24}Na . As partículas coloidais do HAP que permanecem suspensas na solução são eliminadas por centrifugação, tanto na fase de retenção em copo como em coluna.

No presente trabalho, como se empregou uma massa bem menor de rocha, em torno de 100 mg, verificou-se, já nos primeiros experimentos, que uma coluna pequena de HAP era suficiente para a retenção de todo o sódio presente, não sendo necessário o emprego da operação em copo. Utilizou-se o HAP Carlo Erba, de granulometria entre 60 e 100 mesh, classificado por peneiração na Coordenadoria de Radioquímica do IEA. O material era decantado um grande número de vezes e seco a 100°C por aproximadamente 1 hora.

Inicialmente, colocava-se o HAP na coluna e condicionava-se com HCl 8 N um dia antes da separação. No entanto, verificou-se que a estocagem do material das colunas, úmido, provocava um

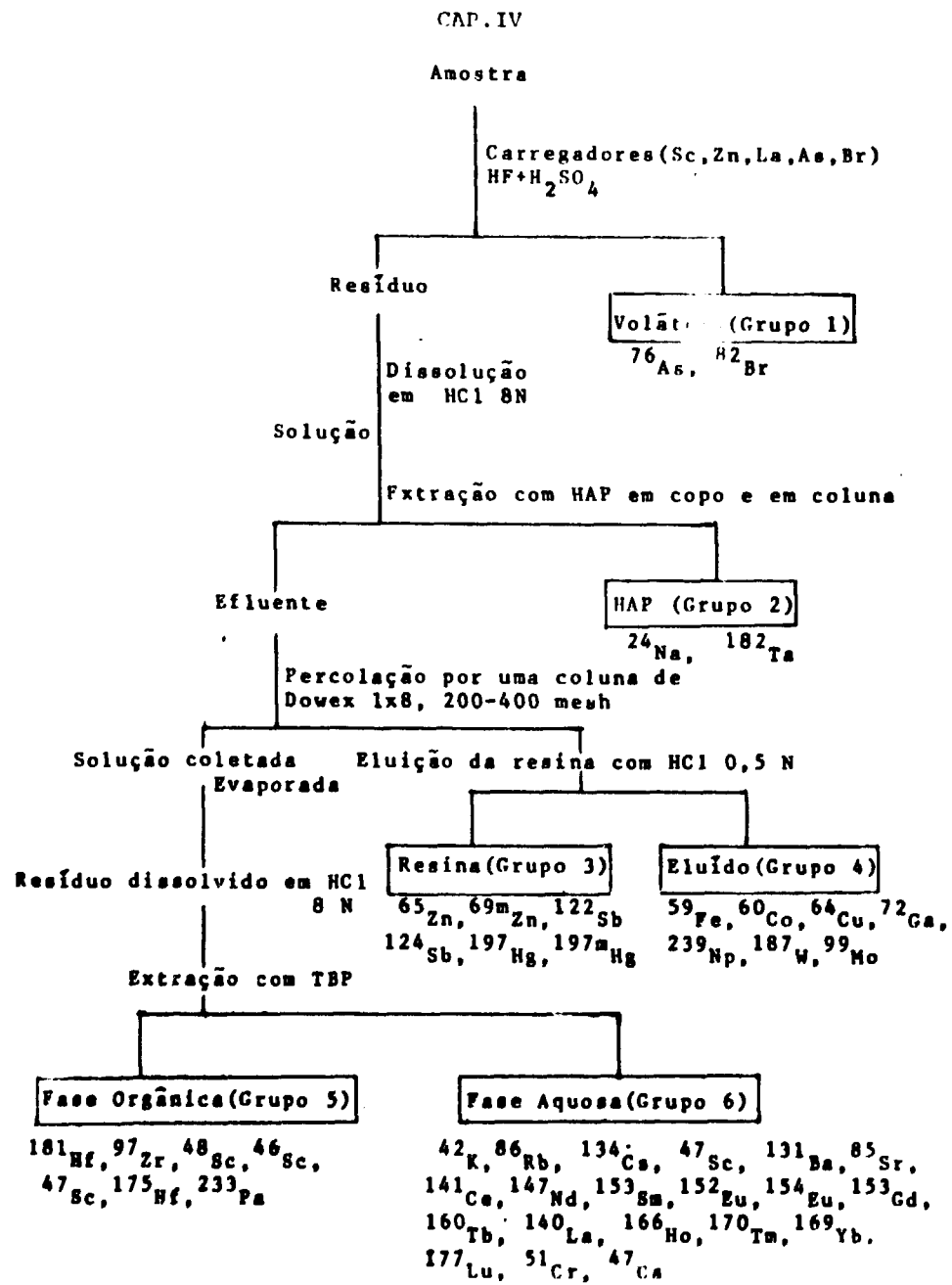


Figura 4.1 - Esquema de Separação Radioquímica em Grupos de Morrison et al.

entupimento das colunas no momento da separação, sendo por isso mais conveniente guardar o material seco e preparar e condicionar as colunas pouco antes de proceder à separação.

Na Tabela IV.1 estão os primeiros resultados obtidos para a retenção de sódio no HAP. Pode-se verificar que a retenção é bastante alta. O que é possível ainda detectar do sódio no efluente é devido à passagem da suspensão das partículas mais finas do retentor inorgânico que atravessam o disco de plástico que suporta a coluna. Em experimentos posteriores, verificou-se que, se no tratamento prévio do trocador se procedesse a um número maior de decantações, para eliminar os finos, isso não acontecia. É o que demonstram os dados da Tabela IV.2 para a retenção do sódio, que foi praticamente total durante as análises da rocha AGV-1 em comparação com BCR-1. Sendo os finos eliminados antes da separação propriamente dita, não é necessário também proceder à centrifugação do efluente da coluna de HAP.

Tabela IV.1

**Experimentos Preliminares
Retenção de Sódio em Coluna de HAP**

Amostra	% de Sódio na Coluna de HAP
1	98,39
2	97,64
3	98,73
4	99,37
5	99,02
6	99,70
7	99,83

Amostra de 1 a 6: Experimentos Realizados com a Rocha HJ 7.

Amostra 7: Experimento com a Rocha AGV-1.

Tabela IV.2

**Retenção de Sódio na Coluna
de HAP Após Maior Decantação do Trocador**

Amostra	% de Sódio na Coluna de HAP
1	99,97
2	99,95
3	99,97
4	99,98

Além do sódio, foram detectados na coluna de HAP os elementos tântalo, rubídio, antimônio, protactínio e escândio. Na concentração de HCl em que se trabalhou era de se esperar uma retenção completa do tântalo e uma retenção quase total do rubídio. Quanto ao protactínio está prevista uma adsorção muito pequena. Já no caso do escândio, essa retenção não era esperada. Para o antimônio ocorre troca isotópica entre os átomos ativos de ^{122}Sb , usado para a análise, e os átomos inativos do trocador. Para o escândio, verificou-se uma retenção de cerca de 1 a 2% no HAP. Para o protactínio, a percentagem variou de aproximadamente 20 até 70% e no caso do antimônio, de 20 a 60%.

Para os cálculos da concentração desses elementos que se repetiram por duas ou mais colunas, efetuava-se a soma das quantidades presentes em cada coluna.

IV.4.2 – Retenção de Vários Elementos em Coluna de Resina Aniônica

É fato bastante conhecido que muitos cátions podem ser retidos em resinas aniônicas em soluções concentradas de ácido clorídrico⁽¹⁾, devido à formação de cloro complexos nesse meio. Tais cátions, como os dos elementos Fe, Co, Cu, Zn, Ga, W, Mo, Si e Hg, podem então ser separados dos que não exibem essa propriedade, como os metais alcalinos, alcalino-terrosos e as terras raras.

Foram testados três tipos de resinas aniônicas: Dowex 1X4, 200-400 mesh, Amberlite CG-400, tipo II, 200 mesh e Bio Rad Ag 1X4, 200-400 mesh, todas na forma cloreto.

Após uma série de experimentos, levados a cabo com a rocha H₇ e a rocha padrão AGV-1, chegou-se às seguintes conclusões:

- a) Os resultados melhores foram os obtidos com a resina Amberlite CG-400.
- b) As dimensões da coluna são críticas no caso da retenção principalmente de cobalto e também de cobre. Colunas de diâmetro e altura muito reduzidos resultam em escoamento de cobalto e às vezes do cobre para o efluente. A quantidade de carregador de cobalto também não pode ser muito grande, senão ocorre a passagem desse elemento para o efluente, embora seja necessário o uso do carregador.
- c) Suprimiu-se a etapa de eluição dos elementos, Fe, Co, Cu, Ga, Np, W e Mo, de forma a diminuir o número de grupo do esquema de separação e assim poupar tempo de contagem.

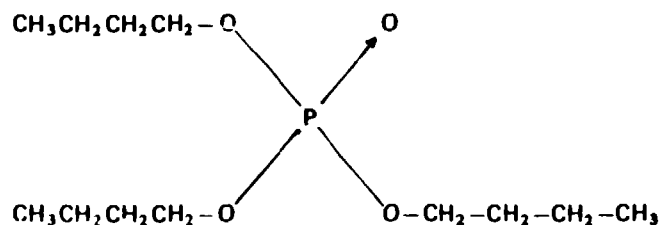
Concluiu-se então, após uma série de experimentos, que a retenção dos elementos desejados na resina Amberlite CG-400 funcionava bem, com as dimensões adequadas da coluna (diâmetro interno da coluna de 1,4 cm e altura aproximada de 4 cm) e com adição de uma pequena quantidade de carregador de cobalto (cerca de 50 microgramas), além de carregador de zinco.

Preparação das Colunas

A resina Amberlite era decantada algumas vezes em água, para eliminar os finos. O material úmido era a seguir colocado na coluna e condicionado com HCl 8 N, para assegurar que toda a resina estivesse na forma de cloreto.

IV.4.3 – Retenção de Escândio em Coluna de Terra Silíceas Siliconizada Impregnada com TBP

O TBP, fosfato de tri-n-butila, é um conhecido agente extrator, do grupo dos organo-fosforosos neutros, que possui a seguinte estrutura:



O TBP é muito usado para extrair os elementos das terras raras, escândio, zircônio e háfnio, em determinados meios. Foi verificado, por outro lado, por Peppard et al.⁽⁴⁶⁾, que a uma concentração 6 M em HCl, não ocorre praticamente extração das terras raras, enquanto que para o escândio a situação é inversa, o que pode dar origem à separação desse elemento de outros com os quais ele está frequentemente associado.

Morrison⁽⁴²⁾ lançou mão da extração com TBP para separar os elementos Sc, Zr e Hf, de um lado, das terras raras e de vários outros elementos, como K, Rb, Cs, Ba, etc.

No presente trabalho, ponderou-se que seria interessante experimentar esse tipo de separação em coluna, por meio de uma cromatografia de fase reversa, também chamada de cromatografia de extração, como foi feito, por exemplo, por Polito⁽⁴⁸⁾ para a extração de antimônio com tribenzilamina (TBA) usando um suporte de sílica gel. Como salientou o autor, o sucesso que vem ocorrendo ultimamente com essa técnica deve-se ao fato dela combinar a seletividade das extrações líquido-líquido com as vantagens oferecidas por uma operação cromatográfica.

No presente caso, teríamos o TBP como a fase estacionária do processo cromatográfico e a solução inorgânica contendo uma série de íons presentes nas rochas como a fase móvel.

Passou-se então a estudar quais as melhores condições de trabalho, quanto aos vários fatores que influem no comportamento do processo de extração cromatográfica. Alguns desses fatores são: o diluente empregado para o TBP, o tipo de suporte da coluna, relação entre a massa do TBP usada e a massa do suporte, preparação das colunas e vazão.

Diluente para o TBP

Dentre os vários solventes orgânicos experimentados: varsol, éter de petróleo, éter isopropílico, tetracloreto de carbono e éter etílico, concluiu-se ser este último bastante adequado, por dissolver prontamente o TBP e por sua rápida evaporação.

Suporte Empregado

Escolheu-se como suporte a terra silícea (kieselguhr) silanizada (tratada com dimetildiclorossilano), Merck, de granulometria entre 0,2 e 0,3 mm (45 a 70 mesh ASTM) que já é preparada especialmente para fins cromatográficos. O objetivo da silanização do material é de minimizar os efeitos de interação do suporte com os compostos percolados através da coluna. A terra silícea apresenta uma alta resistência à radiação e uma grande estabilidade química, o que a torna bastante adequada para separações de isótopos radioativos em soluções fortemente ácidas.

Relação entre a Massa de TBP e a Massa do Suporte

Verificou-se ser uma relação de 1:1 entre a massa de terra silícea, em gramas, para volume de TBP, em mililitros, suficiente para reter todo o escândio, quando se usava aproximadamente 250 microgramas de carregador desse elemento.

Quando da utilização posterior do sistema de colunas acopladas que será explicado mais adiante, não se obteve sempre uma retenção completa do escândio, mas retenção às vezes de 95 ou até 80%. Este fato ocorria provavelmente por se aplicar um vácuo bastante forte, para que o líquido passasse através de três colunas, e isso provocava o escoamento de uma parte do TBP impregnado na terra silícea.

O háfnio, por outro lado, que no esquema de Morrison era extraído pelo TBP, juntamente com o Zr e o Sc, foi detectado apenas no efluente, no presente trabalho. O zircônio, devido à sua atividade extremamente baixa, não foi detectado, no decorrer das análises, em nenhum dos grupos. Apenas em uma contagem, bastante mais longa que o usual, ele apareceu também no efluente.

Preparação e Dimensões da Coluna

A coluna era preparada misturando-se a terra silícea seca com o TBP dissolvido em éter, homogeneizando-se bem e deixando-se a seguir evaporar o éter. O material novamente seco era então colocado na coluna e compactado levemente com bastão de vidro. Obtinha-se uma coluna de 1,4 cm de diâmetro por aproximadamente 4 cm de altura, que era a seguir condicionada com uma solução de HCl 8 N, estando assim pronta para o uso.

As dimensões da coluna eram determinadas em parte pelas dimensões das colunas plásticas que se adaptavam ao sistema de colunas acopladas utilizado posteriormente. Disponha-se de quatro tamanhos de coluna e dentre eles foi escolhido o maior.

Vazão

Constatou-se que uma vazão aproximada de 1 ml/min já era conveniente para que se obtivesse bons resultados. Quando se usava somente a coluna de terra silícea, não era necessário empregar vácuo para obter essa vazão.

IV.5 – Sistema de Colunas Acopladas

Com o objetivo de diminuir o tempo necessário para a realização completa da separação radioquímica em grupos, principalmente no que se refere à concentração dos líquidos após a percolação e lavagem de cada coluna em separado, decidiu-se proceder ao acoplamento das três colunas.

Como todas as soluções percoladas através das colunas devem estar a uma concentração 8 N em HCl, e como a solução de lavagem para todas também é a mesma, esse acoplamento pode ser realizado sem grandes dificuldades.

Disponha-se de uma série de colunas de plástico, desenvolvidas por Semsahl para um aparelho de separação radioquímica automática em grupos. Essas colunas são providas de placas de plástico poroso que se adaptam perfeitamente a elas e podem ser facilmente colocadas e removidas. Além disso, é possível fazer a conexão entre as colunas, por meio de junções de plástico, que permitem um ajuste adequado.

Na Figura 4.2 está representado o sistema de colunas acopladas.

Funcionamento do Sistema de Colunas Acopladas

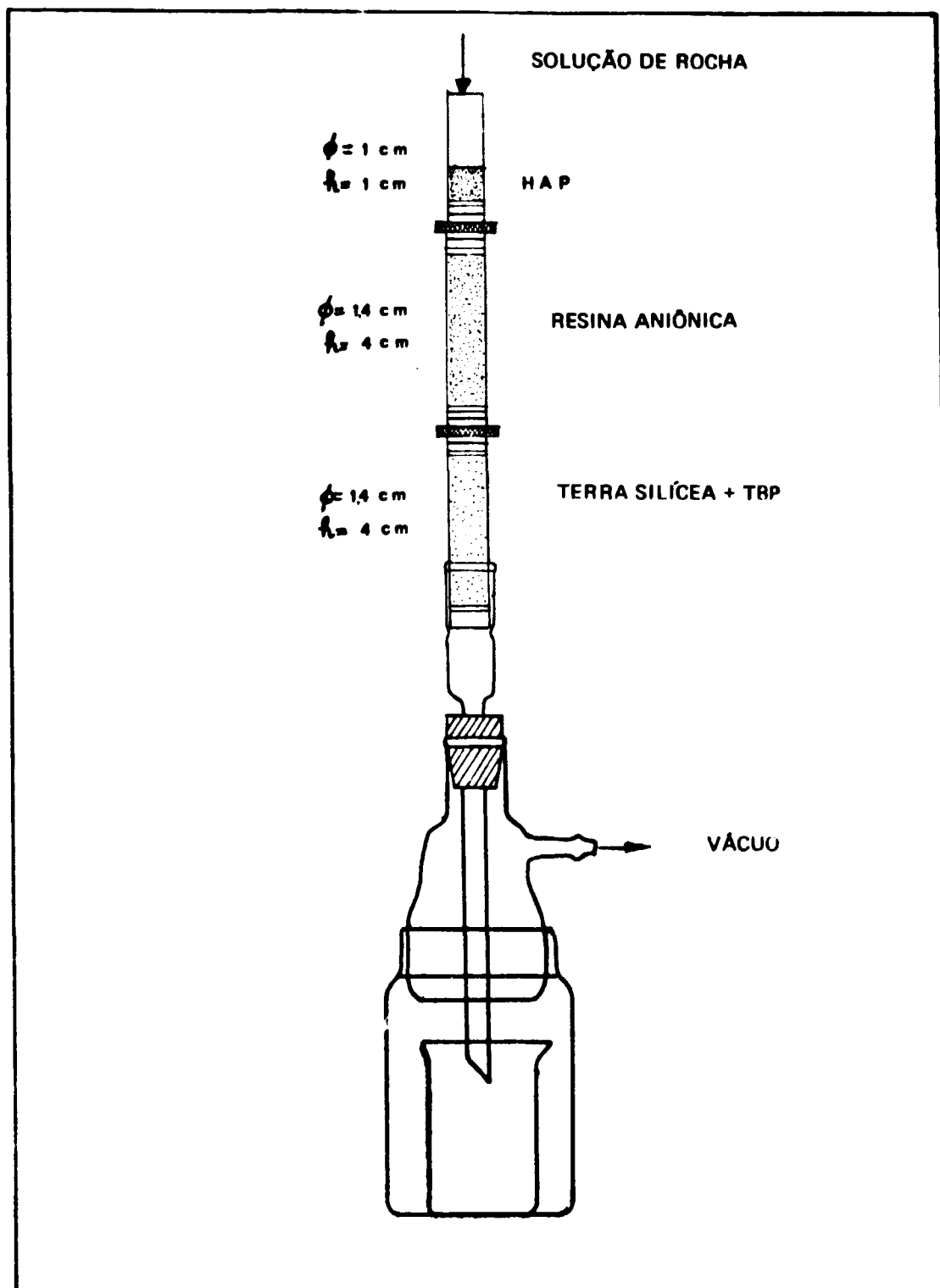


Figura 4.2 – Sistema de Colunas Acopladas para a Separação Radioquímica

A solução de rocha, com 10 ml de volume, era colocada num funil de separação pequeno, de modo que se pudesse adicionar lentamente a solução à primeira coluna. Ajustava-se o vácuo, a fim de obter uma vazão apropriada, de cerca de 1 ml/min. Após a passagem de toda a solução-amostra, procedia-se à lavagem com 30 ml de HCl 8 N, sempre controlando atentamente a vazão. O tempo necessário para o processamento completo de cada amostra era de 45 minutos em média.

O esquema original de Morrison et al.⁽⁴²⁾ foi por conseguinte bastante reduzido no presente trabalho, obtendo-se um novo esquema, representado na Figura 4.3.

IV.6 – Contagens

Completada a separação, o sistema era desmontado, e os materiais das colunas transferidos para os recipientes de contagem, com auxílio de solução de HCl 8 N. Homogeneizava-se muito bem os materiais e centrifugava-se, nos próprios frascos de contagem. Esses eram quase sempre frascos tipo "penicilina", com 2,8 cm de diâmetro, estando a altura dos materiais das colunas dentro desses frascos geralmente entre 0,5 e 1,5 cm.

No caso do efluente, costumava-se, inicialmente, recolhê-lo em copo de 50 ml, evaporar quase até a secura e transferir para o frasco de contagem de penicilina. Com o correr do tempo, julgou-se mais conveniente recolher o líquido em um pesa-filtro de 4,1 cm de diâmetro, evaporar esse líquido e contá-lo dentro do mesmo recipiente. Dessa forma, evita-se perdas devidas às transferências e obtém-se uma geometria melhor para a contagem em detector de Ge(Li). Como ocorria algumas vezes a passagem de uma pequena quantidade de TBP, impregnado na coluna, para o efluente, era necessário lavar as paredes do pesa filtro com álcool.

Correções para Diferentes Geometrias

Como em alguns casos foi necessário comparar as atividades de radioisótopos presentes em frascos de contagem com diferentes alturas de materiais, tornou-se indispensável efetuar correções para geometrias diversas.

Para isso, tomou-se uma solução de cromato de sódio, marcada com ^{51}Cr ($t_{1/2} = 27,8$ dias, Energia do raio gama = 320 keV) e contou-se-a dentro de um recipiente com as mesmas dimensões dos que foram usados nas energias, acrescentando água para obter diferentes alturas. Tomando-se a variação da atividade em função da altura, obteve-se a seguinte equação:

$$y = 114,95 - 24,81x + 2,26x^2$$

em que x é a altura, em cm, do líquido dentro do frasco e y a fração da atividade inicial, em percentagem.

Essa equação foi aplicada para todos os radioisótopos que compareciam em mais de uma coluna, como ^{46}Sc , ^{233}Pa , ^{122}Sb . Foi constatado por Atalla⁽⁷⁾ que, na posição em que foi contada a fonte de ^{51}Cr , pode-se considerar esse tipo de equação como válida para energias mais altas ou mais baixas do que 320 keV.

