



**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM BAIXA CONCENTRAÇÃO
E EM CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS EM AMOSTRAS DE
MAGNESITA, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

Casimiro J. A. Sepúlveda Munita

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 158
IEA - DT - 158**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM BAIXA CONCENTRAÇÃO
E EM CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS EM AMOSTRAS DE
MAGNESITA, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

Casimiro J. A. Sepúlveda Munita

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" - Orientador Prof. Dr. Fausto W. Lima.
Apresentada e defendida em 28 de abril de 1978,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

158
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

INIS Categories and Descriptors

B 1

MAGNESIUM CARBONATES: Activation analysis

MANGANESE: Activation analysis

IRON: Solvent extraction

SCANDIUM: Chromatography

CALCIUM: Chromatography

COPPER: Ion exchange

COBALT: Ion exchange

RARE EARTHS: Precipitation

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MAGNESITA	5
CAPÍTULO III	
ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS	6
III.1 – Interferências na Determinação de Manganês pela Atividade do ^{54}Mn	8
III.2 – Interferências na Determinação de Ferro pela Atividade do ^{59}Fe	8
III.3 – Interferências na Determinação de Escândio pela Atividade do ^{46}Sc	8
III.4 – Interferências na Determinação de Cobalto pela Atividade do ^{60}Co	9
CAPÍTULO IV	
PARTE EXPERIMENTAL	9
IV.1 – Parte Geral	9
IV.1.1 – Tratamento Inicial das Amostras	10
IV.1.2 – Equipamento de Contagem	10
IV.1.3 – Correção para Tempo Morto	11
IV.1.4 – Identificação dos Picos	11
IV.1.5 – Cálculo das Áreas dos Picos	11
IV.1.6 – Sensibilidade do Método	12
IV.1.7 – Preparação dos Padrões e dos Traçadores Radioativos	12
IV.1.8 – Cálculo da Concentração dos Elementos	12
IV.1.9 – Estudo do Rendimento das Separações Químicas	14
IV.2 – Análise Não-Destrutiva	14
IV.2.1 – Irradiação de Amostras e Padrões	14

	Página
IV.2.2 – Análise do Manganês	15
IV.3 – Análise com Separação Química	15
IV.3.1 – Reagentes	15
IV.3.2 – Soluções de Carregadores	16
IV.3.3 – Irradiação e Dissolução das Amostras	16
IV.3.4 – Teste do Esquema de Separação	16
IV.3.5 – Separação e Determinação do Ferro	16
IV.3.6 – Separação do Escândio para a Determinação de Cálcio e Escândio	17
IV.3.7 – Separação e Determinação de Cobre e Cobalto	17
IV.3.8 – Determinação de Alguns Lantanídeos	18
CAPÍTULO V	
RESULTADOS	18
V.1 – Testes Estatísticos Usados	20
V.2 – Sensibilidade do Método	22
V.3 – Análise Quantitativa das Amostras de Magnesita	22
CAPÍTULO VI	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	29
VI.1 – Manganês	29
VI.2 – Ferro	30
VI.3 – Escândio e Cálcio	30
VI.4 – Cobre e Cobalto	31
VI.5 – Lantanídeos	35
VI.6 – Conclusões Gerais	35
APÊNDICE	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM BAIXA CONCENTRAÇÃO E EM CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS EM AMOSTRAS DE MAGNESITA, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Casimiro J. A. Sepúlveda Muniz

RESUMO

Desenvolveu-se um método analítico, por análise por ativação com nêutrons, para a determinação de elementos em baixa concentração e ao nível de traços em amostras de magnesita provenientes dos estados de Ceará e da Bahia (Brasil) num total de dez amostras.

Uma análise qualitativa das amostras indicou a presença de Mn, Fe, Sc, Ca, Cu, Co e alguns lantanídeos.

A parte experimental consta de análise não-destrutiva para a determinação de manganês e análises que exigem a dissolução das amostras para posterior separação dos demais elementos isolados ou em grupos.

As amostras foram dissolvidas em HCl concentrado e todas as separações subsequentes foram feitas em HCl 8 N.

O Fe ⁵⁶ foi separado por meio de extração de HFeCl₄ com éter isopropílico. O escândio e cálcio foram determinados pela retenção do escândio numa coluna de terra sílica impregnada com ácido di-2-etil-hexilfosfórico (HDEHP). As atividades do ⁴⁶Sc e ⁴⁷Sc (descendente do ⁴⁷Ca) foram usadas para as análises de escândio e cálcio nas amostras.

No efluente da coluna de terra sílica foram determinados cobre e cobalto por retenção em resina aniônica dos respectivos complexos CuCl₃ e CoCl₃.

Finalmente, no efluente da resina separou-se o grupo dos lantanídeos por precipitação dos oxalatos. O exame do espectro de raios gama desse precipitado permitiu a determinação de európio, cério, samário e lantânio.

Fez-se também um estudo pormenorizado das interferências possíveis na análise por ativação com nêutrons que puderam chegar a ser significativas na determinação dos elementos analisados.

Discutem-se também a precisão e exatidão dos resultados obtidos e a sensibilidade do método para cada elemento determinado.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A distribuição e concentração dos vários tipos de minerais na crosta terrestre e mesmo em camadas mais profundas é uma decorrência dos fenômenos geológicos que ocorreram num passado remoto.

Aprovada para publicação em fevereiro/1979.

Observa-se, pelos trabalhos publicados na literatura, que, paralelamente ao desenvolvimento tecnológico para o aproveitamento dos recursos minerais, houve um interesse crescente pelo estudo da distribuição dos elementos nas rochas. Goldschmidt⁽²⁰⁾ foi o primeiro a observar que essa distribuição obedece a certas regras e afinidades e verificou uma certa analogia entre a distribuição de elementos em meteoritos e a distribuição de elementos em materiais obtidos em fornos de fundição. Baseado nessas observações Goldschmidt publicou, a partir de 1922, trabalhos dedicados à Geoquímica onde classificou os elementos existentes em minerais em cinco grupos. Nessa classificação, os elementos de cada grupo tem em comum a tendência de se associar a um certo elemento (enxôfre, ferro ou oxigênio) ou então são próprios da atmosfera ou essenciais à vida.

Segundo Ahrens⁽²¹⁾, a classificação de Goldschmidt é empírica, mas ao mesmo tempo reconhece que essa classificação tem uma certa explicação teórica baseada na afinidade química.

Uma classificação geoquímica mais recente e com mais fundamentos químicos é a de Szadeczky – Kardoss⁽⁶²⁾, que distingue nove famílias de elementos, levando em consideração o raio iônico, o potencial de ionização e a valência.

Os progressos realizados recentemente no campo da Geoquímica estão ligados principalmente à interpretação da presença de elementos menores e em traços nos minerais. Segundo Morrison⁽³²⁾, todos os elementos têm grande interesse geoquímico e com o conhecimento de sua concentração nas 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. A natureza e concentração de certos elementos permite também estabelecer a gênese das jazidas, isto é, fazer suposições quanto ao seu período de formação e à sua origem (magmática, sedimentar ou metamórfica). Consequentemente, este tipo de estudo está estreitamente ligado à química analítica, exigindo sempre métodos de grande sensibilidade, precisão e exatidão.

Deve-se salientar que, em trabalhos ligados à Geoquímica, é importante que químicos e geólogos mantenham diálogo sobre as dificuldades analíticas, sobre os elementos de interesse geoquímico nos minerais e sobre a interpretação dos resultados obtidos.

A complexidade das rochas e minerais é tão grande que o desempenho do químico analista é primordial, especialmente no caso da aplicação à Geoquímica onde os elementos traços têm um papel preponderante para precisar as leis que controlam a presença e distribuição de certos elementos.

Com o presente trabalho pretende-se dar uma contribuição, dentro do campo da química analítica, ao estudo geoquímico da magnesita.

Para isto, desenvolveu-se um método, baseado na análise por ativação com nêutrons térmicos, para elementos encontrados em amostras de magnesita, procurando-se estudar a reprodutibilidade dos resultados e também a sensibilidade para cada elemento analisado. Uma vez desenvolvido, o método foi aplicado a amostras de magnesita procedentes dos estados do Ceará e da Bahia.

Uma análise qualitativa das amostras, depois de moídas, quarteadas e peneiradas, indicou a presença de manganês, ferro, cálcio, escândio, cobre, cobalto e alguns lantanídeos (lantânio, cério, európio e samário).

Na análise quantitativa desses elementos, usou-se análise não destrutiva para a determinação de manganês e análise com separação química para os demais elementos. O método de análise por ativação não destrutivo foi aplicado nos últimos anos em geoquímica, depois do aparecimento dos detectores de cintilação^(8,34,54,60). A princípio, a pobre resolução dos detectores de NaI(Tl), limitou muito o número de elementos que podiam ser determinados instrumentalmente. Com o desenvolvimento dos detectores de estado sólido de alta resolução, as possibilidades instrumentais da análise por ativação em matrizes complexas aumentaram substancialmente, como se pode ver pelos numerosos trabalhos que se

encontram na literatura. As determinações puramente instrumentais não são possíveis em todos os casos, pois a complexidade das matrizes de minérios e