Em alguns casos, foi necessário comparar atividades contidas nos frascos tipo "penicilina", de 2,8 cm de diâmetro, com atividades contidas nos frascos maiores, de 4,1 cm de diâmetro, que foram usados para recolher o efluente. Determinou-se que a relação entre uma atividade contada no frasco de

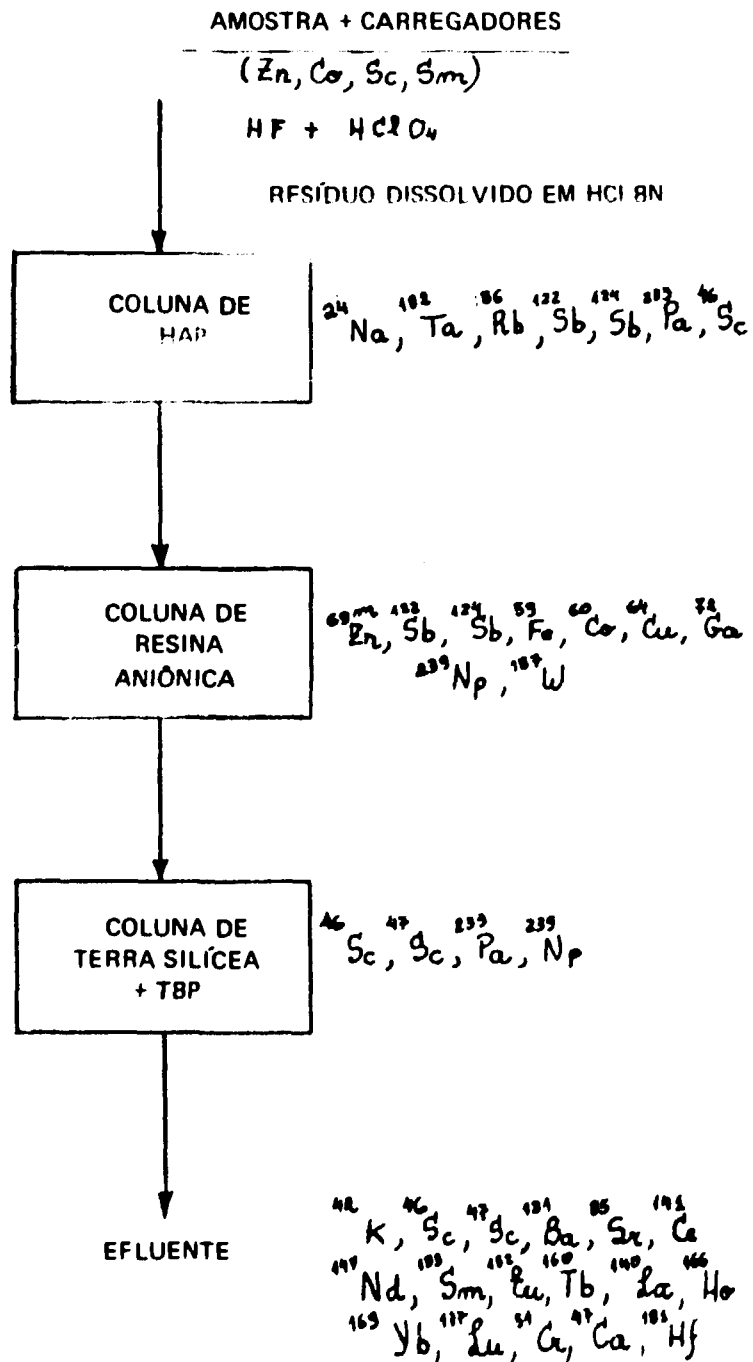


Figura 4.3 - Esquema de Separação em Grupos Empregada no Presente Trabalho

penicilina, com uma altura de líquido de 0,7 cm, e a mesma atividade contada no frasco maior, com 0,8 cm de altura de líquido, é de 1,057. Mantendo-se então constante e igual a 0,8 cm a altura do líquido no recipiente de 4,1 cm de diâmetro, pode-se comparar a atividade nele contida com uma atividade contada a diversas alturas no frasco de penicilina, lançando mão da equação já apresentada.

IV.7 – Rotina de Trabalho

Após a verificação das melhores condições experimentais para o funcionamento de separação, foi estabelecida a seguinte rotina de trabalho, para as análises com separação química:

- 1) Irradiação das amostras e do padrão, por um período de funcionamento do reator (~ 8 horas).
- 2) Preparação das colunas.
- 3) Resfriamento das rochas irradiadas, por um período aproximado de 40 horas.
- 4) Dissolução das rochas e processamento no sistema de colunas acopladas, de duas amostras e um padrão.
- 5) Contagem dos materiais das colunas e dos efluentes no dia do processamento e no dia seguinte.
- 6) Contagem com um tempo maior de resfriamento (aproximadamente duas semanas após a irradiação), para determinação dos elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida mais longa
- 7) Cálculos.

IV.8 – Espectros

Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, são apresentados os espectros obtidos quando da contagem da coluna de resina aniônica, da coluna de terra silícea impregnada com TBP e do efluente, após o processamento químico da rocha BCR-1.

Pode-se observar, na Figura 4.4, o aparecimento dos picos bem definidos dos radioisótopos ^{187}W , ^{64}Cu , ^{72}Ga , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{122}Sb que, na análise não destrutiva, são mascarados pela alta atividade do ^{24}Na . O pico de 1368 keV deste último pode ser ainda detectado, mas é muito pequeno. Aparecem também os picos do ^{239}Np , descendente do ^{239}U , por decaimento beta, mas não são tão bem definidos. Na análise não destrutiva, esses picos não foram observados.

O espectro referente à coluna de terra silícea (Figura 4.5) é dominado pelos picos do ^{46}Sc (889 e 1120 keV) e do ^{47}Sc (160 keV). Apenas os picos do ^{233}Pa são também detectados.

Na Figura 4.6, está registrado o espectro do efluente, na primeira contagem. Os principais interagentes desse espectro são as terras raras, que apresentam vários picos, localizados predominantemente na região de baixa energia. Nota-se o pico de 1525 keV, do ^{42}K , que quase sempre não aparece nas análises não destrutivas. O pico de 145 keV, do ^{141}Ce , aparece aqui livre da interferência do ^{59}Fe , podendo-se assim obter melhores resultados. Por outro lado, a interferência entre o ^{131}Ba e o ^{160}Tb (216 keV) não pode ser superada, com o método de separação química adotado

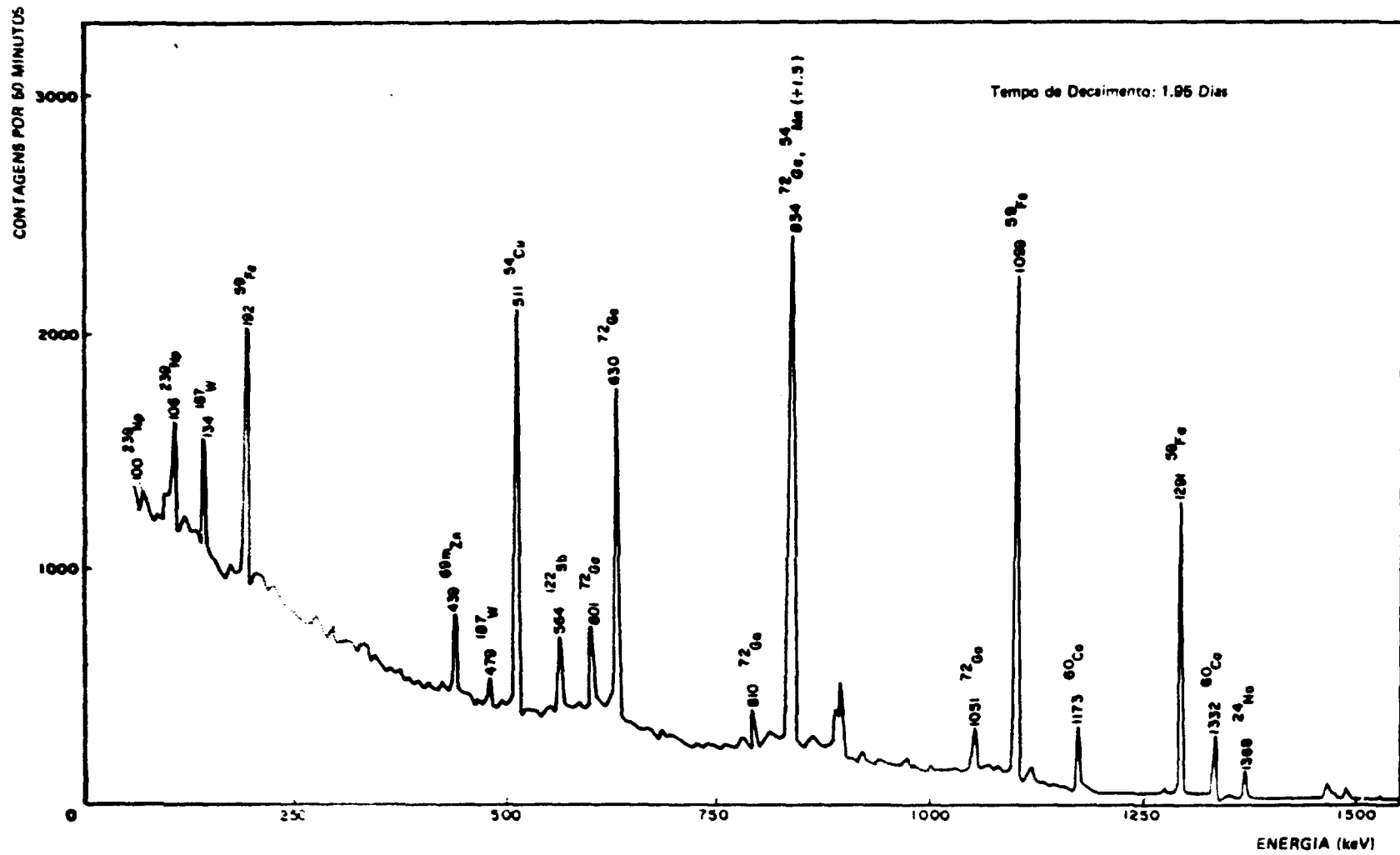


Figura 4.4 -- Análise Destrutiva -- Espectro de Raios Gama da Rocha BCR-1 -- Coluna de Resina Aniônica

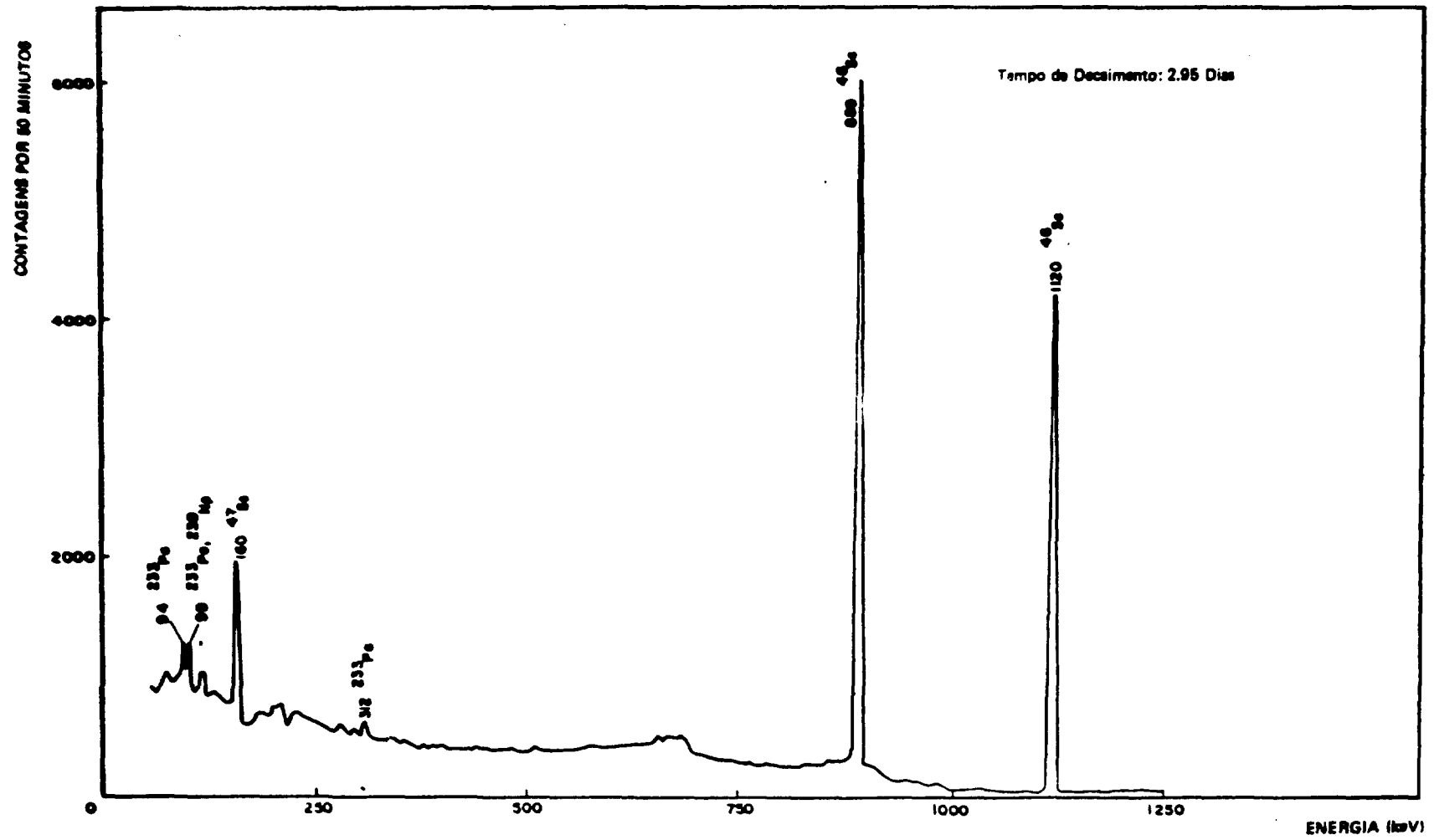


Figura 4.5 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Rocha BCR-1 - Coluna de Terra Silíceas

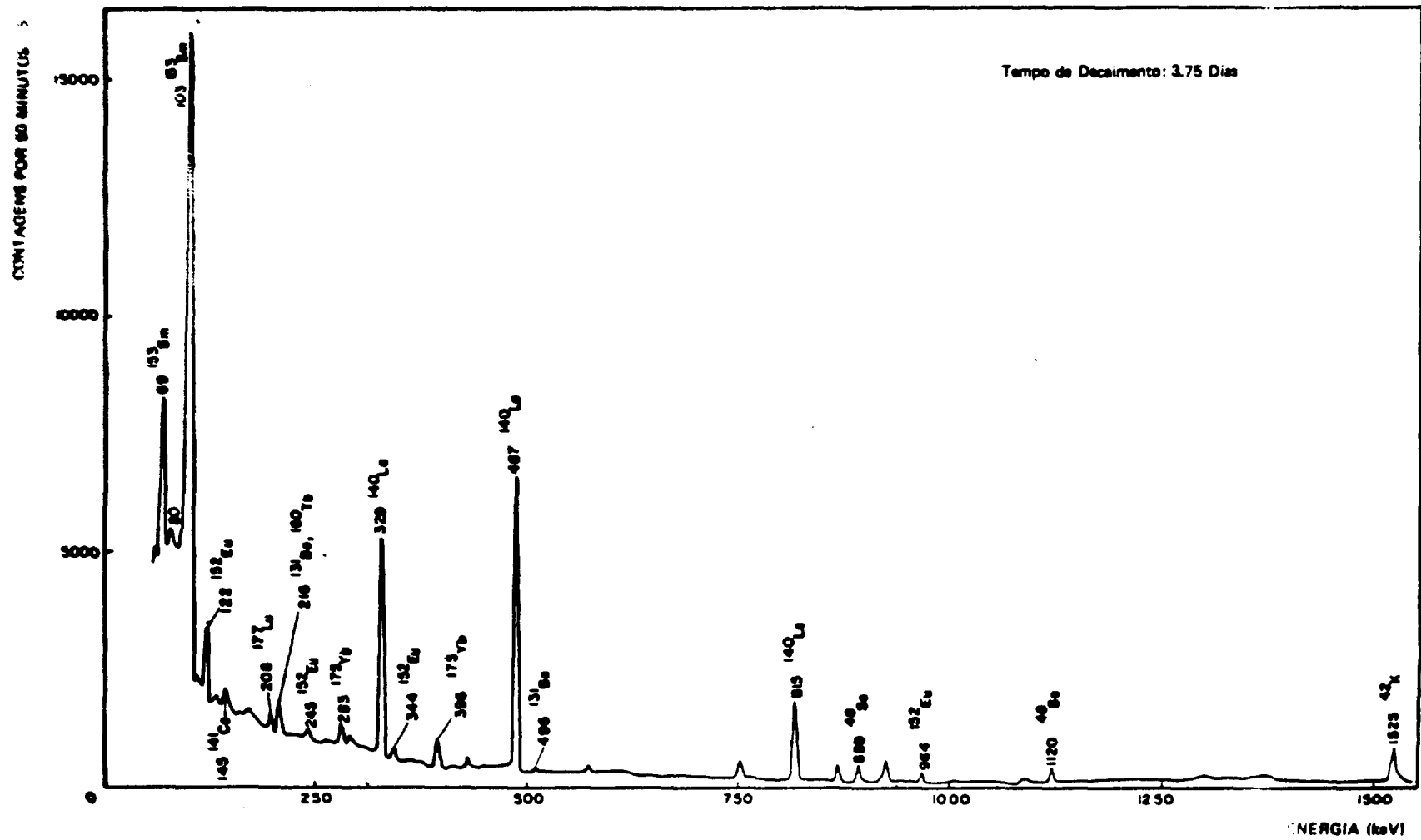


Figura 4.6 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama do Efluente - Rocha BCR-1

Também a interferência entre os picos de 122 keV, do ^{152}Eu , e de 124 keV, do ^{131}Ba , continua, sendo necessário usar o pico de 344 keV, menor, para os cálculos de concentração do európio.

CAPÍTULO V

ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

Um dos problemas mais sérios encontrados na análise por ativação multielementar, notadamente quando se adota um procedimento inteiramente instrumental, é o das interferências. Essas interferências podem ser de dois tipos principais:

- 1) Interferências devidas a atividades muito fortes de determinados radioisótopos, que mascaram as atividades menos intensas.
- 2) Interferências entre radioisótopos que possuem picos de raios gama de energias muito próximas.

V.1 – Interferências do Primeiro Tipo

No caso das amostras geológicas analisadas, as principais interferências do primeiro tipo são:

V.1.1 – Radioisótopos de Meias-Vidas Intermediárias

É o caso principalmente do ^{24}Na , de 15,0 horas de meia vida, ^{56}Mn , de 2,58 horas, ^{153}Sm , de 47,1 horas, $^{152\text{m}}\text{Eu}$, de 9,35 horas, ^{140}La , de 40,22 horas.

Para superar essas interferências, no caso das análises não destrutivas, pode-se deixar decair essas atividades por alguns dias ou semanas.

Quando se usa métodos radioquímicos de separação, tem-se maior flexibilidade a esse respeito, pois é possível separar, por vários métodos, as atividades interferentes, não sendo necessário esperar por tanto tempo o decaimento. Aguarda-se apenas um tempo de resfriamento mínimo para que se possa manusear as amostras sem perigo para o operador.

V.1.2 – Radioisótopos de Meias-Vidas Longas

Os principais interferentes de meias vidas longas são: ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{152}Eu , ^{60}Co , ^{51}Cr , sendo as meias vidas respectivas de 83,9 dias, 45,1 dias, 12,2 anos, 5,24 anos e 27,8 dias.

Nesses casos, torna-se impraticável a espera do decaimento dos radioisótopos e o único recurso é a separação química, quando a interferência é demasiadamente séria para que se possa determinar os elementos de interesse.

V.2 – Interferências do Segundo Tipo

As interferências do segundo tipo podem ser inúmeras, visto que muitos radioisótopos possuem

mais de um pico e até um grande número deles. A boa resolução, de cerca de 2 a 5 keV, dos detectores de estado sólido de Ge(Li), amenizou bastante o problema das interferências entre picos próximos, em relação aos detectores de NaI(Tl) que possuem uma resolução de 10 a 20 vezes maior.

Com base na compilação de Pearson e Bewers⁽⁴⁵⁾, do Laboratório Oceanográfico do Atlântico, sobre interferências entre raios-gama encontrados na análise por ativação com nêutrons, quando se usa detectores de Ge(Li), elaborou-se um quadro das possíveis interferências nas análises de rochas levadas a cabo no presente trabalho. Esse quadro é apresentado no final deste Capítulo. Para cada energia de raios gama são apresentados os interferentes até ± 5 keV de distância dessa linha. Constam dessa compilação, além das interferências originadas de reações (n, gama), também aquelas que podem ser encontradas devido a reações (n, p), (n, α), (n, 2n) e (n, f), que ocorrem comumente durante as irradiações em reatores nucleares. Escolheu-se o quadro de interferências para um tempo de irradiação de 12 horas.

Naturalmente, selecionou-se como interferentes apenas os radioisótopos que foram detectados no decorrer das análises, senão o quadro de interferências se tornaria por demais extenso.

Análise das Interferências

Faremos a seguir análise das interferências, elemento por elemento, fazendo considerações sobre as interferências que são realmente significativas para a análise. É claro que as interferências mútuas entre os picos dos radioisótopos dependem das concentrações relativas desses radioisótopos. Nas diversas rochas analisadas, essas concentrações eram variáveis, mas mesmo assim procurou-se fazer uma análise das interferências que abrangesse todas as rochas.

No estudo que segue, indica-se, ao lado de cada radioisótopo, as principais energias dos raios gama.

1) ^{24}Na – 1368,6 keV

A única interferência possível é a do pico de 1373,6 keV do ^{182}Ta .

No entanto, a atividade desse radioisótopo, mesmo no seu pico mais alto, é tão pequena em relação à do ^{24}Na , que podemos desprezá-la sem maiores preocupações.

No caso da rocha HJ 130/1, que é dentre todas a que contém menos sódio (cerca de 0,02%), a atividade do ^{24}Na era de cerca de 80 vezes maior do que a do pico maior do ^{182}Ta , de 100,1 keV, na coluna de HAP. O pico de 1,373,6 keV é aproximadamente 300 vezes menor do que o de 100,1 keV, e no presente trabalho nem foi detectado. Nas outras rochas, o pico do ^{24}Na tem uma atividade de milhares de cpm, o que torna as interferências menores ainda.

2) ^{42}K – 1524,7 keV

Os dois picos próximos, de 1526,4 e 1528,9 keV do ^{124}Sb e do ^{153}Eu , também são pequenos em relação ao do ^{42}K , embora este não apresente uma atividade muito grande.

3) ^{46}Sc – 889,2 e 1120,5 keV

O pico de 1115,5 keV do ^{65}Zn , poderia causar problemas relativamente ao pico de 1120,5 keV se a concentração de zinco nas rochas fosse maior. Mesmo assim, a situação é contornada fazendo-se cálculos por meio do pico de 889,2 keV, que não apresenta nenhuma interferência estranha. Gordon⁽²⁷⁾,

por outro lado, aponta uma possível interferência mútua entre os dois picos do ^{46}Sc , ressaltando que o primeiro cai justamente na fronteira, Compton do segundo. Por esse motivo, Gordon calcula a concentração de escândio em rochas através do pico soma de 2009 keV, num espectro tomado em detector de NaI(Tl) e afirma que provavelmente os resultados assim obtidos são mais exatos.

O pico de 1121,2 keV, do ^{182}Ta , é pequeno, e nem foi detectado durante as análises realizadas.

4) ^{51}Cr – 320,1 keV

Embora a atividade do pico de 320,1 keV do ^{51}Cr tenha sido em muitos casos pequena, as interferências dos três radioisótopos que constam do quadro não foram consideradas significativas, visto que as concentrações dos elementos correspondentes eram quase sempre bem menores que a do cromo, principalmente no caso do lutécio, e do urânio, que da origem ao ^{239}Np . No caso da rocha Hj 130/1, apenas, a concentração do neodímio parece ser bem maior que a do cromo. Assim mesmo, o pico de 319 keV do ^{147}Nd parece ser muito pequeno no presente caso, a julgar pela altura do pico principal desse radioisótopo, de 91 keV.

5) ^{59}Fe – 142,4 keV, 192,2 keV, 1099,3 keV, 1291,6 keV

Há uma interferência realmente significativa, que é a do pico de 145,4 keV do ^{141}Ce , em relação ao pico de 142,4 keV do ^{59}Fe . Mas, como foi utilizado para os cálculos o pico de 1099,3 keV, isso não tem maior importância para as determinações do ferro. A interferência do pico de 1103,2 keV do ^{160}Tb é também desprezível, para o pico de 1099,3 keV do ferro.

6) ^{60}Co – 1173,2 keV e 1332,5 keV

Não há interferências significativas.

7) ^{64}Cu – 511,0 keV

A determinação de cobre por meio do radioisótopo ^{64}Cu apresenta certos problemas. O pico de 1345,5 keV é pequeno quando a concentração do elemento é da ordem de partes por milhão e, no presente trabalho, nem foi detectado. Resta lançar mão do pico de aniquilação de 511,0 keV, que pode, no entanto, apresentar sérios problemas de interferências, visto que qualquer raio gama com energia superior a 1,02 MeV pode dar origem ao fenômeno de produção de par elétron-pósitron. No caso presente, a interferência mais séria é a do pico de 511,0 keV oriundo do ^{24}Na . No caso da análise não-destrutiva, não se pode mesmo determinar o cobre via ^{64}Cu , pois a atividade muito grande do ^{24}Na não permite. Quando se realiza separação química, o sódio fica retido numa coluna de HAP, mas uma pequena atividade que passa pode ainda interferir um pouco na determinação do cobre. Nesse caso, fez-se a subtração da contribuição ao pico de 511,0 keV devida ao ^{24}Na , pois foi determinada a relação entre esse pico e o pico principal de 1368,6 keV do ^{24}Na .

8) ^{69m}Zn – 438,7 keV

Nenhuma interferência considerável.

9) ^{72}Ga – 630,1 e 834,1 keV

O maior pico do ^{72}Ga , de 834,1 keV, sofre interferência do ^{54}Mn , que se origina do ^{54}Fe por reação (n,p). Isso ocorre também na análise com separação química, pois o gálio e o ferro permanecem no mesmo grupo. Por esse motivo, escolheu-se o segundo pico em tamanho, de 630,1 keV, com o qual se obteve excelentes resultados. A influência do pico de 625,4 keV, do ^{157}W , pode ser desprezada.

10) ^{86}Rb – 1076,6 keV

Sem interferências a considerar.

11) ^{122}Sb – 564,0 keV

Sem interferências que possam causar problemas.

12) ^{131}Ba – 123,7, 216,0 e 496,3 keV

Os dois maiores picos do ^{131}Ba , o de 123,7 e o de 216,0 keV, estão seriamente comprometidos por interferências que não se pode desprezar, como as do ^{152}Eu e ^{160}Tb notadamente. Levando esse fato em consideração, usou-se para as determinações de bário o pico de 496,3 keV, que embora seja menor, é bem mais confiável e foi apontado por Gordon⁽²⁷⁾ também como sendo o que fornece resultados mais exatos.

13) ^{140}La – 328,7 e 487,0 keV

A interferência do ^{152}Eu no pico de 328,7 keV do ^{140}La é insignificante.

No caso do pico de 487,0 keV, a interferência mais notável é a do pico de 482,0 keV, do ^{181}Hf , embora no caso das rochas analisadas tenha sido bem pequena, porque a concentração de lantânio era sempre maior que a de háfnio, sendo assim a atividade do lantânio bem superior, também em decorrência de maior abundância isotópica do ^{139}La .

14) ^{141}Ce – 145,4 keV

A interferência do ferro na determinação do cério foi a mais grave encontrada na análise não-destrutiva. Um dos motivos é ser a concentração do ferro da ordem de vários por cento, enquanto o cério ocorre como elemento-traço. Como o radioisótopo ^{59}Fe tem meia-vida mais longa que a do ^{141}Ce , não tem sentido esperar o decaimento do primeiro para poder-se determinar o segundo. A subtração da área do pico de 142,4 keV da área correspondente ao pico de 145,4 keV também não deu bons resultados, de modo que o recurso mais conveniente no caso e mesmo a separação química, com a qual se obteve excelentes resultados para a determinação de cério.

15) ^{147}Nd – 91,4 e 531,0 keV

No caso das rochas analisadas, a concentração de neodímio era sempre bastante superior à de térbio, mas mesmo assim não se pode negar a possibilidade de uma certa interferência entre os picos de 91,4 e 87,0 keV dos radioisótopos ^{147}Nd e ^{160}Tb , que não pode ser superada mesmo com o método de separação radioquímica utilizado, pois as terras raras permanecem no mesmo grupo.

Poder-se-ia usar o pico de 531 keV, mas no presente caso ele era muito pequeno ou nem podia ser detectado.

16) ^{153}Sm – 103,2 keV

Como salientou Gordon⁽²⁷⁾, durante os primeiros dias após a irradiação, o pico de 103,2 keV é essencialmente devido ao ^{153}Sm e após uma semana, as contribuições dos raios X de 94 e 98 keV do ^{233}Pa (descendente do ^{232}Th) se tornam apreciáveis e devem ser removidas. Mas, nas rochas analisadas, a atividade de samário obtida era bastante intensa e sendo a concentração de tório baixa, essa contribuição era muito pequena. Os picos de 103,9 e 106,1 keV do ^{233}Pa e do ^{239}Np (filho do ^{239}U) também não constituem maiores problemas. O pico de 103,2 keV do ^{153}Gd é por demais reduzido para ser considerado como interferência.

17) ^{152}Eu – 121,8 e 344,2 keV

O pico maior do ^{152}Eu de 121,8 keV, apresentava quase sempre interferência, principalmente do ^{131}Ba , e por esse motivo preferiu-se usar para as análises o pico de 344,2 keV, que é menor mas menos sujeito a interferências, no caso presente. Gordon⁽²⁷⁾ recomenda o uso dos picos de 778,6 ou 1407,5 keV mas no presente trabalho eles aparecerem muito pequenos, obtendo-se uma estatística de contagem desfavorável.

18) ^{160}Tb – 197,2 e 298,6 keV

O pico maior, de 298,6 keV, está sujeito a uma interferência devida ao pico de 300,2 keV do ^{233}Pa , embora ela seja pequena. Por isso, sempre que possível, utilizou-se o pico de 197,2 keV. Apenas quando esse pico não apareceu, fez-se os cálculos com o primeiro.

19) ^{175}Yb – 113,5, 282,6 e 396,1 keV

O pico escolhido para as determinações de itérbio foi o de 396,1 keV que é o maior dos apresentados pelo radioisótopo ^{175}Yb e não sofre interferências significativas.

20) ^{177}Lu – 113,0 e 208,4 keV

Como no caso do itérbio, o pico maior do ^{177}Lu , de 208,4 keV, também está livre de interferências consideráveis no presente trabalho.

21) ^{181}Hf – 133,0 e 482,0 keV

Não se pode deixar de admitir a possibilidade de uma pequena interferência do pico de 130,7 keV do ^{169}Yb , no pico de 133,0 keV do ^{181}Hf , que foi usado para determinação do háfnio. Essa interferência é tanto maior quanto maior a relação Yb/Hf na amostra. Para as rochas de Jacupiranga, analisadas, a relação sempre foi favorável à determinação do háfnio. Já no caso do BCR-1, em que essa relação está mais próxima de 1, a interferência é mais acentuada e naturalmente tem influência sobre a determinação do háfnio em todas as rochas.

O pico de 482,0 keV só pode ser usado depois do decaimento completo do pico de alta atividade do ^{140}La e possui a desvantagem de ter quase a metade de altura do 133,0 keV o que implica muitas vezes em estatística de contagem desfavorável.

22) ^{182}Ta – 100,1 keV

A influência do ^{153}Sm , que seria o radioisótopo de mais alta atividade dentre os interferentes que constam do quadro, pode ser superada pelo decaimento, lançando-se mão da grande diferença de meias vidas. No caso da análise com separação química o tântalo e o samário ficam em grupos diferentes. O pico de 103,9 keV do ^{233}Pa , por outro lado, é extremamente baixo.

23) ^{187}W – 134,2, 479,5, 685,7 keV

O pico usado para a determinação do tungstênio foi o de 132,4 keV, quase sempre. Como o tungstênio só pôde ser determinado quando se usou o método de separação radioquímica, foram eliminadas as interferências que aparecem no quadro, pois os elementos que lá constam não permanecem no mesmo grupo do tungstênio.

Para o pico de 479,5 keV, que foi usado para os cálculos, algumas vezes, ocorreu o mesmo fato.

24) ^{233}Pa – 299,9 e 311,8 keV

Não há interferências consideráveis no pico de 311,8 keV, que foi o utilizado para as análises.

25) $^{239}\text{Np(U)}$ – 106,1, 228,2, 277,5 keV

Os picos mais usados para a determinação de urânio foram os de 228,2 e 277,5 keV, que não foram afetados por interferências significativas, a julgar pelas alturas dos picos de ^{182}Ta e ^{147}Nd , que são os únicos que poderiam causar problemas, no caso das presentes análises.

CAPÍTULO VI

DEFINIÇÃO DE CONCEITOS. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E TESTES USADOS PARA COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

A comparação dos dois métodos apresentados neste trabalho, isto é, análise puramente instrumental e análise com processamento químico, não pode, obviamente, ser feita subjetivamente, devendo ser usados critérios estatísticos apropriados para esse tipo de comparação.

Em primeiro lugar, é preciso definir alguns termos, pois muita confusão existe a respeito deles. É o caso da precisão e da exatidão, que são frequentemente usados como sinônimos quando na verdade não o são. Por isso, devemos salientar que, no presente trabalho, foram adotados os conceitos publicados anualmente pela revista "Analytical Chemistry"⁽²⁸⁾. Segundo a orientação de "Analytical Chemistry" os dados de precisão são os que se relacionam com a variação dos resultados obtidos entre si, ou seja, com a dispersão desses resultados em torno da média. Já os dados de exatidão dizem respeito às diferenças entre a média de uma série de resultados e o valor verdadeiro da grandeza que está sendo medida.

Para avaliar quantitativamente o desempenho de métodos analíticos, é necessário, em primeiro lugar, o cálculo das estimativas de alguns parâmetros estatísticos, como as médias, os desvios padrões e as variâncias. O desvio padrão é uma grandeza que permite tirar conclusões a respeito da reprodutibilidade de um método analítico, ou seja, da dispersão dos resultados obtidos em torno da

Tabela V.1

Interferências

Radioisótopo	Meia-Vida		Energia (keV)	Radioisótopos interferentes	Meia-Vida		Energia (keV)
Na	15,0	h	1368,6	^{182}Ta	115	d	1373,6
^{42}K	12,5	h	1524,7	^{124}Sb	60,3	d	1526,4
				^{152}Eu	12,4	a	1528,9
^{46}Sc	84,0	d	889,2
			1120,5	^{65}Zn	244	d	1115,5
				^{182}Ta	115	d	1121,2
^{47}Sc	3,43	d	100,0
^{51}Cr	27,8	d	320,1	^{147}Nd	11,0	d	319,4
				^{177}Lu	6,7	d	321,4
				$^{239}\text{Np}^{**}$	56,4	h	315,8
^{59}Fe	45,0	d	142,4	^{175}Yb	4,21	d	144,7
				^{141}Ce	33,0	d	145,4
			192,2	^{147}Nd	11,0	d	196,6
				^{160}Tb	72,1	d	197,0
			1099,3	^{160}Tb	72,1	d	1103,2
			1291,6	^{182}Ta	115	d	1289,1
				^{152}Eu	12,4	a	1292,6
^{60}Co	5,25	a	1173,2	^{160}Tb	72,1	d	1178,1
			1332,5	.	.	.	
^{64}Cu	12,8	h	511,0	^{22}Ne	2,58	a	511,0
				^{65}Zn	245	d	511,0
			1345,1	^{182}Ta	115	d	1342,5
$^{69\text{m}}\text{Zn}^{**}$	13,9	h	438,7	^{147}Nd	11,0	d	439,8

continua ...

Continuação da Tabela V.1

Radioisótopo	Meia-Vida		Energia (keV)	Radioisótopos interferentes	Meia-Vida		Energia (keV)	
^{72}Ga	14,0	h	630,1	^{187}W	23,8	h	625,4	
			834,1	$^{54}\text{Mn}^{**}$	313	d	834,8	
^{86}Rb	18,7	d	1076,6	
^{122}Sb	67,2	h	504,0	^{152}Eu	12,4	a	564,0	
				^{152}Eu	12,4	a	566,2	
^{131}Pa	12,0	d	123,7	^{147}Nd	11,0	d	120,5	
			216,0	^{152}Eu	12,4	a	121,8	
				^{160}Tb	72,1	d	215,6	
				496,3	.	.	.	
^{140}La	40,2	h	328,7	^{152}Eu	12,4	a	329,2	
			487,0	^{181}Hf	42,5	d	482,0	
				^{152}Eu	12,4	a	488,7	
				^{147}Nd	11,0	d	489,3	
^{141}Ce	33,0	d	145,4	^{59}Fe	45,0	d	142,4	
				^{175}Yb	4,21	d	144,7	
^{147}Nd	11,0	d	91,4	^{160}Tb	72,1	d	87,0	
			531,0	^{169}Yb	32,0	d	93,6	
				.	.	.		
^{153}Sm	47,0	h	103,2	^{153}Gd	242	d	103,2	
				$^{233}\text{Pa}^{**}$	27,4	d	103,9	
				$^{239}\text{Np}^{**}$	56,4	h	106,1	
^{152}Eu	12,4	a	121,8	^{169}Yb	32,0	d	118,6	
				^{147}Nd	11,0	d	120,5	
				^{131}Ba	12,0	d	123,7	
				344,2	^{181}Hf	42,5	d	345,9
					$^{233}\text{Pa}^{**}$	27,4	d	340,5

continua ...

Continuação da Tabela V.1

Radioisótopo	Meia-Vida		Energia (keV)	Radioisótopos interferentes	Meia-Vida		Energia (keV)	
^{160}Tb	72,1	d	197,2	*	*		*	
			298,6	^{152}Eu	12,4	a	295,8	
				$^{233}\text{Pa}^{**}$	27,4	d	300,2	
^{166}Ho	26,7	h	80,6	*	*		*	
^{169}Yb	32,0	d	177,0	$^{48}\text{Sc}^{**}$	43,9	h	175,4	
			197,8	^{147}Nd	11,0	d	196,6	
				^{160}Tb	72,1	d	197,0	
				^{182}Ta	115	d	198,4	
^{175}Yb	4,21	d	113,5	^{140}La	40,2	h	109,6	
				^{169}Yb	32,0	d	110,0	
				^{177}Lu	6,7	d	113,0	
				^{182}Ta	115	d	113,7	
				^{187}W	23,8	h	113,7	
				^{182}Ta	115	d	116,4	
				282,6	$^{239}\text{Np}^{**}$	56,4	h	285,4
				396,1	^{160}Tb	72,1	d	392,5
					^{147}Nd	11,0	d	398,1
					$^{233}\text{Pa}^{**}$	27,4	d	398,6
			^{177}Lu	6,7	d	113,0	^{140}La	40,2
	^{169}Yb	32,0				d	110,5	
	^{175}Yb	4,21				d	113,7	
	^{182}Ta	115				d	113,7	
	^{187}W	23,8				h	113,7	
	208,4	^{187}W				23,8	h	206,2
		^{239}Np				56,4	h	209,7
^{181}Hf	42,5	d	133,0	^{169}Yb	32,0	d	130,7	
				^{140}La	40,2	h	131,1	
				^{187}W	23,8	h	134,2	

continua ...

Continuação da Tabela V.1

Radioisótopo	Meia- Vida		Energia (keV)	Radioisótopos interferentes	Meia- Vida		Energia (keV)	
^{181}Hf	42,5	d	133,0	^{181}Hf	42,5	d	136,2	
				^{175}Yb	4,21	d	137,4	
			482,0	^{187}W	23,8	h	479,5	
				^{140}La	40,2	h	487,0	
^{182}Ta	115	d	100,1	^{153}Gd	242	d	103,2	
				^{153}Sm	47,0	h	103,2	
				$^{233}\text{Pa}^{**}$	27,4	d	103,9	
^{187}W	23,8	h	134,2	^{169}Yb	32,0	d	130,7	
				^{140}La	40,2	h	131,1	
				^{181}Hf	42,5	d	133,0	
			497,5	^{175}Yb	4,21	d	137,4	
				^{181}Hf	42,5	d	482,0	
				^{160}Yb	72,1	d	682,3	
				685,7	^{147}Nd	11,0	d	685,8
					^{152}Eu	12,4	a	689,0
				^{233}Pa	27,0	d	299,9	^{160}Tb
311,8	.	.	.					
^{239}Np			108,1	^{153}Gd	242	d	103,2	
				^{153}Sm	47,0	d	103,2	
			228,2	^{169}Yb	32,0	d	110,0	
				^{182}Ta	115,1	d	229,4	
				277,5	^{147}Nd	11,1	d	275,1

* Não há interferências dentro de um intervalo de ± 5 keV

** Interferências de reações nucleares diferentes de (n, γ)

média, e por isso está relacionado com a precisão do método. Importante também é o cálculo dos erros relativos, quando se está de posse de valores que podem ser considerados como os valores verdadeiros da grandeza. Os erros relativos são medidas da exatidão do método.

Um problema que surge frequentemente após a obtenção de uma série de dados analíticos é o da rejeição de resultados anômalos ou aberrantes. Para que essa rejeição não assuma um caráter subjetivo, foram desenvolvidos, pelos matemáticos, vários critérios estatísticos. Foi adotado no presente trabalho o critério de $r_{\text{máximo}}$ e $r_{\text{mínimo}}$, descrito mais adiante neste capítulo.

Uma vez calculados os parâmetros estatísticos considerados básicos e rejeitados os resultados aberrantes, torna-se necessário recorrer a testes para que se efetue a comparação entre os dois métodos analíticos de que se lançou mão. Por meio do teste F, compara-se as variâncias dos resultados obtidos pelos dois métodos, e pode-se assim verificar se as reprodutibilidades são as mesmas, para cada elemento determinado.

O teste da hipótese de igualdade entre μ e \bar{x} por outro lado permite verificar, para cada um dos métodos, se o valor da média \bar{x} dos resultados de análise dos elementos pode ser considerado como igual ao valor μ tomado como verdadeiro. Desse modo, obtém-se informações sobre a exatidão dos métodos.

Finalmente, avalia-se o erro total de cada método por meio do teste de McFarrell⁽³⁵⁾ e Eckschlager⁽¹⁹⁾ que permite classificar os métodos analíticos com base no resultado do cálculo desse erro total.

Os testes estatísticos aplicados e fórmulas para cálculos dos parâmetros estatísticos baseiam-se no livro de Nalimov⁽⁴⁴⁾.

VI.1 – Cálculo do Desvio Padrão, Desvio Padrão Relativo, Desvio Padrão da Média, Erro Relativo e Limites de Confiança

VI.1.1 – Desvio Padrão

O desvio padrão, s , é calculado por meio da fórmula:

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

onde

\bar{x} = média das determinações

n = número de determinações

O desvio padrão assim definido caracteriza a incerteza que acompanha cada um dos n resultados. Existe uma probabilidade de 68,26% de que o valor da grandeza medida esteja no intervalo compreendido entre $(x_i - s)$ e $(x_i + s)$.

VI.1.2 – Desvio Padrão Relativo

O desvio padrão relativo é calculado pela expressão:

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}}$$

VI.1.3 – Desvio Padrão da Média

O desvio padrão da média é dado por

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

O desvio padrão da média, se o método for exato, permite avaliar melhor o valor verdadeiro da grandeza medida, principalmente se n for grande, porque, de acordo com a expressão, $s_{\bar{x}}$ é inversamente proporcional a \sqrt{n} . Se for obtida uma outra série de n resultados pelo mesmo método, a probabilidade de que a nova média obtida \bar{x} esteja no intervalo compreendido entre $\bar{x} - s_{\bar{x}}$ e $\bar{x} + s_{\bar{x}}$ é de 68,26%.

VI.1.4 – Erro Relativo

O erro relativo só pode ser calculado quando se conhece o valor real, μ , de uma determinada grandeza que está sendo medida.

O erro relativo será então, em percentagem:

$$\text{Erro relativo} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu}$$

O erro relativo é também chamado **coeficiente de variação**.

VI.1.5 – Limites de Confiança

Os limites de confiança, também chamados de **limites fiduciais**, são limites situados em torno da estimativa da média, obtida experimentalmente, que devem abranger a média paramétrica ou verdadeira de uma população, com um determinado grau de probabilidade.

Os limites de confiança são dados por:

$$\text{Limites de confiança} = \bar{x} \pm t s_{\bar{x}}$$

em que t é um valor tabelado, para um dado nível de significância, p , ou nível de confiança $1 - p$, e para $n - 1$ graus de liberdade.

VI.2 – Teste de $r_{máx}$ e $r_{mín}$

Este teste permite verificar a hipótese de homogeneidade de uma série de resultados, calculando-se:

$$r_{\text{máx}} = \frac{x_{\text{máx}} - \bar{x}}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

$$r_{\text{mín}} = \frac{x_{\text{mín}} - \bar{x}}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

onde $x_{\text{máx}}$ e $x_{\text{mín}}$ são respectivamente os valores máximo e mínimo de uma série de resultados. Os valores r_i têm $n-2$ graus de liberdade, porque existem entre os r_i as relações:

$$\sum r_i = 0$$

$$\sum r_i^2 = n$$

Calculados os valores de $r_{\text{máx}}$ e $r_{\text{mín}}$, se esses valores forem menores que o tabelado para um nível de significância p e $n-2$ graus de liberdade, temos que aceitar o conjunto de medidas como homogêneo. Se ocorrer o contrário, os resultados correspondentes serão desprezados e feitos os cálculos de \bar{x} e s com o novo conjunto.

VI.3 – Teste F

O teste F é usado para verificar a hipótese de igualdade entre as variâncias calculadas para dois métodos diferentes, ou em outras palavras, para testar se a reprodutibilidade obtida por esses métodos pode ser considerada a mesma. Seja n_1 o número de resultados obtidos pelo primeiro método e n_2 o número de resultados obtidos pelo segundo.

Calcula-se:

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$$

onde s_2^2 e s_1^2 são as variâncias dos métodos 2 e 1, sendo F sempre maior do que 1. Procura-se então na Tabela o valor de F para um nível de significância p e $n_2 - 1$ e $n_1 - 1$ graus de liberdade. Se o valor calculado for menor do que o tabelado, aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias, ou seja, os métodos podem ser considerados como igualmente precisos.

VI.4 – Teste da Hipótese de Igualdade Entre μ e \bar{X}

Os testes quanto à exatidão de um método analítico só podem ser levados a cabo quando se tem conhecimento de valores de referência para os elementos analisados. Esses valores podem ser médias de um grande número de determinações realizadas num dado laboratório, ou de análises feitas por vários

laboratórios, ou ainda valores obtidos por métodos muito exatos, tomando-se cuidados especiais, com vistas à obtenção de dados certificados.

No presente caso, só puderam ser feitos os estudos de exatidão para as análises da rocha AGV-1, tomando como base os valores publicados por Flanagan⁽²²⁾. Por outro lado, pode-se com apoio nesses estudos, ter uma idéia da exatidão obtida nas determinações multielementares das outras rochas analisadas.

A concordância dos dados obtidos com os publicados pode ser estimada por meio de um teste t. Calcula-se

$$t = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$$

onde μ é o valor tomado como real, \bar{x} a média encontrada, s é o desvio padrão e n o número de determinações.

Se o valor obtido para t for menor do que o tabelado, para $n - 1$ graus de liberdade, e para o nível de significância escolhido, conclui-se que a média obtida pode ser considerada como igual ao valor real, ou em outras palavras, aceita-se a hipótese de igualdade entre μ e \bar{x} .

VI.5 – Teste Estatístico de Avaliação de Métodos Analíticos

Para avaliar o desempenho de um método analítico, McFarren⁽³⁵⁾ desenvolveu um teste estatístico, por meio do qual se calcula o erro total do método, usando a fórmula:

$$\text{Erro total} = \frac{d + 2s}{\mu} \times 100$$

onde

d = valor absoluto do erro médio

s = desvio padrão

μ = valor real

O erro médio é igual à diferença entre a média de uma série de resultados e o valor verdadeiro ou seja:

$$d = \bar{x} - \mu$$

Com base no valor obtido para o erro total, os métodos analíticos são então divididos em três classes:

- a) excelentes – o erro total é de 25% ou menos;
- b) aceitáveis – o erro total é de 50% ou menos;
- c) inaceitáveis – o erro total é maior do que 50%.

Eckschlager⁽¹⁹⁾ salienta por outro lado que se deve fazer um teste t para verificar se o valor absoluto do erro médio é estatisticamente significativamente diferente de zero. Quando $d = 0$, teremos a expressão:

$$\text{Erro total} = \frac{2s}{\mu} \times 100$$

É evidente que esse teste também só pode ser aplicado no caso da análise da rocha AGV-1, para a qual se tem valores que podem ser tomados como valores reais μ .

CAPÍTULO VII

RESULTADOS

No presente Capítulo, apresentaremos os resultados obtidos nas análises da rocha padrão do USGS, AGV-1, e das rochas alcalinas de Jacupiranga, Hj 4A, Hj 7 e Hj 130/1, pelos métodos puramente instrumental e com separação química

Em primeiro lugar, constam os resultados das análises não-destrutivas da rocha AGV-1 (Tabela VII.1) na qual foram determinados dezoito elementos, sendo três elementos maiores, ferro, cálcio e sódio, um elemento menor, bário, e os restantes elementos traços. Na Tabela seguinte, VII.2, estão registrados os dados referentes ao estudo estatístico da precisão e da exatidão do método, e estabelecidos os limites de confiança para os resultados obtidos, para um nível de confiança de 95%. Nas Tabelas VII.3 e VII.4, constam respectivamente, os resultados correspondentes à análise multielementar da rocha AGV-1, com separação química, e os valores dos desvios padrões, erros relativos e limites de confiança. Obteve-se dados para 25 elementos, na análise com separação química, sendo, dentre eles, 21 elementos traços.

O resultado do teste F, para comparação das variâncias dos métodos destrutivo e não-destrutivo, é apresentado na Tabela VII.5 e o do teste t , da hipótese de igualdade entre a média dos valores obtidos, x , e o valor considerado como verdadeiro, μ , encontra-se nas Tabelas VII.6 e VII.7 para os métodos não-destrutivo e destrutivo respectivamente. Nas Tabelas VII.8 e VII.9, estão registrados os parâmetros calculados e os resultados obtidos relativamente ao teste estatístico de McFarren e Eckschlager, que permite classificar os métodos analíticos, por meio do cálculo do erro total.

No caso das rochas alcalinas de Jacupiranga, não é possível fazer os estudos de exatidão, por não se dispor de valores de referência, que possam ser tomados como os valores verdadeiros, μ . São apresentados assim os resultados das análises não-destrutivas e destrutivas e após cada uma das tabelas correspondentes o estudo estatístico relativo à precisão dos dois métodos.

Para a rocha denominada Hj 4A, as Tabelas referentes aos dados citados foram designadas como VII.10, VII.11, VII.12 e VII.13. Analisou-se não destrutivamente 17 elementos e com separação química 23. Na Tabela VII.14, apresenta-se o teste de variância realizado, para verificar se a reprodutibilidade dos dois métodos é a mesma.

As Tabelas de VII.15 a VII.19 apresentam os dados da análise multielementar e o estudo estatístico para a rocha Hj 7 e as de VII.20 a VII.24 os dados correspondentes para a rocha Hj 130/1.

O presente Capítulo trata apenas da apresentação dos resultados. A discussão completa dos dados obtidos, com as conclusões gerais a respeito do desempenho da análise por ativação multielementar de traços, não-destrutiva e com separação química, será apresentada no Capítulo VIII.

Tabela VII.1

Análise Não-Destrutiva da Rocha AGV-1

Elemento Determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	4,59 %	5,04 %	4,96 %	5,08 %	4,72 %	4,73 %	6,56% ^(a)	4,57 %
Ca	2,71 %	2,87 %	2,97 %	3,62 %	2,99 %	2,75 %	5,19% ^(a)	3,12 %
Na	3,00 %	3,52 %	3,13 %	•	3,55 %	3,12 %	•	•
Ba	1312	1378	1188	1396	1334	1273	•	1265
Ta	1,06	0,96	1,03	1,00	•	0,89	•	•
Co	15,3	16,8	15,9	17,5	15,9	15,9	19,3 ^(a)	16,1
Hf	4,7	5,5	4,7	5,8	5,5	5,0	6,5	•
Sc	11,2	12,8	12,7	12,9	12,4	12,2	14,8 ^(a)	12,3
Cr	14	16	16	•	•	10	•	•
La	38	42	40	39	41	38	45	•
Ce	92	94	118	117	81	80	97	•
Sm	5,4	6,2	6,1	5,9	5,8	5,7	6,9 ^(a)	•
Eu	1,57	1,91	1,61	1,70	1,82	1,63	2,05	•
Tb	0,41	0,45	0,87	0,67	0,44	•	0,56	•
Ho	1,5	•	•	•	•	•	•	•
Yb	1,43	1,46	2,09	1,92	1,68	1,54	2,18	1,64
Lu	0,27	0,28	0,29	0,22	0,25	0,30	0,30	0,28
Th	6,5	7,1	7,2	6,6	6,3	5,7	6,4	6,2

(a) Valores rejeitados pelo teste de $r_{máx}$ e $r_{mín}$ ($p = 0,05$, $n - 2$ G.L.).

(•) Não foi possível a determinação.

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

Tabela VII.2

Análise Não-Destrutiva da Rocha AGV-1. Estudo da Precisão e da Exatidão do Método

Elemento Determinado	Número de Determinações	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	7	4,81%	0,21	0,080	4,4	1,5	4,81 ± 0,20
Ca	7	3,00%	0,31	0,12	10,2	14,3	3,00 ± 0,28
Na	5	3,26%	0,25	0,11	7,7	3,2	3,26 ± 0,31
Ba	7	1307	72	27	5,5	8,2	1307 ± 66
Ta	5	0,99	0,066	0,030	6,7	10,0	0,99 ± 0,08
Co	7	16,6	1,28	0,45	7,7	17,7	16,6 ± 1,1
Hf	7	5,4	0,66	0,25	12,3	3,8	5,4 ± 0,6
Sc	7	12,4	0,59	0,22	4,8	7,5	12,4 ± 0,55
Cr	4	14	2,6	1,3	18,6	14,7	14 ± 4
La	7	40	2,4	0,91	5,9	14,3	40 ± 2
Ce	7	97	15	5,8	15,8	54,0	97 ± 14
Sm	6	5,8	0,27	0,11	4,7	1,7	5,8 ± 0,3
Eu	7	1,76	0,18	0,067	10,1	3,5	1,76 ± 0,16
Tb	6	0,56	0,18	0,072	31,2	20,0	0,56 ± 0,19
Ho	1	1,5	—	—	—	50,0	—
Yb	7	1,74	0,29	0,10	16,5	2,3	1,74 ± 0,25
Lu	8	0,28	0,027	0,0096	9,9	1,4	0,28 ± 0,02
Th	8	6,5	0,49	0,17	7,5	1,4	6,5 ± 0,4

— Não se pode calcular os desvios.

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

Tabela VII.3

Análise Destrutiva da Rocha AGV-1

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Fe	4,41 %	4,27 %	4,89 %	4,96 %	5,21 %	5,16 %
Na	3,94 %	3,24 %	3,12 %	3,19 %	4,13 %	3,52 %
K	2,05 % ^(b)	2,62 %	2,31 %	2,35 %	2,27 %	2,88 % ^(b)
Ba	1107	1028	1348	1168	1240	•
Ta	1,19	0,74	1,18	•	•	•
Rb	•	87	•	•	•	•
Co	13,0	16,0	14,4	•	17,2	26,1 ^(a)
Cu	60	58	56	66	61	112 ^(a)
Zn	79	92	92	74	97	96
Ga	19,7	18,8	19,2	19,4	21,9 ^(a)	20,4
W	0,62	0,32	0,30	•	0,56	0,50
Sb	4,2	3,7	4,1	4,4	4,3	4,0
Hf	•	5,3	•	•	•	3,5
Sc	14,5	14,3	12,3	14,0	22,1 ^(a)	10,3
La	33 ^(b)	38	37	37	41	45 ^(b)
Ce	50 ^(a)	65	54	62	•	82 ^(b)
Nd	•	•	30	•	•	•
Sm	1,8 ^(b)	5,6	5,5	5,4	5,7	7,0 ^(a)
Eu	1,32 ^(b)	1,45	1,78	1,63	1,82	1,77 ^(b)
Tb	•	0,58	•	0,55	•	•
Ho	0,50 ^(b)	0,60	•	0,58	•	0,52 ^(b)
Yb	1,72 ^(b)	1,45	1,62	1,50	2,22	2,42 ^(b)
Lu	0,29 ^(b)	0,34	0,19	0,32	0,39	0,33 ^(b)
U	2,0	•	2,3	•	1,7	•
Th	10,0	6,7	7,1	5,4	17,3 ^(a)	6,5

• Não foi possível a determinação; (a) Valores rejeitados pelo teste de r_{\max} e r_{\min} ($p=0,05$, $n-2$ G.L.); (b) Valores rejeitados por decisão.

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

Tabela VII.4
Análise Destrutiva da Rocha AGV-1
Estudo da Precisão e da Exatidão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	6	4,82 %	0,39	0,16	0,1	1,6	4,82 ± 0,41
Na	6	3,52 %	0,42	0,17	12,0	11,5	3,52 ± 0,44
K	4	2,39 %	0,16	0,079	6,6	0,54	2,39 ± 0,25
Ba	4	1196	134	67	11,2	0,99	1196 ± 213
Ta	3	1,04	0,26	0,15	24,8	15,2	1,04 ± 0,64
Rb	1	87	—	—	—	29,8	—
Co	4	15,2	1,8	0,92	12,1	7,6	15,2 ± 2,9
Cu	5	60	3,6	1,6	6,0	0,86	60 ± 5
Zn	6	88	9,4	1,6	10,7	5,2	88 ± 4
Ga	5	19,5	0,60	0,12	3,1	2,9	19,5 ± 0,3
W	5	0,46	0,14	0,064	31,0	6,2	0,40 ± 0,18
Sb	6	4,1	0,25	0,10	6,2	8,2	4,1 ± 0,3
Hf	1	5,3	—	—	—	1,9	—
Sc	5	13,1	1,8	0,79	13,5	2,3	13,1 ± 2,2
La	4	39	1,9	0,97	5,0	10,2	39 ± 3
Ce	3	64	2,0	1,1	3,1	1,3	64 ± 5
Nd	1	30	—	—	—	21,7	—
Sm	4	5,5	0,12	0,060	2,2	5,8	5,6 ± 0,2
Eu	4	1,67	0,17	0,084	10,0	1,8	1,67 ± 0,27
Tb	2	0,56	0,022	0,015	3,9	19,8	0,56 ± 0,20
Ho	2	0,59	0,013	0,095	2,3	2,2	0,59 ± 0,12
Yb	4	1,70	0,26	0,18	20,9	0,18	1,70 ± 0,57
Lu	4	0,31	0,082	0,041	26,6	10,5	0,31 ± 0,13
U	3	2,0	0,26	0,15	12,9	5,8	2,0 ± 0,6
Th	5	7,2	1,7	0,77	24,1	11,7	7,2 ± 2,1

— Não se pode calcular os desvios

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

Tabela VII.5

Comparação de Variâncias – Teste F – Rocha AGV-1

Elemento determinado	Variância Método Destrutivo	Variância Método não Destrutivo	$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	n_2, n_1	T_{tab} ($p/2 = 0,05$) ($n_2 - 1, n_1 - 1$) G.L.	Conclusão
Fe	$15,2881 \times 10^{-2}$	$4,4944 \times 10^{-2}$	3,402	6,7	4,39	+
Na	$17,8929 \times 10^{-2}$	$6,4009 \times 10^{-2}$	2,795	6,5	6,26	+
Ba	$17,9654 \times 10^3$	$5,1309 \times 10^3$	3,501	4,7	4,76	+
Ta	$66,049 \times 10^{-3}$	$4,4222 \times 10^{-3}$	14,936	3,5	6,94	-
Co	3,378244	1,648656	2,049	4,7	4,76	+
Sc	$31,15225 \times 10^{-1}$	$3,481 \times 10^{-1}$	8,949	5,7	4,53	-
La	3,783025	5,784025	1,529	7,4	8,94	+
Ce	3,8415	234,7024	61,095	7,3	19,33	-
Sm	$14,641 \times 10^{-3}$	$73,984 \times 10^{-3}$	5,053	6,4	9,01	+
Eu	$28,224 \times 10^{-3}$	$31,684 \times 10^{-3}$	1,123	7,4	8,94	+
Tb	$47,96 \times 10^{-5}$	$3132,9 \times 10^{-5}$	65,323	6,2	230,2	+
Yb	$12,6736 \times 10^{-3}$	$8,2369 \times 10^{-2}$	1,539	4,7	4,76	+
Lu	$67,732 \times 10^{-4}$	$7,398 \times 10^{-4}$	9,155	4,8	4,35	-
Th	$29,82529 \times 10^{-1}$	$2,39121 \times 10^{-1}$	12,473	5,8	4,12	-

+ Aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias

- Não se aceita a hipótese de igualdade das variâncias

Tabela VII.6
Análise Não-Destrutiva da Rocha AGV-1
Teste t - Igualdade entre μ e \bar{x}

Elemento Determinado	$t = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	t_{tab} ($p = 0,05,$ $n - 1$ G.L.)	Conclusão
Fe	0,911	2,45	+
Ca	4,276	2,45	-
Na	0,920	2,78	+
Ba	3,649	2,45	-
Ta	2,970	2,78	-
Co	5,493	2,45	-
Hf	0,756	2,45	+
Sc	4,619	2,45	-
Cr	1,545	3,18	+
La	6,088	2,45	-
Ce	5,871	2,45	-
Sm	0,604	2,57	+
Eu	0,835	2,45	+
Tb	1,863	2,57	+
Yb	0,416	2,45	+
Lu	0,457	2,37	+
Th	0,590	2,37	+

+ Aceita-se a hipótese de igualdade de μ e \bar{x} .

- Não se aceita a hipótese de igualdade de μ e \bar{x} .

Tabela VII.7

Análise Destrutiva da Rocha AGV-1
 Teste t - Igualdade entre μ e \bar{x}

Elemento determinado	$t = \frac{\mu - \bar{x}}{s/\sqrt{n}}$	t_{tab} ($p = 0,05$, $n - 1$ G.L.)	Conclusão
Fe	0,0187	2,57	+
Na	2,098	2,57	+
K	0,164	3,18	+
Ba	0,176	3,18	+
Ta	0,926	4,30	+
Co	1,161	3,18	+
Cu	0,320	2,78	+
Zn	2,782	2,57	-
Ga	8,04	2,57	--
W	1,396	2,78	+
Sb	3,558	2,57	-
Sc	0,388	2,78	+
La	3,688	3,18	-
Ce	0,707	4,30	+
Sm	5,620	3,18	-
Eu	0,357	3,18	+
Tb	8,935	12,71	+
Ho	1,425	12,71	+
Yb	0,0168	3,18	+
Lu	0,717	3,18	+
U	0,743	4,30	+
Th	0,971	2,78	+

+ Aceita-se a hipótese de igualdade de μ e \bar{x}

-- Não se aceita a hipótese de igualdade de μ e \bar{x}

Tabela VII.8

Análise Não-Destrutiva da Rocha AGV-1
Aplicação do Teste Estatístico de McFarren e Eckschlagel

Elemento determinado	Desvio Padrão (s)	Erro Médio (da)	Erro Total (%)	Classificação do método
Fe	0,212	0,073 (1)	8,9	E
Ca	0,306	0,496 (2)	31,7	A
Na	0,253	0,104 (1)	16,0	E
Ba	71,63	98,78 (2)	20,0	E
Ta	0,0665	0,0882(2)	24,6	E
Co	1,284	2,494 (2)	35,9	A
Hf	0,662	0,189 (1)	25,5	A
Sc	0,590	1,03 (2)	16,5	E
Cr	2,645	2,042 (1)	43,4	A
La	2,405	5,534 (2)	29,5	A
Ce	15,32	33,994 (2)	102,6	I
Sm	0,272	0,017 (1)	9,2	E
Eu	0,178	0,056 (1)	20,9	E
Tb	0,177	0,1345(1)	50,6	I
Yb	0,287	0,042 (1)	33,8	A
Lu	0,0272	0,0044(1)	19,4	E
Th	0,489	0,102 (1)	15,3	E

(1) $dA = 0$ (2) $dA \neq 0$ E = Excelente A = Aceitável
I = Inaceitável

Tabela VII.9

Análise Destrutiva da Rocha AGV-1
Aplicação do Teste Estatístico de McFarren e Eckschlager

Elemento determinado	Desvio Padrão (s)	Erro Médio (da)	Erro Total (%)	Classificação do método
Fe	0,391	0,003 ⁽¹⁾	16,2	E
Na	0,423	0,363 ⁽¹⁾	26,8	A
K	0,158	0,013 ⁽¹⁾	13,2	E
Ba	134,035	11,82 ⁽¹⁾	22,2	A
Ta	0,257	0,137 ⁽¹⁾	57,1	I
Co	1,838	1,067 ⁽¹⁾	26,1	A
Cu	3,622	0,518 ⁽¹⁾	12,1	E
Zn	9,432	4,373 ⁽²⁾	27,7	A
Ga	0,603	0,97 ⁽²⁾	10,6	E
W	0,143	0,0892 ⁽¹⁾	52,0	I
Sb	0,254	0,37 ⁽²⁾	19,5	E
Sc	1,765	0,306 ⁽¹⁾	26,3	A
La	1,945	3,587 ⁽²⁾	21,4	E
Ce	1,96	0,80 ⁽¹⁾	6,2	E
Sm	0,121	0,34 ⁽²⁾	9,9	E
Eu	0,168	0,030 ⁽¹⁾	19,8	E
Tb	0,0219	0,138 ⁽¹⁾	6,3	E
Ho	0,0134	0,0135 ⁽¹⁾	4,5	E
Yb	0,356	0,0030 ⁽²⁾	41,9	A
Lu	0,0823	0,0295 ⁽¹⁾	58,8	I
Th	1,727	0,75 ⁽¹⁾	53,9	I
U	0,256	0,11 ⁽¹⁾	27,2	A

(1) $IA = 0$ (2) $dA \neq 0$ E = Excelente
I = Inaceitável

A = Aceitável

Tabela VII.10

Análise Não-Destrutiva da Rocha Hj 4a

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	7,41 %	7,36 %	7,20 %	8,10 %	7,29 %	7,24 %	6,83 %	6,37 %
Ca	•	8,24 %	8,02 %	•	9,64 %	8,75 %	8,92 %	8,55 %
Na	•	•	•	•	3,56 %	3,72 %	3,49 %	3,44 %
K	•	•	•	•	•	1,87 %	•	•
Co	54	47	47	53	•	43	44	43
Sb	1,10	0,86	1,54	2,47	•	•	•	•
Hf	•	•	•	3,3	3,3	3,1	2,6	2,8
Sc	36,8	37,0	36,2	39,4	36,6	36,7	34,9	33,6
Cr	•	•	•	•	98	91	123	117
La	13,8	14,4	13,1	16,7	13,7	14,6	14,2	11,3
Ce	30,5	29,9	29,1	32,4	25,1	31,6	28,9	27,4
Nd	•	•	•	22,6	•	•	•	•
Sm	3,78	3,71	3,60	4,06 ^(a)	3,65	3,72	3,74	3,59
Eu	1,45	1,21	1,18	1,22	1,04	1,18	1,03	1,01
Tb	•	•	0,19	0,22	•	•	•	•
Yb	•	•	0,82	0,69	0,85	•	•	•
Lu	0,116	•	0,104	0,132	•	0,133	•	0,095

Nota: Os resultados a partir do cobalto são dados em ppm

(a) Valores rejeitados pelo teste de r_{\max} e r_{\min} ($p=0,05$, $n-2$ G.L.)

• Não foi possível a determinação

Tabela VII.11

Análise Não-Destrutiva - Rocha Hj 4A
Estudo da Precisão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média (%)	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	8	7,22 %	0,49	0,17	6,8	7,22 ± 0,42
Ca	8	8,69 %	0,57	0,23	6,6	8,69 ± 0,60
Na	4	3,55 %	0,12	0,061	3,4	3,55 ± 0,19
Co	7	47	4,7	1,8	9,9	47 ± 4
Sb	2	2,00	0,658	0,465	32,8	2,00 ± 5,91
Hf	5	3,0	0,35	0,16	11,5	3,0 ± 0,4
Sc	8	36,4	1,7	0,59	4,6	36,4 ± 1,4
Cr	4	107	15,1	7,6	14,1	107 ± 24
La	8	14,0	1,5	0,54	10,9	14,0 ± 1,3
Ce	8	29,4	2,3	0,82	7,9	29,4 ± 1,9
Sm	7	3,68	0,072	0,027	2,0	3,68 ± 0,07
Eu	8	1,16	0,14	0,051	12,3	1,16 ± 0,12
Tb	2	0,20	0,16	0,11	77,3	0,20 ± 1,4
Yb	3	0,79	0,084	0,049	10,7	0,79 ± 0,21
Lu	5	0,12	0,017	0,0075	14,5	0,12 ± 0,02

Nota: Os resultados a partir de cobalto são dados em ppm.

Tabela VII.12

Análise Destrutiva da Rocha Hj 4A

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 9
Fe	7,51 %	7,91 %	•	7,64 %	7,09 %	7,20 %	7,38 %	7,77 %
Na	4,05 %	4,01 %	3,79 %	3,82 %	3,64 %	3,85 %	•	•
K	2,28 %	2,22 %	2,57 %	2,62 %	2,30 %	2,11 %	2,39 %	2,40 %
Ta	•	•	0,77	0,85	•	•	•	•
Rb	44	•	46	•	51	42	•	•
Co	45	48	•	49	43	43	49	54
Cu	18,9	16,8	•	17,7	17,5	22,0	19,0	20,8
Zn	45	•	•	48	49	51	51	55
Ga	15,1	14,4	•	14,0	13,0	14,0	12,8	13,9
W	1,08	0,95	•	0,85	0,5	0,70	0,67	0,81
Sb	2,7	2,1	•	2,3	2,0	1,4	1,2	1,5
Hf	3,0	2,3	8,0 ^(a)	4,8	3,2	3,1	3,5	3,6
Sc	36,0	34,6	38,3	40,4	35,1	37,7	36,7	36,7
Cr	173	172	218	224	157	158	186	189
La	15,2	14,5	17,1 ^(a)	16,1	13,9	14,3	15,0	14,9
Ce	28,6	30,7	36,9	31,5	31,9	29,9	37,8	34,5
Nd	•	•	14	14	14	24	20	22
Sm	3,61	3,68	4,27	4,12	3,60	3,61	3,73	3,76
Eu	1,05	1,04	1,11	1,22	1,05	1,11	1,11	1,05
Tb	•	0,40	•	0,62	•	0,36	0,35	•
Ho	0,17	0,25	0,30	0,42	0,27	0,20	0,31	0,22
Yb	0,72	0,61	0,84	0,73	0,64	0,68	0,73	0,80
Lu	0,088	0,098	0,140	0,177	0,094	0,104	0,120	0,154

Nota: Os resultados a partir do Tântalo são dados em ppm.

(•) Não foi possível a determinação

(a) Valores rejeitados pelo teste de r_{\max} e r_{\min} ($p=0,05$ $n-2$ G.L.)

Tabela VII.13

Análise Destrutiva da Rocha Hj 4A
Estudo da Precisão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	7	7,50 %	0,30	0,11	4,0	7,50 ± 0,28
Na	6	3,86 %	0,15	0,062	3,9	3,86 ± 0,16
K	8	2,36 %	0,17	0,061	7,3	2,36 ± 0,14
Ta	2	0,81	0,082	0,058	10,1	0,81 ± 0,94
Rb	4	46	3,6	1,8	8,0	46 ± 6
Cu	7	47	4,0	1,5	8,4	47 ± 4
Cu	7	19,0	1,9	0,71	9,9	19,0 ± 1,7
Zn	6	51	5,6	2,3	11,0	51 ± 6
Ga	7	13,9	0,79	0,30	5,7	13,9 ± 0,7
W	7	0,80	0,17	0,006	21,8	0,80 ± 0,16
Sb	7	1,9	0,54	0,21	29,0	1,9 ± 0,5
Hf	7	3,4	0,77	0,29	22,8	3,4 ± 0,71
Sc	8	36,9	1,9	0,06	5,0	36,9 ± 1,6
Cr	8	185	25	8,9	13,6	185 ± 21
La	7	14,8	0,71	0,27	4,8	14,8 ± 0,7
Ce	7	35,1	1,3	0,49	3,7	35,1 ± 1,2
Nd	6	18	4,5	2,4	24,9	18 ± 6
Sm	8	3,80	0,25	0,090	6,7	3,80 ± 0,21
Eu	7	1,07	0,034	0,013	3,1	1,07 ± 0,03
Tb	4	0,43	0,13	0,036	29,4	0,43 ± 0,20
Ho	8	0,27	0,078	0,028	29,2	0,27 ± 0,06
Yb	8	0,72	0,075	0,026	10,4	0,72 ± 0,06
Lu	8	0,122	0,032	0,011	26,3	0,122 ± 0,027

Nota: Os resultados a partir do Tântalo são dados em ppm.

Tabela VII.14

Comparação de Variâncias — Teste F — Rocha Hj 4A

Elemento determinado	Variância Método Destrutivo	Variância Método não Destrutivo	$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	n_2, n_1	F_{tab} ($p/2 = 0,05$) ($n_2 - 1, n_1 - 1$) G.L.	Conclusão
Fe	30,804 x 10 ⁻³	244,626 x 10 ⁻³	2,748	8,7	4,28	+
Na	22,801 x 10 ⁻³	14,824 x 10 ⁻³	1,532	6,4	9,01	+
Co	15,8404	22,165264	1,340	7,7	4,28	+
Sb	29,5936 x 10 ⁻²	43,2964 x 10 ⁻²	1,463	2,7	5,99	+
Hf	592,532 x 10 ⁻³	121,104 x 10 ⁻³	4,893	6,5	6,26	+
Sc	3,4596	2,705584	1,237	8,8	4,28	+
Cr	631,5169	228,9169	2,759	8,4	8,94	+
La	50,5521 x 10 ⁻²	230,4324 x 10 ⁻²	4,558	8,7	4,28	-
Ce	1,69	5,354596	3,168	8,7	4,28	+
Sm	64,516 x 10 ⁻³	5,2272 x 10 ⁻³	12,342	8,7	4,28	-
Eu	11,289 x 10 ⁻⁴	207,36 x 10 ⁻⁴	18,368	8,7	4,28	-
Tb	16,129 x 10 ⁻³	24,964 x 10 ⁻³	1,548	2,4	10,13	+
Yb	5,61 x 10 ⁻³	7,1064 x 10 ⁻³	1,267	3,8	4,74	+
Lu	10,304 x 10 ⁻⁴	2,822 x 10 ⁻⁴	3,651	8,5	6,16	+

+ Aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias

- Não se aceita a hipótese de igualdade das variâncias

Tabela VII.15

Análise Não-Destrutiva da Rocha Hj 7

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	11,33 %	11,06 %	11,85 %	11,10 %	11,26 %	11,97 %	11,47 %	10,55 %
Ca	•	9,98 %	11,27 %	10,44 %	9,87 %	10,34 %	10,24 %	10,08 %
Na	•	•	0,244%	0,235%	0,223%	0,235%	0,232%	0,230%
Co	78	70	78	77	73	70	66	65
Sb	0,93	2,23	•	•	•	•	•	•
Hf	•	4,7	4,3	4,0	4,2	4,1	3,8	3,6
Sc	79	78	81	77	78	81	77	72 ^(a)
Cr	537	•	488	450	•	•	558	522
La	6,2 ^(a)	7,6	8,5	7,4	7,5	7,9	8,6	7,5
Ce	•	7,5	•	•	•	•	•	•
Sm	3,13	3,03	3,23	3,03	3,04	3,18	3,00	2,92
Eu	1,39	1,21	1,00	1,06	1,15	1,06	0,82	1,02
Yb	•	0,38	•	•	•	•	•	•
Lu	0,092	0,057	0,12u	•	0,097	0,132	•	•

Nota: Os resultados a partir do sódio são dados em ppm

(a) Valores rejeitados pelo teste de $r_{máx}$ e $r_{mín}$ ($p=0,05$, $n-2$ G.L.)

• Não foi possível a determinação

Tabela VII.16

Análise Não-Destrutiva da Rocha Hj 7
Estudo da Precisão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	8	11,32 %	0,45	0,16	4,0	11,32 ± 0,33
Ca	7	10,32 %	0,47	0,18	4,8	10,32 ± 0,43
Na	6	0,233 %	0,0067	0,0027	2,9	0,233 ± 0,007
Co	8	72	4,8	1,7	6,7	72 ± 4
Sb	2	1,58	0,92	0,65	58	1,58 ± 8,26
Hf	7	4,1	0,34	0,13	8,2	4,1 ± 0,3
Sc	7	78	1,7	0,66	2,2	78 ± 2
Cr	5	511	43	19	8,3	511 ± 53
La	6	7,9	0,49	0,18	6,2	7,9 ± 0,5
Sm	8	3,07	0,10	0,036	3,3	3,07 ± 0,09
Eu	8	1,09	0,17	0,059	15,4	1,09 ± 0,14
Lu	5	0,10	0,029	0,013	29,0	0,10 ± 0,04

Nota: Os resultados a partir do cobalto são dados em ppm.

Tabela VII.17

Análise Destrutiva da Rocha Hj 7

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	11,98 %	10,78 %	11,96 %	11,16 %	11,06 %	10,60 %	11 98 %	11,80 %
Na	0,232%	0,233%	0,218%	0,221%	0,216%	0,209%	0,232%	0,219%
K	*	*	*	0,0055%	0,0056%	*	*	*
Ta	0,95 ^(a)	0,54	0,35	0,35	0,43	0,49	0,64	0,47
Co	73	68	72	65	69	62	72	72
Cu	10,9	11,8	11,6	11,4	11,6	9,9	12,9	11,1
Zn	54		51	51	*	40	68	54
Ga	13,4	11,9	14,2	12,8	14,3	12,4	13,6	14,0
Sb	1,02	0,70	1,34	1,07	1,06	0,94	1,44	1,27
Hf	4,5	4,1	4,7	4,2	8,5 ^(a)	7,8 ^(a)	4,0	4,3
Sc	88	83	84	91	84	74	80	77
Cr	469	470	577	554	345	324	453	452
La	7,9	7,6	7,5	7,3	7,8	7,0	7,7	7,9
Ce	20,8	20,6	18,6	21,2	20,7	18,3	20,5	21,3
Nd	14,0	13,4	16,2	15,3	25,2 ^(a)	24,4 ^(a)	16,8	14,7
Sm	3,18	3,07	3,05	2,98	3,05	2,76	3,10	3,12
Eu	1,19	1,06	1,05	1,09	1,20	0,92	0,99	0,99
Tb	*	0,33	0,29	0,34	*	*	0,24	*
Ho	*	*	0,27	0,20	0,17	0,13	0,18	0,26
Yb	0,57 ^(a)	0,48	0,42	0,43	0,44	0,48	0,40	0,37
Lu	0,068	0,081	*	0,067	0,083	0,079	0,094	0,032

Nota: Os resultados a partir do Tântalo são dados em ppm.

(*) Não foi possível a determinação (a) Valores rejeitados.

Tabela VII.18

Análise Destrutiva da Rocha Hj 7
Estudo da Precisão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	8	11,42 %	0,54	0,19	4,7	11,42 ± 0,45
Na	8	0,222 %	0,0089	0,0031	4,0	0,222 ± 0,007
K	2	0,0055%	0,00013	0,000092	2,3	0,0055 ± 0,0012
Ta	7	0,53 %	0,20	0,074	37,1	0,53 ± 0,18
Co	8	69	3,9	1,4	5,7	69 ± 3
Cu	8	11,4	0,86	0,30	7,5	11,4 ± 0,7
Zn	6	53	9,0	3,7	16,9	53 ± 9
Ga	8	13,3	0,89	0,31	6,7	13,3 ± 0,7
Sb	8	1,10	0,24	0,085	22	1,10 ± 0,20
Hf	6	4,3	0,25	0,10	5,8	4,3 ± 0,3
Sc	8	83	5,5	1,9	6,6	83 ± 5
Cr	8	455	88	31	19,3	455 ± 4
La	8	7,6	0,3	0,11	3,9	7,6 ± 0,2
Ce	8	20,3	1,1	0,41	5,7	20,3 ± 1,0
Nd	6	17,5	1,1	0,44	0,2	17,5 ± 1,1
Sm	8	3,08	0,063	0,022	2,0	3,08 ± 0,05
Eu	8	1,06	0,097	0,034	9,1	1,06 ± 0,08
Tb	4	0,30	0,042	0,021	14,0	0,30 ± 0,07
Ho	6	0,20	0,053	0,022	26,4	0,20 ± 0,06
Yb	7	0,44	0,039	0,015	8,8	0,44 ± 0,04
Lu	7	0,080	0,011	0,0040	13,3	0,080 ± 0,010

Nota: Os resultados a partir do Tântalo são dados em ppm.

Tabela VII.19

Comparação de Variâncias – Teste F – Rocha Hj 7

Elemento determinado	Variância Método Destrutivo	Variância Método não Destrutivo	$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	n_2, n_1	F_{tab} ($p/2 = 0,05$) ($n_2 - 1, n_1 - 1$) G.L.	Conclusão
Fe	29,1e x 10 ⁻²	20,5209 x 10 ⁻²	1,421	8,8	3,87	+
Na	79,21 x 10 ⁻⁶	45,0241 x 10 ⁻⁶	1,759	8,6	4,95	+
Co	15,3664	23,561316	1,533	8,8	3,87	+
Sb	57,6 x 10 ⁻³	844,56 x 10 ⁻³	14,66	2,8	5,59	-
Hf	62,5 x 10 ⁻³	113,569 x 10 ⁻³	1,817	7,6	4,95	+
Sc	30,25	3,0276	9,990	8,7	4,28	-
Cr	7758,0864	1812,2049	4,281	8,5	6,16	+
La	90,0 x 10 ⁻³	238,144 x 10 ⁻³	2,646	6,8	3,97	+
Sm	39,69 x 10 ⁻⁴	104,04 x 10 ⁻⁴	2,621	8,8	3,87	+
Eu	94,284 x 10 ⁻⁴	282,24 x 10 ⁻⁴	2,993	8,8	3,87	-
Lu	11,44 x 10 ⁻⁵	83,52 x 10 ⁻⁵	7,301	5,7	4,53	-

+ Aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias

- Não se aceita a hipótese de igualdade das variâncias

Tabela VII.20

Análise Não-Destrutiva da Rocha Hj 130/1

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	2,22 %	1,94 %	2,04 %	2,23 %	2,45 %	2,40 %	2,33 %	2,14 %
Ca	*	*	*	*	26,4	25,0	26,3	24,7 %
Na	0,0240%	*	*	*	0,0243%	0,0230%	0,0230%	0,0220%
K	0,098%	*	*	*	*	*	*	*
Ba	873	827	1042	1110	*	*	*	*
Co	*	15,9	14,3	17,3	16,1	13,6	15,4	14,4
Sb	3,0	2,7	3,8	6,2	*	*	*	*
Sc	14,5	13,4	13,6	15,5	15,2	14,2	13,5	13,0
Cr	*	*	11,3	*	12,4	9,3	*	*
La	128	127	130	156	140	133	132	125
Ce	367	341	355	354	408	386	385	365
Nd	*	*	*	93	*	*	*	*
Sm	21,1	20,8	21,1	24,3	23,8	22,6	21,0	19,6
Eu	6,5	6,2	5,6	6,3	5,6	5,3	5,4	5,1
Tb	*	*	1,3	*	1,2	1,0	0,78	0,67
Yb	1,95	1,42	1,84	1,91	1,68	1,54	1,77	1,47
Lu	0,30	0,24	0,20	0,24	0,24	0,25	0,22	0,25
Th	*	*	0,69	0,90	1,03	*	*	*

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm

* Não foi possível a determinação

Tabela VII.21

Análise Não-Destrutiva da Rocha Hj 130/1
Estudo da Precisão do Método

Elemento determinado	Número de determinações	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	8	2,22 %	0,17	0,062	7,9	2,22 ± 0,15
Ca	4	25,7 %	1,0	0,52	4,0	25,7 ± 1,6
Ba	4	963	135	67	14,0	963 ± 214
Na	5	0,0233%	$0,91 \times 10^{-3}$	$0,41 \times 10^{-3}$	3,9	0,0233 ± 0,0011
Co	7	15,3	1,2	0,47	8,2	15 ± 1
Sb	4	3,9	1,6	0,76	39,9	3,9 ± 2,5
Sc	8	14,1	0,90	0,32	6,4	14,1 ± 0,8
Cr	3	11,0	1,6	0,90	14,2	11,0 ± 3,9
La	8	134	10,0	3,5	7,5	134 ± 8
Ce	8	370	21,7	7,7	5,8	370 ± 18
Sm	8	21,8	1,6	0,57	7,4	21,8 ± 1,4
Eu	8	5,8	0,50	0,18	8,7	5,8 ± 0,4
Tb	5	1,0	0,28	0,12	27,7	1,0 ± 0,3
Yb	8	1,70	0,20	0,072	12,0	1,70 ± 0,17
Lu	8	0,24	0,028	0,010	11,7	0,24 ± 0,02
Th	3	0,87	0,17	0,099	19,6	0,87 ± 0,42

Nota: Os resultados a partir do bário são dados em ppm.

Tabela VII.22

Análise Destrutiva da Rocha Hj 130/1

Elemento determinado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Fe	2,17 %	1,79 % ^(a)	2,24 %	•	2,00 %	2,20 %	2,17 %	2,20 %
Na	•	•	•	•	0,0247%	0,0215%	0,0221%	0,0238%
K	0,076%	0,084%	0,096%	•	•	0,082%	0,085%	•
Ba	716 ^(a)	1055	886	994	•	886	995	953
Ta	•	•	•	•	1,5	•	1,0	1,6
Co	15,1	16,6	16,5	•	15,8	15,8	17,3	16,1
Cu	11,3	13,0	7,0	•	27,8 ^(a)	0,2	10,1	5,8
Zn	15,9	•	16,3	•	22,9 ^(a)	•	16,5	•
Sb	2,3	2,4	1,7	•	1,3	1,0	1,1	1,3
Sc	15,2	11,7	14,1	13,4	14,1	16,2	16,9	16,4
Cr	•	•	•	•	•	•	•	11,6
La	129	129	136	137	•	74 ^(a)	143	146
Ce	262	266	276	276	•	145 ^(a)	266	263
Nd	168	170	143	137	•	106 ^(a)	163	153
Sm	21,8	21,9	22,8	23,0	•	15,2 ^(a)	23,7	24,0
Eu	4,7	4,7	5,5	5,7	•	3,7 ^(a)	5,5	5,5
Tb	1,6	1,8	1,7	1,8	•	1,3 ^(a)	2,1	1,9
Ho	1,2	1,4	•	1,4	•	1,2	1,4	1,3
Yb	2,39	1,81	2,27	2,28	•	1,90	2,39	2,35
Lu	•	0,29	0,24	0,20	•	0,24	0,33	0,27

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

(*) Não foi possível a determinação

(a) Valores rejeitados pelo teste de $r_{máx}$ e $r_{mín}$ ($p=0,05$ n-2 G.L.)

Tabela VII.23

Análise Destrutiva da Rocha HJ 130/1
Estudo da Precisão do Método

Elemento Determinado	Número de Determinações	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão da Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Limites de Confiança
Fe	6	2,11%	0,084	0,034	4,0	2,11 ± 0,09
Na	4	0,0230%	0,0015	0,00074	6,4	0,0230 ± 0,0023
K	5	0,085%	0,0072	0,0032	8,4	0,085 ± 0,009
Ba	6	961	67	25	6,9	961 ± 62
Ta	3	1,4	0,31	0,18	22,5	1,4 ± 0,8
Co	7	16,2	0,70	0,26	4,3	16,2 ± 0,6
Cu	6	9,2	2,7	1,10	29,1	9,2 ± 2,8
Zn	3	16,2	0,31	0,18	1,9	16,2 ± 0,8
Sb	7	1,6	0,49	0,19	31,4	1,6 ± 0,5
Sc	8	14,8	1,8	0,62	11,9	14,8 ± 1,5
La	6	137	7,0	2,8	5,1	137 ± 7
Ce	6	268	6,4	2,6	2,4	268 ± 7
Nd	6	156	13,8	5,6	8,8	156 ± 14
Sm	6	22,9	0,90	0,37	3,9	22,9 ± 0,9
Eu	6	5,2	0,45	0,18	8,6	5,2 ± 0,5
Tb	6	1,8	0,18	0,073	9,7	1,8 ± 0,2
Ho	6	1,3	0,11	0,044	8,2	1,3 ± 0,1
Yb	7	2,20	0,24	0,091	11,0	2,20 ± 0,22
Lu	6	0,27	0,034	0,014	12,4	0,27 ± 0,04

Nota: Os resultados a partir do Bário são dados em ppm.

Tabela VII.24

Comparação de Variâncias – Teste F – Rocha Hj 130/1

Elemento determinado	Variância Método Destrutivo	Variância Método não Destrutivo	$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	n_2, n_1	F_{tab} ($p/2 = 0,05$) ($n_2 - 1, n_1 - 1$) G.L.	Conclusão
Fe	70,56 x 10 ⁻⁴	306,25 x 10 ⁻⁴	4,340	8,6	4,95	+
Na	21,904 x 10 ⁻⁷	8,3722 x 10 ⁻⁷	2,616	4,5	5,59	+
Ba	44,6358 x 10 ²	181,441 x 10 ²	4,065	4,6	4,95	+
Co	48,4416 x 10 ⁻²	156,25 x 10 ⁻²	3,225	7,7	4,26	+
Sb	24,4036 x 10 ⁻²	246,49 x 10 ⁻²	10,10	4,7	4,76	-
Sc	30,976 x 10 ⁻¹	8,1541 x 10 ⁻¹	3,800	8,8	3,87	+
La	48,7204	100,4004	2,061	8,6	4,95	+
Ce	41,6025	469,1556	11,277	8,6	4,95	-
Sm	80,2816 x 10 ⁻²	262,44 x 10 ⁻²	3,269	8,6	4,95	+
Eu	20,5209 x 10 ⁻²	25,100 x 10 ⁻²	1,223	8,6	4,95	+
Tb	32,041 x 10 ⁻³	77,841 x 10 ⁻³	2,429	5,6	5,19	+
Yb	58,081 x 10 ⁻³	41,209 x 10 ⁻³	1,409	7,8	3,87	+
Lu	11,56 x 10 ⁻⁴	8,0089 x 10 ⁻⁴	1,44	6,8	3,97	+

+ Aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias

- Não se aceita a hipótese de igualdade das variâncias

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Antes de passar à discussão dos resultados, é conveniente esclarecer que, no presente Capítulo, usou-se a expressão "método instrumental" como sinônimo de "método sem separação química", embora o método com separação seja também instrumental na sua fase final. Isto foi feito apenas com o objetivo de facilitar a leitura, pois os termos "não-destrutivo" e "destrutivo" são muito semelhantes.

VIII.1 – Análise da Rocha AGV-1, do "United States Geological Survey"

VIII.1.1 – Elementos Maiores e Menores

No Capítulo VII, constam as Tabelas referentes aos resultados das análises da rocha AGV-1. Para facilidade de comparação, apresenta-se na Tabela VIII.1 os dados obtidos pelos dois métodos, lado a lado.

Embora o estudo tenha sido dirigido mais especificamente para a determinação de elementos traços, não haveria motivos para não se determinar também os elementos maiores ou menores que porventura fossem detectados no decorrer das análises, uma vez que todos os dados para tal determinação estavam disponíveis. O método de análise por ativação, por sua alta sensibilidade, tem sido predominantemente aplicado às determinações de constituintes presentes em baixas concentrações, mas pode ser um método tão eficiente quanto qualquer outro para a análise de macroconstituintes de amostras.

Para efeito de comparação, no que diz respeito à precisão e exatidão que se pode obter para a análise por ativação de amostras geológicas, podemos citar o trabalho de Johansen e Steinnes⁽³¹⁾, de determinação de manganês, por análise por ativação com nêutrons, em rochas em que esse elemento ocorre como elemento menor (250 a 1300 ppm). Trata-se da análise de apenas um elemento, com todas as precauções para torná-la o mais precisa e exata possível. Obteve-se dessa forma um desvio padrão relativo entre 1,5 a 2%, e uma exatidão estimada de $\pm 2\%$. Os autores salientam que o método de análise por ativação para a determinação de manganês em rochas, devido a sua simplicidade, alta precisão e exatidão, pode ser considerado superior às técnicas por via úmida e espectrografia de emissão, comumente usadas em análises de rotina. As mesmas conclusões foram obtidas por Cardoso e Lima⁽¹⁴⁾ usando ^{252}Cf como fonte de nêutrons.

Examinemos agora os resultados obtidos no presente trabalho, para a análise dos elementos maiores e menores. É importante salientar que, tratando-se de uma análise multielementar, não se pode esperar resultados tão bons quanto os obtidos quando o procedimento é otimizado para a determinação de apenas um elemento.

No caso do ferro, obteve-se erros relativos bastante baixos (1,5% para o método não destrutivo e 1,6% para o método com separação química). Tomando como comparação um método gravimétrico para o qual, no nível de concentração dos elementos maiores, obtém-se em geral uma exatidão próxima de 1%, pode-se considerar os valores alcançados para o ferro como muito bons, em se tratando de um método de análise multielementar. A reprodutibilidade, medida em termos dos desvios padrões relativos, pode ser considerada boa, embora não excepcional. Houve uma excelente concordância mútua entre as médias calculadas pelos dois métodos e de ambas com o valor apresentado por Flanagan⁽²²⁾.

O valor médio obtido para o cálcio (3,00%) pelo método puramente instrumental foi bastante inferior a 3,50%, que é o resultado tabelado, embora este não esteja na categoria de "valor

Tabela VIII.1

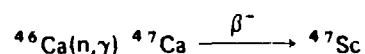
Comparação Entre os Resultados Obtidos pelos Dois Métodos
para Análise da Rocha AGV-1

Elemento determinado	Limites Análise Instrumental	Limites Análise Destrutiva	D. Padrão Relativo Análise Instrumental	D. Padrão Relativo Análise Destrutiva	Erro Relativo Análise Instrumental	Erro Relativo Análise Destrutiva	Flanagan
Fe	4,81 ± 0,20 %	4,82 ± 0,41 %	4,4	8,1	1,4	1,6	1,5
Ca	3,00 ± 0,28 %	—	10,2	—	16,7	11,5	14,3
Na	3,26 ± 0,31 %	3,52 ± 0,14 %	7,7	12,0	3,1	0,54	3,2
K	—	2,39 ± 0,25 %	—	6,6	—	0,99	8,2
Ba	1307 ± 66	1196 ± 213	5,5	11,2	7,6	15,2	10,0
Ta	0,99 ± 0,08	1,04 ± 0,64	6,7	24,8	8,9	29,8	17,7
Rb	—	87 ± —	—	—	—	7,6	3,8
Co	16,6 ± 1,4	15,2 ± 2,9	7,7	12,1	15,0	0,86	7,5
Cu	—	60 ± 4	—	6,0	—	5,2	14,7
Zn	—	88 ± 4	—	10,7	—	2,9	14,3
Ga	—	19,5 ± 0,3	—	3,1	—	16,2	54,0
W	—	0,46 ± 0,18	—	31,0	—	8,2	1,7
Sb	—	4,1 ± 0,3	—	6,2	—	1,9	3,5
Hf	5,4 ± 0,6	5,3	12,3	—	3,5	2,3	20,0
Sc	12,4 ± 0,55	13,1 ± 2,2	4,8	13,5	7,7	10,2	150,0
Cr	14 ± 4	—	18,6	—	14,3	1,3	2,3
La	40 ± 2	39 ± 3	5,9	5,0	13,6	21,7	1,4
Ce	97 ± 14	64 ± 5	15,8	3,1	35,0	5,8	1,4
Nd	—	30	—	—	—	1,8	—
Sm	5,8 ± 0,3	5,6 ± 0,2	4,7	2,2	1,2	19,8	—
Eu	1,76 ± 0,16	1,67 ± 0,27	10,1	10,0	3,4	2,2	—
Tb	0,56 ± 0,18	0,56 ± 0,20	31,2	3,9	23,9	0,18	—
Ho	1,5	0,50 ± 0,12	—	2,3	60,0	10,5	—
Yb	1,74 ± 0,25	1,70 ± 0,57	16,5	20,9	2,3	5,8	—
Lu	0,28 ± 0,02	0,31 ± 0,13	9,9	26,6	1,4	11,7	—
U	—	2,0 ± 0,6	—	12,9	—	—	—
Th	6,5 ± 0,4	7,2 ± 2,1	7,5	24,1	1,5	—	—

Nota: Os resultados a partir do bário são dados em ppm.
— Não foi possível a determinação

recomendado". O erro relativo foi assim grande, embora a reprodutibilidade possa ser considerada razoável. O teste t_1 de hipótese de igualdade entre a média obtida e o valor considerado como verdadeiro, mostrou realmente haver diferença estatisticamente significativa entre o resultado determinado no presente trabalho para o cálcio e o apresentado por Flanagan⁽²²⁾.

No caso da análise destrutiva, o cálculo da concentração de cálcio não foi possível, tanto para a rocha AGV-1 como para o material de Jacupiranga, devido à distribuição do ^{47}Sc , descendente do ^{47}Ca por decaimento beta, em várias colunas, o que perturba o equilíbrio:



$$t_{1/2} = 4,7 \text{ dias}$$

$$t_{1/2} = 3,43 \text{ dias}$$

Isto impede que se calcule a quantidade de ^{47}Sc presente em cada coluna, por não se poder fazer as correções necessárias para o decaimento.

Já nas análises de sódio, obteve-se sempre resultados médios (3,26 e 3,52%) mais altos do que os publicados, embora o intervalo de confiança determinado possa incluir o valor tabelado de 3,16%. Os erros relativos foram maiores do que seria de esperar, considerando a alta atividade do radioisótopo ^{24}Na . A dispersão dos resultados em torno da média também foi acima da esperada. No caso da análise com separação química, esse fato poderia ser atribuído a variações na geometria da coluna de HAP, visto ser este material de difícil manuseio quando úmido.

A exatidão para o bário, cujos picos do radioisótopo correspondente, ^{131}Ba , não proporcionam estatística de contagem muito favorável, foi, na análise destrutiva, surpreendentemente boa, de cerca de 1%. Já a dispersão dos resultados em torno da média foi regular, tendo-se obtido padrão relativo de 11,2%. Com o método não-destrutivo, obteve-se uma média para o bário que pode ser considerada alta (1307 ppm), em comparação com o valor recomendado por Flanagan, de 1208 ppm. O teste t confirma que o resultado obtido não pode ser considerado igual ao tabelado. Já a reprodutibilidade dos resultados parece, à primeira vista, melhor, sendo o desvio padrão relativo igual à metade do desvio padrão para o caso da análise destrutiva.

O potássio só pode ser determinado após separação química, devido à interferência do sódio. Apesar de o pico de 1542 keV do ^{42}K não ser muito pronunciado obteve-se resultados excelentes quanto à exatidão, sendo o erro relativo inferior a 1%. A reprodutibilidade foi também satisfatória. Gordon⁽²⁷⁾, usando AANI, obteve o valor $2,2 \pm 0,1$ para as suas determinações de potássio na rocha AGV-1 enquanto o resultado obtido no presente trabalho foi de $2,39 \pm 0,25$, portanto mais próximo do dado publicado por Flanagan⁽²²⁾.

O teste F para as variâncias, apresentado na Tabela VII.5, mostrou que, estatisticamente dos dois métodos para as determinações dos elementos ferro, sódio e bário não podem ser consideradas como significativamente diferentes, embora, às vezes, à primeira vista, os desvios padrões pareçam divergentes um do outro.

VIII.1.2 – Elementos Traços

VIII.1.2.1 – Análise Não-Destrutiva ou Instrumental

No que diz respeito aos elementos traços, que vão do tântalo em diante na Tabela VIII.1, o

desempenho do método foi bastante variável. Os desvios padrões relativos estiveram entre 4,7 e 31,2%, sendo a maior parte deles menor ou próximo de 10%, que é considerado geralmente como um valor aceitável para a análise de traços⁽²⁹⁾. Naturalmente, espera-se que, para os elementos cujos radioisótopos apresentaram taxas de contagem muito baixas, sejam obtidos os valores menos favoráveis quanto à reprodutibilidade. Isto é verdade para os elementos itérbio, térbio, cério, crômio e háfnio. Já o tório, lutécio e cobalto apresentaram desvios menores do que os previstos. No caso de escândio, lantânio e samário, que dão origem a ^{46}Sc , ^{140}La e ^{153}Sm , que são os radioisótopos de atividade mais alta gerados pelos elementos traços determinados nessa análise não destrutiva, os desvios estiveram próximos de 5%, que é um valor bastante bom para uma análise multielementar de traços.

Também no que tange à exatidão, medida através dos erros relativos, obteve-se valores na maioria das vezes inferiores a 10%, sendo próximos de 1% no caso dos elementos samário, lutécio e tório. Para o samário, devido à estatística excelente de contagem isso não surpreende, mas não era esperado no caso do lutécio e do tório, para os quais os desvios padrões de contagem foram bastante altos.

VIII.1.2.2 – Análise com Separação Química

A primeira conclusão que se pode tirar ao observar a Tabela VII.3 ou a Tabela VIII.1 onde constam os resultados da análise da rocha AGV-1 com separação química, é de que o número de elementos determinados foi bem maior do que no método puramente instrumental ou sem separação química. Com efeito, no caso da análise não-destrutiva, determinou-se um total de 14 elementos traços, contra 21 na análise destrutiva.

Esses elementos adicionais são principalmente os que dão origem a radioisótopos de meias vidas próximas à do ^{24}Na ($t_{1/2} = 15,0$ h) que, no caso da análise não-destrutiva, mascara as atividades desses radioisótopos. Ficando praticamente todo o sódio retido na coluna de pentóxido de antimônio hidratado, nos casos em que se processou quimicamente as amostras, aparecem os radioisótopos ^{64}Cu , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{72}Ga , ^{187}W , ^{122}Sb e ^{42}K , o que não ocorreria no caso de uma análise instrumental, em que a interferência do sódio não pode ser eliminada. Além desses, foi possível também detectar o ^{86}Rb , que ficou retido também na coluna de HAP, coluna essa cuja atividade, após o decaimento do ^{24}Na , apresenta um nível de Compton extremamente baixo, o que permite o aparecimento dos picos bem pequenos, como o de 1076,6 keV do ^{86}Rb . Outro elemento que apareceu somente no caso da análise com separação química, foi o urânio, medido por intermédio do radioisótopo ^{239}Np , descendente do ^{239}U por decaimento beta. O ^{239}Np , como se pode verificar no esquema de separação química modificado que se desenvolveu (Figura 4.3), permanece na coluna de resina aniônica, na forma cloreto.

Para efeito de comparação, quanto a alguns elementos, podemos citar o trabalho de Brunfelt et al.⁽¹¹⁾ que determinou cobre, gálio e zinco na rocha AGV-1 por um método de separação radioquímica que incluía uma etapa de adsorção desses elementos em coluna de resina aniônica, numa solução de ácido clorídrico concentrado. Para o cobre, o autor obteve os resultados 48, 54 e 53 ppm; para o gálio 20, 21 e 22 ppm e para o zinco 84, 95 e 92 ppm. Os padrões usados pelo autor foram soluções de concentrações conhecidas dos elementos em questão. Comparando esses resultados com aqueles obtidos no presente trabalho para a rocha AGV-1, podemos tirar as seguintes conclusões:

- a) Para análise de cobre, houve a maior diferença entre os dois métodos (do presente trabalho e de Brunfelt et al.⁽¹¹⁾), sendo a média por nós obtida (80 ppm) mais alta do que a de Brunfelt (52 ppm). Por outro lado, essa média mais alta concordou bem melhor com o resultado publicado por Flanagan⁽²²⁾ para a concentração de cobre no AGV-1.
- b) Quanto às determinações de gálio, os valores de Brunfelt estiveram mais próximos dos publicados, embora a diferença entre as duas médias não tenha sido grande (cerca de 7%).

- c) As duas médias para a determinação de zinco estiveram bem próximas (88 e 90 ppm) embora ambas tenham sido mais altas que o resultado de 84 ppm que é o "valor recomendado", apresentado por Flanagan para o zinco. Os limites de confiança calculados para os resultados obtidos no presente trabalho mostram, no entanto, que esse valor recomendado pode estar incluído dentro do intervalo de confiança estabelecido. Embora Brunfelt tenha usado um detector de NaI(Tl), de eficiência maior que a de Ge(Li), a dispersão dos valores para a determinação do zinco, no caso de Brunfelt, também foi grande.

O cromo, em nosso caso, não pôde ser detectado no método destrutivo. Isto se deve provavelmente ao fato de a geometria de contagem do efluente ser menos favorável que a geometria correspondente do recipiente de plástico, especial para a análise por ativação, de dimensões bem reduzidas, usado para a contagem na análise não-destrutiva.

Na Tabela VII.4, apresenta-se o estudo da precisão e da exatidão do método com separação química, da forma como foi feito para a análise não-destrutiva.

No caso do cério, em que se obteve resultados bem melhores no método com separação química, isso se atribui à eliminação da interferência do pico de 142 keV, do ^{59}Fe , como já foi mencionado no Capítulo que trata das interferências. Quanto ao escândio, por outro lado, houve uma distribuição desse elemento em várias colunas, quando se realizou a separação química e o resultado final foi obtido tomando a soma das quantidades existentes em cada coluna, o que aumentou consideravelmente o erro.

Para alguns elementos, como Ta, W, Yb, Lu e Th na análise destrutiva e Cr, Tb e Yb no método instrumental, a reprodutibilidade foi excepcionalmente pouco satisfatória. Isso pode ser atribuído ao aparecimento de picos muito pequenos dos radioisótopos correspondentes, devido à baixa concentração desses elementos e, no caso do tório, também a distribuição em mais de uma coluna.

A análise das variâncias, apresentada na Tabela VII.5, acusa uma diferença, entre os dois métodos, estatisticamente significativa, para os elementos tântalo, escândio, lutécio, tório e cério. Os motivos para essas diferenças são os discutidos nos parágrafos precedentes.

Analisando os valores obtidos para os erros relativos pode-se concluir que a análise com separação química foi superior ao método puramente instrumental quanto à exatidão, para a maioria dos elementos. Mas, nesse particular, devem ser feitas algumas observações sobre os valores publicados por Flanagan⁽²⁾.

Os valores tabelados para os elementos ferro, cálcio, sódio, potássio, bário, rubídio, tântalo, térbio, tório e zinco são "valores recomendados" no trabalho de Flanagan o que significa que são valores muito bons, tanto para a rocha BCR-1, tomada como referência, como para a AGV-1, que foi analisada. Sendo assim, a concordância dos resultados obtidos para esses elementos com os valores tabelados por Flanagan significa que o método realmente foi válido nesses casos. No método destrutivo, os resultados por nós obtidos podem ser considerados excelentes (erro relativo menor que 1%), para o ferro, potássio, e bário; bons (erros relativos menores ou iguais a 10%) para o sódio, tório e zinco e não satisfatórios (erro relativo maior que 10%) para o tântalo, rubídio e térbio. Na análise não destrutiva, tivemos ótimos resultados para ferro, sódio e tório; bons para o bário e o tântalo e não muito bons para o térbio e cálcio.

Para os elementos cério, európio, lutécio e neodímio no trabalho de Flanagan, os valores de referência, que são as concentrações no BCR-1, são todos "valores recomendados" embora os valores que constam para o AGV-1 sejam apenas "valores médios". Com o método destrutivo, obteve-se resultados compatíveis com os publicados para o cério, európio e lutécio e apenas um resultado para o neodímio, sem que fosse possível calcular os limites de confiança. Além disso, esse valor obtido para o neodímio

foi inferior ao de Flanagan. Quanto ao método instrumental obteve-se um resultado muito alto para o cério, devido à interferência já citada do ^{59}Fe . Para o európio e lutécio, os valores encontrados foram bastante bons e o neodímio não pôde ser determinado.

Os valores tabelados por Flanagan⁽²²⁾ para os elementos crômio, cobre, háfnio, antimônio, samário, urânio e itérbio são do tipo "valores médios" quer para a rocha BCR-1, como para a AGV-1. Apenas para o lantânio a concentração no trabalho de Flanagan, é simplesmente uma "ordem de grandeza", para a rocha AGV-1.

Nesses casos em que os valores publicados são médias ou ordens de grandeza já se torna mais difícil de raciocinar quanto aos resultados obtidos, uma vez que não se sabe exatamente até que ponto é possível confiar nos valores de referência. Para o crômio, o resultado tabelado, comparativamente com o encontrado no presente trabalho, está dentro dos limites de confiança calculados, embora esses sejam um pouco amplos. No caso do cobre, o resultado obtido pelo método com separação química, concordou excelentemente com o resultado publicado. Para o háfnio, a concordância com os dados de Flanagan foi boa nos dois métodos. Já no caso do lantânio, as médias obtidas por nós foram um pouco mais altas que o valor publicado, o qual, por outro lado, é uma "ordem de grandeza" e não necessariamente a última palavra quanto à concentração de lantânio. A determinação de antimônio só pôde ser feita usando o esquema de separação radioquímica e o resultado obtido não foi discordante com os dados de Flanagan. Para o samário, o valor médio obtido foi mais próximo do tabelado por Flanagan, no caso da análise instrumental, embora os limites de confiança calculados por ambos os métodos incluam o valor publicado.

O teste t , da hipótese de igualdade entre μ e \bar{x} , mostrou uma certa superioridade do método com separação química, quanto à concordância entre a média obtida e o valor publicado na Tabela. Dentre os elementos para os quais é possível fazer comparação observa-se, pelas Tabelas VII.6 e VII.7, que, no método destrutivo, μ e \bar{x} , não puderam ser considerados iguais apenas para os elementos lantânio e samário. Para o lantânio, também no método instrumental ocorreu o mesmo fato, o que pode significar que o valor publicado para esse elemento, que é apenas uma "ordem de grandeza", não seja muito exato. No caso do samário, houve concordância entre o valor obtido pelo método instrumental e o publicado por Flanagan.

O teste estatístico de McFarren e Eckschlager^(35,19) para a rocha AGV-1, apresentado nas Tabelas VII.8 e VII.9, é um teste que permite classificar os métodos quanto ao erro total calculado, que inclui os erros de precisão e exatidão desses métodos. Tanto para o método instrumental quanto para o método destrutivo, observa-se que a grande maioria dos resultados obtidos foi classificada como "Excelente" ou "Aceitável", com um número maior de "Excelentes" para ambos os métodos. É difícil afirmar que um dos métodos foi superior ao outro, quanto ao erro total. Pode-se considerar que ambos foram equivalentes.

VIII.2 – Análise das Rochas Alcalinas de Jacupiranga

Discutiremos a seguir os resultados obtidos para a análise por ativação multielementar das rochas alcalinas da região de Jacupiranga. Como já foi salientado anteriormente, pode-se estudar somente a precisão dos métodos utilizados nessa análise. A exatidão pode ser apenas suposta boa ou má com base nos dados obtidos para a rocha AGV-1, para os mesmos elementos, desde que não se cometam erros acidentais.

VIII.2.1 – Rocha HJ 4A

VIII.2.1.1 – Elementos Maiores

A rocha HJ 4A contém uma percentagem razoável de ferro, cálcio e sódio e uma concentração

um pouco mais baixa de potássio. Essa rocha é caracterizada geologicamente como um ijolito, que é uma rocha de silicato. O teor de silício, no entanto, não foi determinado no presente trabalho, por ser esse elemento muito pouco favorável para análise por ativação.

O grande elemento interferente é o sódio, que, na percentagem de cerca de 3,5% origina uma atividade bastante alta, que mascara as atividades originadas pelos demais elementos. Na Tabela VIII.2 apresentam-se os valores obtidos para as análises da rocha Hj 4A pelos métodos destrutivo e instrumental, lado a lado, para facilitar a comparação.

Nas determinações de ferro, obteve-se por meio da análise com separação química uma média um pouco mais alta do que na análise instrumental, embora os resultados sejam próximos. Os desvios padrões relativos, como se pode observar nas Tabelas VII.11 e VII.13 ou na Tabela VIII.2, são da mesma ordem de grandeza e o teste F (Tabela VII.14) mostra que as variâncias podem ser consideradas iguais.

No caso do sódio, temos uma situação bastante semelhante, no que diz respeito à comparação dos resultados. Temos apenas desvios padrões relativos bem menores que para o ferro, de cerca de 3,5% em ambos os casos, o que já era esperado, em vista de ser a atividade do ^{24}Na bem maior que a do ^{59}Fe .

Quanto ao potássio, obteve-se pelo método instrumental, apenas um valor, que foi mais baixo do que a média das oito determinações realizadas com separação química em grupos.

VIII.2.1.2 – Elementos Traços

A simples observação das Tabelas VII.10 e VII.12 já evidencia a superioridade do método destrutivo quanto ao número de elementos traços determinados. Com efeito, foi possível determinar 20 elementos traços por esse método e apenas 13 usando o procedimento não-destrutivo ou instrumental.

Além disso, para alguns desses elementos determinados apenas instrumentalmente, obteve-se somente um ou dois resultados, como no caso do neodímio e do térbio. Para o itérbio e o lutécio, também se conseguiu um maior número de réplicas com a separação química.

Os dois principais responsáveis pela impossibilidade de se obter maior número de dados pelo método instrumental, para alguns elementos, são o sódio e escândio. O primeiro porque mascara as atividades do cobre, zinco, gálio e tungstênio, de meias vidas intermediárias e o segundo porque prejudica a determinação dos elementos que ocorrem em baixas concentrações nas rochas que dão origem a radioisótopos de meias-vidas mais longas, como é o caso das terras raras mencionadas.

Além do mais, na coluna de HAP, cuja atividade é muito baixa após o decaimento do sódio, pôde-se detectar o tântalo e o rubídio, o que mostra a vantagem do método com separação química para alguns casos.

A retenção do tântalo em HAP já foi bastante estudada e verificou-se que ela é completa⁽²³⁾ tanto em HCl 6 M quanto em HCl 12 M. Já no caso do rubídio, há indicação de retenção parcial (75%) em HCl 6 M e nenhuma retenção em HCl 12 M. No presente caso, o rubídio foi detectado apenas na coluna de HAP e em nenhum dos outros grupos. No entanto, não se pode afirmar com certeza qual a percentagem de retenção do rubídio, nem na amostra nem no padrão, devido à atividade muito baixa do ^{86}Rb . Assim sendo, a concentração de rubídio determinada pode estar afetada de erros. Para o tântalo, por outro lado, os limites de confiança determinados foram muito amplos, por se ter apenas duas determinações (o valor de t nesse caso é muito grande).

Quanto ao antimônio, parte desse elemento ficou retida na coluna de HAP por troca isotópica e é muito difícil fazer correções para essa percentagem, pois só é possível contá-la quando o ^{24}Na já

Tabela VIII.2

Comparação Entre os Resultados Obtidos pelos Dois Métodos
para Análise da Rocha Hj 4A

Elemento determinado	Limites Análise Instrumental	Limites Análise Destrutiva	D. Padrão Relativo Análise Instrumental	D. Padrão Relativo Análise Destrutiva
Fe	7,22 ± 0,42 %	7,50 ± 0,28 %	6,8	4,0
Ca	8,69 ± 0,60 %	—	6,6	—
Na	3,05 ± 0,19 %	3,86 ± 0,16 %	3,4	3,9
K	1,87 %	2,36 ± 0,14 %	—	7,3
Ta	—	0,81 ± 0,94	—	10,1
Rb	—	46 ± 6	—	8,0
Co	47 ± 4	47 ± 4	9,9	8,4
Cu	—	19,0 ± 1,7	—	9,9
Zn	—	51 ± 6	—	11,0
Ga	—	13,9 ± 0,7	—	5,7
W	—	0,80 ± 0,16	—	21,8
Sb	2,0 ± 5,9	1,9 ± 0,5	32,8	29,0
Hf	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,5	11,5	14,5
Sc	38,4 ± 1,4	36,9 ± 1,6	4,6	5,0
Cr	107 ± 24	185 ± 21	14,1	13,6
La	14,0 ± 1,3	14,8 ± 0,7	10,9	4,8
Ce	29,4 ± 1,9	35,1 ± 1,2	7,9	3,7
Nd	23	18 ± 6	—	24,9
Sm	3,86 ± 0,07	3,80 ± 0,21	2,0	6,7
Eu	1,16 ± 0,12	1,07 ± 0,03	12,3	3,1
Tb	0,20 ± 0,14	0,43 ± 0,20	77,3	29,4
Ho	—	0,27 ± 0,06	—	29,2
Yb	0,79 ± 0,21	0,72 ± 0,06	10,7	10,4
Lu	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,03	14,5	26,3

Nota: Os resultados a partir do tântalo são dados em ppm.

— Não foi possível a determinação.

decaiu e nesse momento a atividade do ^{122}Sb é muito baixa. Isso explica o desvio padrão relativo muito alto obtido para o antimônio, na análise destrutiva. Apesar disso, no entanto, a análise não-destrutiva não foi superior para esse elemento

No caso da determinação de cobre, zinco, gálio, tungstênio e cobalto, na coluna de resina aniônica Amberlite CG-400, houve algumas vezes escoamento do cobre para o efluente, efetuando-se então a soma das quantidades em cada grupo. Dentre os elementos traços desse grupo, os melhores resultados obtidos foram para o gálio.

A observação da Tabela VII.14, de comparação de variâncias, mostra que houve diferença na reprodutibilidade dos dois métodos somente para os elementos samário, lantânio e európio. Na verdade, para o samário isso não seria de se esperar, pois os resultados obtidos pelos dois métodos são muito semelhantes. Para o lantânio, houve realmente uma dispersão maior dos valores em torno da média no caso da análise instrumental, o mesmo ocorrendo com o európio.

Observando a Tabela VIII.2 pode-se constatar que houve, para a maioria dos elementos, uma concordância muito boa entre os resultados obtidos instrumentalmente e com separação química, notadamente nos casos do cobalto, háfnio, escândio, samário e lutécio. Para o térbio, por exemplo, já é um pouco mais difícil tirar conclusões a esse respeito, pois o intervalo de confiança calculado foi bastante amplo, principalmente para as análises não-destrutivas, em que se obteve duas determinações, sendo o valor de t conseqüentemente muito grande

A maior discordância encontrada foi nas análises de crômio pelos dois métodos, tendo-se chegado a médias bastante afastadas uma da outra. A causa maior de erros na determinação do crômio, no caso do presente trabalho, é que esse elemento aparece em concentração bem mais baixa no padrão BCR-1, dando origem a uma atividade muito pequena do radioisótopo ^{51}Cr nesse padrão. Com um padrão de crômio de atividade mais alta poder-se-ia obter excelentes resultados para esse elemento, visto que a análise por ativação é um dos métodos mais sensíveis de determinação de crômio.

VIII.2.2 – Rocha Hj 7

VIII.2.2.1 – Elementos Maiores e Menores

A rocha Hj 7 é também uma rocha de silicato, conhecida como piroxenito, contendo quantidades razoáveis de ferro e cálcio. Já as percentagens de sódio e potássio são bem menores do que no caso da rocha Hj 4A. Mesmo assim, a quantidade de sódio ainda é suficiente para dar origem a uma atividade interferente bastante grande de ^{24}Na .

Apresenta-se, na Tabela VIII.3, os valores encontrados para as análises com e sem separação química.

No caso do potássio, só se pôde fazer duas determinações, assim mesmo com separação química. A análise instrumental, no caso da rocha Hj 7, não possibilita a determinação desse elemento. A concentração de potássio foi apresentada em percentagem para efeito de comparação com as outras rochas analisadas, em que o potássio aparece como elemento maior. No caso da rocha Hj 7, no entanto, ele é um elemento traço, pois está a uma concentração de cerca de 55 ppm.

As análises de ferro e sódio foram bastante concordantes, por um e outro método, como se pode verificar na Tabela VIII.3.

A reprodutibilidade foi boa para as análises de ferro, cálcio, sódio e potássio, como mostram os desvios padrões relativos calculados. O teste de comparação de variâncias, não acusou diferenças de reprodutibilidade entre os métodos instrumental e destrutivo.

Tabela VIII.3

Comparação Entre os Resultados Obtidos pelos Dois Métodos
para Análise da Rocha Hj 7

Elemento determinado	Limites Análise Instrumental	Limites Análise Destrutiva	D. Padrão Relativo Análise Instrumental	D. Padrão Relativo Análise Destrutiva
Fe	11,32 ± 0,33 %	11,42 ± 0,45 %	4,0	4,7
Ca	10,32 ± 0,43 %	—	4,8	—
Na	0,233 ± 0,007 %	0,222 ± 0,007 %	2,9	4,0
K	—	0,0055 ± 0,0012 %	—	2,3
Ta	—	0,53 ± 0,18	—	37,1
Co	72 ± 4	69 ± 3	6,7	5,7
Cu	—	11,4 ± 0,7	—	7,5
Zn	—	53 ± 9	—	16,9
Ga	—	13,3 ± 0,7	—	6,7
Sb	1,58 ± 8,26	1,10 ± 0,20	58,2 %	22
Hf	4,1 ± 0,3	4,3 ± 0,3	8,2	5,8
Sc	78 ± 2	83 ± 5	2,2	6,6
Cr	511 ± 53	455 ± 74	8,3	19,3
La	7,9 ± 0,5	7,6 ± 0,2	6,2	3,9
Ce	7,5	20,3 ± 1,0	—	5,7
Nd	—	17,5 ± 1,1	—	6,2
Sm	3,07 ± 0,09	3,08 ± 0,05	3,3	2,0
Eu	1,09 ± 0,14	1,06 ± 0,08	15,4	9,1
Tb	—	0,30 ± 0,07	—	14,0
Ho	—	0,20 ± 0,06	—	26,4
Yb	0,38	0,44 ± 0,04	—	8,8
Lu	0,10 ± 0,04	0,080 ± 0,010	29,0	13,3

Nota: Os resultados a partir do tântalo são dados em ppm.

— Não foi possível a determinação.

VIII.2.2.2 – Elementos Traços

Como ocorreu com a rocha anterior, o que chama a atenção em primeiro lugar ao se observar as tabelas de resultados é o número bem maior de elementos traços determinados pelo método destrutivo.

Além dos elementos que são determináveis após a remoção do ^{24}Na , pôde-se analisar as seguintes terras raras: neodímio, térbio, hólmio, cério e ainda tântalo. A vantagem da análise com separação química nesse caso é a remoção das atividades correspondentes a elementos de meias vidas longas originadas por ferro, cobalto e escândio, notadamente a alta atividade do ^{46}Sc , cuja concentração é próxima de 80 ppm.

Quanto ao cério, na análise instrumental, o pico de 142 keV do ^{59}Fe interfere na determinação e obteve-se apenas um valor. Realizando-se a separação desses dois elementos chegou-se a ótimos resultados para o cério. A única determinação instrumental está bem abaixo da média das oito análises com separação química. Nos casos também da análise instrumental dos elementos antimônio e crômio, algumas determinações não puderam ser feitas, por não se detectar os picos de radioisótopos ^{122}Sb e ^{51}Cr , não na própria rocha Hj 7, mas no padrão BCR-1. Para o itérbio, também se conseguiu apenas uma determinação não-destrutivamente.

Para os elementos traços para os quais é possível fazer-se uma comparação, pode-se afirmar que os resultados das análises pelos dois métodos foram concordantes. As maiores discrepâncias ocorreram nos casos do cério e do antimônio. Para o cério, isso se deve à interferência do ferro, já mencionada, que ocorre na análise não-destrutiva. Quanto ao antimônio, os resultados da análise instrumental deixaram muito a desejar, devido à má estatística de contagem do pico do ^{122}Sb , tendo-se obtido apenas duas réplicas.

Os resultados para o samário particularmente foram excelentes, pelos dois métodos. Para cobalto, háfnio, escândio, lantânio e európio também se obteve boa concordância, dentro do que se espera de uma análise de traços.

O estudo comparativo das variâncias, como se pode constatar na Tabela VII.19, acusou diferenças na reprodutibilidade para os elementos lutécio, európio, antimônio e escândio. No caso do lutécio a variância foi maior no método não-destrutivo ou seja, houve maior dispersão dos resultados em torno da média. Com o antimônio, ocorreu o mesmo. Apesar do desvio padrão da análise com separação química ter sido grande (22%), devido ao comportamento irregular do antimônio quanto à distribuição nas colunas, a dispersão dos valores no método instrumental foi maior ainda (58%). Quanto ao escândio, o desvio padrão foi bem maior quando se analisou as rochas destrutivamente, devido ao aparecimento desse elemento em mais de uma coluna.

No que se refere aos desvios padrões relativos, para a maioria dos elementos pode-se considerar os resultados como satisfatórios, dentro do que se espera de uma análise de traços (desvios padrões relativos inferiores a 10%).

Os valores menos satisfatórios foram os obtidos para os elementos tântalo, zinco, crômio, térbio, hólmio, lutécio na análise destrutiva e európio, lutécio e antimônio na análise sem separação química ou instrumental. Em todos esses casos, a taxa de contagem baixa dos radioisótopos correspondentes foi em grande parte responsável pelos erros encontrados. Para os elementos térbio, hólmio e itérbio notadamente, a baixa atividade é consequência das concentrações diminutas, da ordem de frações de ppm, desses elementos na rocha Hj 7.

VIII.2.3 – Rocha HJ 130/1

VIII.2.3.1 – Elementos Maiores e Menores

A rocha HJ 130/1 é um carbonatito e contém uma percentagem apreciável de cálcio, como

mostram os resultados da Tabela VII.20. Já a concentração de ferro é bem mais baixa que no ijolito e no piroxenito analisados. O sódio, potássio e bário ocorrem como elementos menores.

Assim como foi feito para as demais rochas, construiu-se a Tabela VIII.4, com os resultados obtidos pelos dois métodos, lado a lado, para facilitar o acompanhamento do texto.

Os resultados obtidos para o ferro foram bons, para uma análise multielementar, notadamente quando se utilizou o método com separação química (desvio padrão relativo de 4,0%). Já para o sódio ocorreu o contrário, pois obteve-se um desvio padrão relativo um pouco menor para a análise não-destrutiva.

No caso do potássio, obteve-se apenas um valor não-destrutivamente, contra cinco determinações com separação química.

Para os elementos maiores e menores para os quais é possível fazer uma comparação, o estudo das variâncias mostrou ser a reprodutibilidade estatisticamente a mesma nos dois métodos de análise.

VIII.2.3.2 – Elementos Traços

No caso da análise da rocha Hj 130/1, determinou-se pelo método com separação radioquímica, 16 elementos (não se considerando o sódio e o potássio) e pelo procedimento puramente instrumental, 13 elementos. As diferenças estiveram nos elementos tântalo, cobre, zinco e hólmio, que só puderam ser detectados após a separação química e no tório, que só pôde ser analisado não-destrutivamente.

Do grupo que fica retido na coluna de resina aniônica, não aparecem no espectro o gálio e o tungstênio, anteriormente determinados nas rochas Hj 7, Hj 4A e AGV-1. A partir das determinações realizadas nas outras rochas, pôde-se apenas concluir que a concentração de gálio deve estar abaixo de aproximadamente 13 ppm e a de tungstênio deve ser inferior a 0,5 ppm, na Hj 130/1.

Entre as terras raras analisadas, somente o hólmio não pôde ser determinado nenhuma vez, pelo método puramente instrumental. Isso se deve principalmente ao fato de a primeira contagem da análise não-destrutiva ser realizada após um tempo de resfriamento de cerca de uma semana, para diminuir a interferência do ^{24}Na . Com esse decaimento, a maior parte do pico do ^{66}Ho , de 80 keV, desaparece e não é mais detectado. Deve-se levar em conta ainda que a região de baixas energias apresenta um grande acúmulo de linhas, originadas pelas diversas terras raras e isso dificulta ainda mais a determinação do hólmio. Quanto à análise com separação química, apesar de as terras raras permanecerem no mesmo grupo, a primeira contagem desse grupo é feita com um tempo de resfriamento bem menor.

Para a maioria dos elementos, houve uma concordância razoável entre os resultados obtidos pelo método destrutivo e pelo método instrumental. As maiores discrepâncias encontradas foram nas determinações de cério, antimônio, neodímio e térbio, por motivos já expostos quando da discussão dos resultados das outras rochas. No caso do neodímio tem-se apenas uma determinação instrumental, tendo sido o resultado bem mais baixo do que a média das seis determinações radioquímicas. Para este elemento, o problema principal na determinação instrumental foi a baixa atividade do pico de 91 keV do ^{147}Nd na rocha padrão, BCR-1, em que o neodímio ocorre em concentração mais baixa (29 ppm) do que na rocha Hj 130/1 (média de 156 ppm na determinação com separação química).

Com o método destrutivo, obteve-se quase sempre desvios padrões relativos abaixo de 10%. Os piores valores encontrados foram para os elementos tântalo, cobre, antimônio, escândio, itérbio e lutécio devido ou a taxas de contagem baixas ou a distribuição dos elementos (antimônio e escândio) em mais de uma coluna. Quanto à análise instrumental, também se obteve a maior parte dos desvios abaixo de 10%. Os valores pouco satisfatórios para a reprodutibilidade foram os encontrados para os elementos antimônio, térbio e tório devido notadamente à má estatística de contagem.

Tabela VIII.4

Comparação Entre os Resultados Obtidos pelos Dois Métodos
para Análise da Rocha HJ 130/1

Elemento determinado	Limites Análise Instrumental	Limites Análise Destrutiva	D. Padrão Relativo Análise Instrumental	D. Padrão Relativo Análise Destrutiva
Fe	2,22 ± 0,15 %	2,11 ± 0,09 %	7,9	4,0
Ca	25,7 ± 1,6 %	—	4,0	—
Na	0,0233 ± 0,0011 %	0,0230 ± 0,0023 %	3,9	6,4
K	0,098 %	0,085 ± 0,009 %	—	8,4
Ba	963 ± 214	961 ± 62	14,0	6,9
Ta	—	1,4 ± 0,8	—	22,5
Co	15 ± 1	16,2 ± 0,6	8,2	4,3
Cu	—	9,2 ± 2,8	—	29,1
Zn	—	16,2 ± 0,8	—	1,9
Sb	3,9 ± 2,5	1,6 ± 0,5	39,9	31,4
Sc	14,1 ± 0,8	14,8 ± 1,5	6,4	11,6
Cr	11,0 ± 3,9	—	14,2	—
La	134 ± 8	137 ± 7	7,5	5,1
Ce	370 ± 18	268 ± 7	5,8	2,4
Nd	93	156 ± 14	—	8,8
Sm	21,8 ± 1,4	22,9 ± 0,9	7,4	3,9
Eu	5,8 ± 0,4	5,2 ± 0,5	8,7	8,6
Tb	1,0 ± 0,3	1,8 ± 0,2	27,7	9,7
Ho	—	1,3 ± 0,1	—	8,2
Yb	1,70 ± 0,17	2,20 ± 0,22	12,0	11,0
Lu	0,24 ± 0,02	0,27 ± 0,04	11,7	12,4
Th	0,87 ± 0,42	—	19,6	—

Nota: Os resultados a partir do bário são dados em ppm.

— Não foi possível a determinação.

O estudo comparativo de variâncias acusou diferença de reprodutibilidade apenas entre as determinações de cério e antimônio pelos dois métodos, como seria de esperar. Deve-se observar ainda, quanto às análises com separação química, que os resultados das determinações de cobre apresentaram, inexplicavelmente, diferenças entre si muito maiores que no caso das outras três rochas, como se pode observar na Tabela VII.22. Tal fato pode ser talvez atribuído a uma distribuição não homogênea desse elemento na rocha Hj 130/1.

VIII.3 – Conclusões Gerais

Após essa análise comparativa detalhada entre os métodos destrutivo e instrumental de análise por ativação de rochas, é conveniente fazer algumas considerações gerais a respeito, para que se tenha uma visão de conjunto dos problemas abordados. Essas considerações serão divididas em vários itens.

VIII.3.1 – Desempenho da Análise por Ativação Quanto à Determinação de Traços em Amostras de Rochas

Os resultados que constam das tabelas apresentadas mostram que a análise por ativação com nêutrons térmicos, seguida ou não de separação radioquímica em grupos, é capaz de fornecer, em uma só amostra, dados de concentração para um número bastante grande de elementos (em torno de vinte), em uma só irradiação. Esses dados apresentam precisão e exatidão satisfatórias, no que se refere à análise de traços e é possível, por meio deles, diferenciar suficientemente as rochas quanto ao seu conteúdo de traços, que é o que interessa para estudos geoquímicos comparativos.

Para efeito de comparação com outro método, podemos citar o trabalho de Van Wambeke et al.⁽⁵⁷⁾ de análise de rochas alcalinas e carbonatitos do maciço de Kaiserstuhl, por fluorescência de raios-X. Quanto à importância desse tipo de trabalho, Van Wambeke salienta que as rochas alcalinas e os carbonatitos em particular, ocupam um lugar cada vez mais destacado na indústria da mineração, pelo fato de apresentarem concentrações exploráveis de nióbio, terras raras, ferro, manganês, titânio, zircônio, fósforo, cobre e tório. Essas rochas e seus produtos de diferenciação constituem as fontes principais de dois metais paranucleares, o zircônio e o nióbio e pode-se imaginar que, no futuro, elas venham a se tornar igualmente fontes apreciáveis de urânio e de tório. Além do mais, os dados referentes à geoquímica e metalogenia dos carbonatitos são ainda bastante restritos, o que justifica um trabalho a respeito. O método de fluorescência de raios X utilizado por Van Wambeke⁽⁵⁷⁾ permitiu determinar cerca de 30 elementos, na faixa de percentagem ou ppm. A análise por ativação também chega facilmente a esse número, se contarmos os elementos que podem ser determinados por irradiação curta e que não foram incluídos no presente trabalho. Dentre os elementos analisados por fluorescência, o níquel, nióbio, estrôncio, zircônio, prata, chumbo, estanho, érbio, gadolínio, promécio e frânio não puderam ser detectados por análise por ativação, ou por estarem em concentrações muito baixas, ou por serem pouco favoráveis para a análise por ativação (chumbo e estanho por exemplo).

Como observou Meinke⁽³⁶⁾ para a maioria das amostras reais há um "cut off" ou limite de credibilidade para a análise por ativação puramente instrumental, que ele chama de "espectrometria de ativação", entre 1 e 0,1 ppm. Esse fato pode ser confirmado ao observar-se os resultados apresentados nas tabelas do Capítulo VII. Pode-se afirmar também que esse limite não é sensivelmente ampliado ao realizar-se separações radioquímicas em um pequeno número de grupos. Para poder-se analisar os elementos cujas concentrações estão na faixa de partes por bilhão é necessário realizar-se separações mais detalhadas para os elementos individuais, ou para grupos com poucos elementos e, preferivelmente, efetuar-se as contagens de atividade em detectores de maior eficiência, como o de NaI(Tl). Naturalmente, ganhando-se em sensibilidade, perder-se-á em tempo de análise e mão de obra.

VIII.3.2 – Comparação Geral Entre os Métodos Destrutivo e Instrumental

De um modo geral, pode-se dizer que houve uma boa concordância entre as médias dos resultados obtidos pelos dois métodos.

As exceções mais notáveis foram os elementos cério e antimônio, para os quais houve quase sempre divergência quanto às médias. No caso do cério, isto se deve à interferência do ferro no método instrumental e no do antimônio ao comportamento químico pouco regular desse elemento durante o processo destrutivo. Algumas vezes, houve discrepâncias também para outros elementos, como neodímio, térbio e crômio, em decorrência de uma estatística de contagem pouco satisfatória.

Quanto à reprodutibilidade, houve de modo geral uma leve superioridade do método com separação química, no que se refere aos desvios padrões relativos calculados. No entanto, o teste F para a comparação de variâncias permitiu considerá-las como estatisticamente divergentes apenas em alguns poucos casos, como dos elementos antimônio e cério e uma vez ou outra Ta, Sc, Th, Lu, La. Para o escândio e o tório, podemos explicar esse fato pela necessidade de somar as quantidades desses elementos que se encontravam presentes em mais de um grupo na separação química, o que aumenta consideravelmente o erro. Para os restantes, essa diferença é devida provavelmente a erros de contagem.

Em suma, não se pode afirmar que tenha havido uma nítida vantagem de um método em relação ao outro quanto à reprodutibilidade dos resultados.

No que diz respeito à exatidão, torna-se mais difícil formular um raciocínio a respeito do desempenho dos dois métodos para todos os elementos determinados, visto não se dispor sempre de valores do tipo "recomendado", para a rocha padrão AGV-1. Em relação aos elementos para os quais se tinha esses valores, constatou-se uma pequena vantagem do método com separação química, quanto à concordância da média dos resultados obtidos (\bar{x}), com o valor tabelado (μ). No entanto, não se considerou esses dados como suficientes para caracterizar a superioridade do processo radioquímico em relação ao instrumental, quanto à exatidão.

Os erros totais, calculados para as análises da rocha AGV-1 (teste estatístico de McFarren e Eckschlager^(35,19)), acusaram uma leve vantagem para o método instrumental, considerando-se apenas os elementos para os quais é possível fazer comparações. Mas, no cômputo geral, levando em conta todos os elementos determinados, pode-se dizer que os métodos se equivalem, quanto à classificação em "Excelente", "Aceitável" e "Inaceitável" para a determinação de cada elemento.

Quanto às principais causas desses erros, devemos citar primeiramente as que são comuns aos dois métodos, como: erros devidos ao gradiente de fluxo de nêutrons dentro do tubo de irradiação, devidos à depressão de fluxo causada pelos elementos contidos na própria amostra, à geometria de contagem, à falta de homogeneidade das amostras, à estatística de contagem pouco satisfatória. No caso do método com separação química, podem ainda ocorrer erros devidos ao manuseio das amostras durante o processamento, como perdas de material por transferências entre frascos e adsorção de elementos às paredes dos recipientes de contagem, principalmente no caso da contagem do efluente, que contém um pouco de TBP. Por esse motivo, o método de análise destrutivo é mais sensível ao desempenho do operador do que o método instrumental.

Uma vantagem nítida do método destrutivo é o aumento do número de elementos determináveis, devido à eliminação de altas atividades interferentes como as de ^{24}Na e de ^{46}Sc . Além disso, a separação em grupos, mesmo quando não implica em eliminação de atividades muito intensas, diminui a contagem de fundo de cada grupo, de modo que alguns picos muito baixos, como por exemplo o do ^{86}Rb , podem ser detectados. No caso da análise instrumental, lança-se mão muitas vezes de tempos extremamente longos de contagem para conseguir detectar os picos menores, mas, no presente trabalho, julgou-se mais conveniente limitar os tempos de contagem a valores de maior sentido prático.

Por outro lado, a análise não destrutiva é de execução mais simples e limpa e implica em menores gastos, principalmente no que diz respeito a reagentes. É por isso conveniente que se torne os processos de separação química os mais rápidos e simples possível. No presente trabalho, obteve-se uma

simplificação considerável do método original desenvolvido por Morrison⁽⁴²⁾, economizando-se tempo de execução e mão de obra.

Um fato que se deve observar também e que, na análise com separação química, ao mesmo tempo que se elimina algumas atividades, diminui-se a contagem total dos picos, devido a alterações na geometria de contagem, decorrentes da necessidade de levar ao detector resinas e líquidos efluentes, com um volume bem maior do que um simples pó de rocha.

Por exemplo, nas contagens das amostras nas análises não-destrutivas, dentro de recipientes de plástico de alta pureza, tinha-se um volume de 0,22 cm³ para o frasco de menores dimensões, enquanto que no caso da contagem da resina Amberlite tinha-se um valor próximo de 10 cm³ para esse volume. Um tal aumento de volume implica num decréscimo de eficiência considerável do aparelho de contagem. Eis portanto uma limitação experimental do método de análise com separação química, que não pode ser superada, pois é impossível, no caso das resinas, diminuir o volume a ponto de torná-lo da mesma ordem de grandeza do volume ocupado pela massa da rocha em pó, pesada para a análise.

VIII.3.3 – Qualidade dos Resultados Obtidos Usando Rochas como Padrões, no Lugar de Padrões Sintéticos

Na Tabela VIII.5, apresentam-se lado a lado os resultados obtidos por Gordon⁽²⁷⁾, por análise por ativação puramente instrumental, e os obtidos no presente trabalho, por meio de análise por ativação da rocha AGV-1. Constam ainda do quadro os valores coletados por Flanagan⁽²²⁾ para as concentrações dos elementos contidos nessa rocha.

O objetivo dessa comparação é o de avaliar o desempenho do método que usa outra rocha como padrão (caso do presente trabalho) com o que lança mão de padrões sintéticos (trabalho de Gordon). No capítulo II, foram apresentados os prós e contras desses dois tipos de padrões, comumente usados na análise por ativação de rochas e julgou-se interessante no final do trabalho apresentar uma pequena discussão, quanto aos resultados obtidos usando ambos os tipos.

Pode-se concluir, observando a Tabela VIII.5, que há concordância entre a maioria dos resultados, se considerarmos os intervalos de confiança estabelecidos por Gordon e pelo presente trabalho, para cada elemento. As maiores discrepâncias encontradas foram para os elementos lantânio, cério, térbio e crômio. Quanto ao cério, já foi várias vezes apontado o problema da interferência do ferro na análise instrumental, que introduz erros consideráveis na determinação do cério. No caso do lantânio, o valor tomado como referência no presente trabalho, que é a concentração do lantânio na rocha BCR-1, é do tipo "valor médio", enquanto o resultado para a rocha AGV-1 é do tipo "ordem de grandeza". No entanto, a média obtida por Gordon⁽²⁷⁾ usando padrões sintéticos está mais próxima do resultado de Flanagan do que as duas médias calculadas pelo presente trabalho. Para as determinações do térbio, usou-se geralmente o pico de 197 keV, enquanto Gordon lançou mão dos de energia de 299 e 963 + 966 keV e talvez por isso tenha obtido melhores resultados. No que diz respeito ao crômio, provavelmente a estatística de contagem pouco favorável do pico de 320 keV usado foi responsável pelas discrepâncias encontradas. Note-se, por outro lado, que o valor determinado no presente trabalho está bem mais próximo do resultado de Flanagan⁽²²⁾.

Aliás, pode-se observar, examinando a Tabela VIII.5, que, para a maioria dos elementos que nela se encontram, as médias dos resultados por nós obtidos pelo método instrumental ou pelo destrutivo, se aproximaram mais dos valores publicados por Flanagan⁽²²⁾ do que as médias apresentadas por Gordon⁽²⁷⁾. Apenas nos casos dos elementos sódio, lantânio, térbio e cobalto ocorreu o contrário.

Em resumo, pode-se concluir, dessa discussão, que o uso de rochas do USGS como padrão, empregando-se os valores coletados por Flanagan, é capaz de levar à obtenção de bons resultados, comparáveis aos que se pode alcançar empregando padrões sintéticos, dos quais se conhece as concentrações elementares exatas.

Tabela VIII.5

Quadro Comparativo dos Resultados Obtidos por Gordon⁽²⁷⁾, pelo Presente Trabalho e os Coletados por Flanagan⁽²²⁾, Para a Análise da Rocha AGV-1

Elemento determinado	Gordon	Análise Instrumental	Análise Destrutiva	Flanagan
Fe	4,3 ± 0,2	4,81 ± 0,20	4,82 ± 0,41	4,74
Na	3,1 ± 0,15	3,26 ± 0,31	3,52 ± 0,44	3,16
K	2,2 ± 0,4	—	2,39 ± 0,25	2,40
Ba	1180 ± 100	1307 ± 66	1193 ± 213	1208
Ta	1,0 ± 0,2	0,99 ± 0,08	—	0,9
Co	14,7 ± 0,5	16,6 ± 1,1	15,2 ± 2,9	14,1
Sb	5,2 ± 1,0	—	4,1 ± 0,3	4,5
Hf	5,4 ± 0,2	5,4 ± 0,6	—	5,2
Sc	11,7 ± 0,4	12,4 ± 0,5	13,1 ± 2,2	13,4
Cr	8,6 ± 1,5	14 ± 4	—	12,2
La	33 ± 3	40 ± 2	39 ± 3	35
Ce	57 ± 3	97 ± 14	64 ± 5	63
Sm	5,4 ± 0,5	5,8 ± 0,3	5,6 ± 0,2	5,9
Eu	1,55 ± 0,061	1,76 ± 0,16	1,67 ± 0,27	1,7
Tb	0,77 ± 0,04	0,56 ± 0,18	0,56 ± 0,20	0,70
Yb	1,8 ± 0,3	1,74 ± 0,25	1,70 ± 0,57	1,7
Lu	0,37 ± 0,06	0,28 ± 0,02	0,31 ± 0,13	0,28
Th	7,0 ± 0,5	6,5 ± 0,4	7,2 ± 2,1	6,41

APÊNDICE I

Dados Nucleares dos Radioisótopos de Interesse para o Presente Trabalho

Radioisótopo	Meia-Vida	% do isótopo alvo	σ do isótopo alvo (Barns)	Energia dos Fótons (kev)
11-Na-24	15 h	100	0,53	1368,4; 2753,6
19-K-42	12,52 h	6,88	1,2	1524,7; 312,9
20-Ca-47	4,7 d	0,0033	0,25	160,0; 1296,9; 489,5
21-Sc-46	83,9 d	100	23	889,4; 1120,3
21-Sc-47	3,43 d	0,0033	0,25	160,0
24-Cr-51	27,8 d	4,31	15,9	320,0
25-Mn-54	291 d	5,82	0,053	834,8
26-Fe-59	45,1 d	0,33	1,2	192,5; 1098,6; 1291,5
27-Co-60	5,24 a	100	37	1173,1; 1332,4
29-Cu-64	12,8 h	69,09	4,51	511,0 [*] ; 1345,5
30-Zn-65	245 d	48,89	0,47	1115,4
30-Zn-69m	13,8 h	18,57	0,095	438,7
31-Ga-72	14,3 h	39,6	5	601,1; 630,1; 810,5; 834,1
37-Rb-86	18,66 d	72,15	0,761	1076,6
38-Sr-85	64 d	0,56	1,05	514,0
51-Sb-122	2,75 d	57,25	6,55	564,0; 692,5
51-Sb-124	60,9 d	42,75	2,546	602,6; 645,7; 722,8
56-Ba-131	11,5 d	0,101	13,62	124,2; 133,7; 216,1; 496,3
57-La-140	40,22 h	99,911	9,55	328,6; 486,8; 815,5; 1595,4
58-Ce-141	32,5 d	88,48	0,54	145,4
60-Nd-147	11,5 d	17,22	1,3	91,4; 319,4; 531,4

continua . . .

Continuação do Apêndice I

Radioisótopo	Meia-Vida	% do isótopo alvo	σ do isótopo alvo (Barns)	Energia dos Fótons (kev)
62-Sm-153	47,1 h	26,72	210	103,2
63-Eu-152	12,2 a	47,82	8804	121,8; 244,6; 344,2; 1407,5
65-Tb-160	73 d	100	22	87,0; 197,2; 215,8; 298,6
67-Ho-166	26,9 h	100	66,5	80,6; 1378,1
70-Yb-169	30,6 d	0,135	5500	63,5; 110,0; 130,7; 177,0; 197,8
70-Yb-175	4,21 d	31,84	55	113,5; 282,6; 396,1
71-Lu-177	6,75 d	2,59	4000	118,0; 208,4
72-Hf-181	44,6 d	35,24	12,6	133,1; 482,2
73-Ta-182	115,1 d	99,9877	21	67,7; 100,3; 222,3; 1121,2
74-W-187	24,0 h	28,41	38	479,3; 618,1; 685,7
91-Pa-233	27,0 d	100	7,4	299,9; 311,8
93-Np-239	2,35 d	99,2739	2,73	106,1; 228,2; 277,5

* Pico de aniquilação

Obs.: Os dados de percentagens e secções de choque nucleares foram obtidos da Tabela de Nuclídeos de Selmann-Eggebert, W., Pfennig, G. e Münzel, H., Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968.

Os valores das meias-vidas e das energias dos fótons foram obtidas da publicação de Adams e Dam⁽²⁾.

APÊNDICE II

Valores Publicados por Flanagan⁽²²⁾ para a Análise das
Rochas Padrões do U.S.G.S., AGV-1 e BCR-1

Elemento	AGV-1	BCR-1
Fe	7,74 % (1)	9,41 % (1)
Ca	3,50 % (2)	4,94 % (1)
Na	3,16 % (1)	2,43 % (1)
K	2,40 % (1)	1,41 % (1)
Ba	1208 (1)	675 (1)
Ta	0,9 (1)	0,91 (1)
Rb	67 (1)	46,6 (1)
Co	14,1 (2)	38 (3)
Cu	59,7 (2)	18,4 (2)
Zn	84 (1)	120 (1)
Ga	20,5 (1)	20 (3)
W	0,55 (3)	0,40 (3)
Sb	4,5 (2)	0,69 (2)
Hf	5,2 (2)	4,7 (2)
Sc	13,4 (2)	33 (3)
Cr	12,2 (2)	17,6 (2)
La	35 (3)	26 (2)
Ce	63 (2)	53,9 (1)
Nd	39 (2)	29 (1)
Sm	5,9 (2)	6,6 (2)
Eu	1,7 (2)	1,94 (1)
Tb	0,70 (1)	1,0 (1)
Ho	0,6 (3)	1,2 (3)
Yb	1,7 (2)	3,36 (2)
Lu	0,28 (2)	0,55 (1)
U	1,83 (2)	1,74 (2)
Th	8,41 (1)	6,0 (1)

- (1) Valores recomendados
(2) Médias
(3) Ordens de grandeza

ABSTRACT

A comparative study between non-destructive thermal neutron activation analysis and activation analysis with radiochemical group separation is made. Both methods are applied to the determination of trace elements minor and major elements in rocks.

The treatment of the rocks, with special reference to the problems related to grinding and contamination by foreign elements is described. The choice of standards for multielement trace activation analysis is discussed.

Two types of computer programs for the evaluation of data obtained through Ge-Li detector counting are used.

All the phases of the destructive and non destructive analysis are described. In the destructive analysis, an adaptation of the group separation scheme developed by Morrison et al for the activation analysis of geological samples is made. The changes introduced make the radiochemical separation simpler and more rapid.

Both destructive and non destructive methods are tested by means of the analysis of the United States Geological Survey standard rock AGV-1, which has been analysed by many authors. The same procedure is then applied to some alkaline rocks taken from the apatite mine of Jacupiranga, in the State of São Paulo, Brazil. The knowledge of the trace element concentration in these rocks is important for geochemical studies.

A detailed study of the possible interferences encountered in the neutron activation analysis of these rocks is made, considering the interferences due to major activities, and to the proximity of the several gamma ray energies of the radioisotopes produced.

Finally, the comparative study between the two methods is presented, using statistical tests for the quantitative evaluation of results.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, IEA, 1972. (Apostila da Disciplina QFL-754).
2. ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. *J. radioanalyt. Chem.*, 3:99-125, 1969.
3. ALBERT, P. & GAITTET, J. Analyse systématique des impuretés de l'aluminium et du fer de zone fondue par irradiation à la pile atomique. *C. r. heod. Séanc. Acad. Sci.*, 247:1861-3, 1958.
4. ATALLA, L. T. *Análise por ativação de aerossóis: comparação dos resultados por dois programas de computação*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, set. 1976. (IEA-435).
5. _____. *Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, 1973. Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP.
6. _____. Comunicação pessoal.
7. _____. Comunicação pessoal.
8. BALLAUX, C.; DAMS, R.; HOSTE, J. Neutron activation analysis of high purity selenium. *Analytica chim. Acta*, 47:397-405, 1969.
9. BROWN, H. & GOLDBERG, E. D. The neutron pile as a tool in quantitative analysis - The gallium and palladium content in iron meteorites. *Science, (N.Y.)*, 109:347-53, 1949.
10. _____ & GOLDBERG, E. D. A new determination of the relative abundance of rhenium in nature. *Phys. Rev.*, 76:1260-1, 1949.

11. BRUNFELT, A. O.; JOHANSEN, O.; STEINNES, E. Determination of copper, gallium and zinc in standard rocks by neutron activation. *Analytica chim. Acta*, 37:172-8, 1967.
12. _____ & ROELANDTS, I. Determination of Rb, Cs, Ba and eight rare earth elements in ultramafic rocks by neutron activation analysis. *Analyst, (Lond.)*, 99:277-E4, 1974.
13. BUENAFAMA, H. D. Neutron activation analysis of soils. *J. radioanalyt. Chem.*, 18:111-8, 1973.
14. CARDOSO, A. & LIMA, F. W. Determination of manganese in ores by activation analysis using a Californium-252 neutron source. [Aceito para publicação em *J. radioanalyt. Chem.*, Budapest].
15. COBB, J. C. Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting. *Analyt. Chem.*, 39:127-31, 1967.
16. _____. A trace-element study of iron meteorites. *J. geophys. Res.*, 72:1329-41, 1967.
17. COVELL, D. F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. *Analyt. Chem.*, 31:1785-90, 1959.
18. DE SOETE, O.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. New York, Wiley Interscience, 1972. (Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications, v 34).
19. ECKSCHLAGER, K. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 44:878-9, 1972.
20. FILBY, R. H. & HALLER, W. A. Activation analysis of geochemical materials using Ge(Li) detectors. In: PROCEEDINGS 1968 international conference on modern trends in activation analysis, Gaithersburg, Maryland, 7-11 Oct. 1968. Washington, D. C., National Bureau of Standards, 1969 v 1, p.339-46 (NBS special publication, 312).
21. FLANAGAN, F. J. U. S. Geological survey standards, 2. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. *Geochim. cosmochim. Acta*, 33:81-120, 1969.
22. _____. 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. cosmochim. Acta*, 37:1189-200, 1973.
23. GIRARDI, F. & SABBIONI, E. Selective removal of radiosodium from neutron-activated materials by retention on hydrated antimony pentoxide. *J. radioanalyt. Chem.*, 1:169-78, 1968.
24. _____; MERLINI, M.; PAULY, J.; PIETRA, R. Progress towards automated radiochemical separations. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radiochemical methods of analysis: proceedings... at Salzburg, 19-23 October 1964*. Vienna, 1965. v.2, p.3-14.
25. GOLDBERG, E. D. & BROWN, H. Radiometric determination of gold and rhenium. *Analyt. Chem.*, 22:308-11, 1950.
26. GOLES, G. G.; OSAWA, M.; RANDLE, K.; BEYER, R. L.; JEROME, D. Y. Instrumental neutron activation analysis of lunar specimens. *Science (N. Y.)*, 167:497-8, 1970.
27. GORDON, G. Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution gamma-ray detectors. *Geochim. cosmochim. Acta*, 32:369-96, 1968.
28. GUIDE for use of terms in reporting data analytical chem. *Analyt. Chem.*, 47:362R, 1975.

29. GUZZI, G.; PIETRA, R.; SABBIONI, E. *Determination of 25 elements in biological standard, reference materials by neutron activation analysis*. Luxemburg, Commission of the European Communities, Dec. 1971. (EUR-5232e).
30. HIGUSHI, H.; TOMURA, K.; HAMAGUCHE, H. Determination of rare earth elements in rock samples by neutron activation analysis. *J. radioanalyt. Chem.*, 5:207-22, 1970
31. JOHANSEN, O. & STEINNES, E. Precision analysis of manganese in rocks by neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, 40:201-5, 1968.
32. KEAYS, R. R.; GANAPATHY, R.; LAUL, J. C.; KRAHENBÜL, U.; MORGAN, J. W. The simultaneous determination of twenty trace elements in terrestrial, lunar and meteoritic material by radiochemical neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, 72:1-29, 1974.
33. KUNČÍR, J.; BENADA, J.; RANDA, Z.; VOBECKY, M. Multielement standards for routine instrumental activation analysis of trace elements in rocks and Sectiles. *J. radioanalyt. Chem.*, 5:369-78, 1970.
34. LIMA, F. W. & ATALLA, L. T. A program in BASIC language for analysis of gamma spectra, using on-line mini computers. *J. radioanalyt. Chem.*, 20:769-77, 1974
35. McFARREN, E. F.; LISHKA, R. H.; FARKER, J. H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 42:358-65, 1970.
36. MEINKE, W. W. The ultimate contribution of nuclear activation to analysis. *J. radioanalyt. Chem.*, 15:419-33, 1973.
37. MOISEEV, V.; KUZNETSOV, R. A.; KALININ, A. I. The radioactivation analysis of silicon compounds with the successive use of ion exchange chromatography. In: PROCEEDINGS 1965 international conference – modern trends in activation analysis, College Station, Texas, U.S.A., April 19-22, 1965. College Station, Texas A & M University, [s.d.] p.164-8.
38. MORRISON, G. H. Application of activation analysis to the earth sciences. *J. radioanalyt. Chem.*, 18:9-20, 1973.
39. _____. Evaluation of lunar elemental analysis. *Analyt. Chem.*, 43:22A-31A, 1971.
40. MORRISON, G. H. & COSGROVE, F. J. Activation analysis of trace impurities in silicon using scintillation spectrometry. *Analyt. Chem.*, 27:310-3, 1955.
41. _____. GERARD, J. T.; KASHUBA, A. T.; GANGADHARAM, E. V.; ROTHENBERG, A. M.; POTTER, N. M.; MILLER, G. B. Multielement analysis of lunar soils and rocks. *Science (N.Y.)*, 167:505-7, 1970.
42. _____. GERARD, J. T.; TRAVESI, A.; CURRIE, R. L.; PETERSON, S. F.; POTTER, N. M. Multielement neutron activation analysis of rock using chemical group separations and high resolution gamma spectrometry. *Analyt. Chem.*, 41:1635-7, 1969.
43. NADKARNY, R. A. Feasibility study for rare earths determination in rocks by instrumental neutron activation analysis. *Radiochem. radioanalyt. Lett.*, 25(3):159-72, 1976.
44. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1963.
45. PEARSON, G. J. & BEWERS, J. M. *A compilation of gamma-ray interferences in thermal neutron activation analysis*. Dartmouth, N.S., Atlantic Oceanographic Laboratory, Bedford Institute, Sep. 1971.

46. PEPPARD, D. F.; FARIS, J. P.; GRAY, P. R.; MASON, G. W. Studies of the solvent extraction behavior of the transition elements. 1. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths. *J. phys. Chem., (Ithaca, N. Y.)*, 57:294-301, 1953.
47. PETERSON, S. F.; TRAVESI, A.; MORRISON, G. H. Rapid group separation method for neutron activation analysis of geological materials. In: PROCEEDINGS 1968 international conference – modern trends in activation analysis, Gaithersburg, Maryland, U.S.A., 7-11, Oct. 1968. Washington, D. C., National Bureau of standards, 1969. v.1, p.624-33. (NBS special publication, 312).
48. POLITO, W. L. *Determinação dos constituintes de liga de estanho chumbo por análise por ativação*. São Paulo, 1975. [Dissertação de mestrado, Instituto de Química da USP].
49. REQUEJO, C. S. *Eliminação de oito radioisótopos interferentes na determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. [Publ. IEA, em impressão].
50. ROSS, W. J. Activation analysis of high purity materials *Analyt. Chem.*, 36:1114-9, 1964.
51. SAMSAHL, K. *Accuracy and precision studies of a radiochemical multielement method for activation analysis in the field of life sciences*. Studsvik, Sweden, Aktiebolaget Atomenergi, Aug. 1972. (AE-458).
52. _____. Automated neutron activation analysis of biological material with high radiation levels. *Analyst, (Lond.)*, 93:101-6, 1968.
53. SCHÜBIGER, P. A.; CHAKRABORTY, S.; WYTENBACH, A.; BLASER, W. JANE an easy to handle computer program for different levels of qualitative and quantitative gamma-ray spectra analysis. *J. radioanalyt. Chem.*, 25:141-54, 1975.
54. SCIENCE, N. Y. The moon issue. New York, 167, n.3918, Jan. 30, 1970.
55. TREUIL, M.; JAFFREZIC, H.; DESCHAMPS, N.; DERRE, C.; GUICHARD, F.; JORON, J. L.; PELLETIER, B.; NOVOTNY, S.; COURTOIS, C. Analyse des lanthanides, du Hf, du Sc, du Cr, du Mn, du Co, du Cu, et du Zn dans les minéraux et les roches par activation neutrolique. *J. radioanalyt. Chem.*, 18:55-68, 1973.
56. VAN DEN WINKEL, P.; SPEECKE, A.; HOSTE, J. Separation scheme for the determination of nine elements in biological material. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Nuclear activation techniques in the life sciences: proceedings... in Amsterdam, 8-12 May 1967*. Vienna, 1967. p.159-72.
57. VAN WAMBEKE, L.; BRINCK, J. W.; DEUTZMANN, W.; GONFIANTINI, R.; HUBAUX, A.; METAIS, D.; OMENFTTO, P.; TONGIORGI, E.; VERFAILLIE, G.; WEBER, K.; WIMMENAUER, W. *Les roches alcalines et les carbonates du Kaiserstuhl*. Bruxelles, Communauté Européene de L'Energie Atomique, 1964. (EUR 1827 d.f.e.).
58. VELÂNDIA, J. A. & PERKONS, A. K. Survey of 33 constituent elements in beart tissue by instrumental activation analysis *J. radioanalyt. Chem.*, 14:171-81, 1973.
59. ZADDACH, G. *Katalog von Ge(Li)-Gamme Spektren*. Jülich, Kernforschungsanlage, 1973, (Jüli-914-DE).

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR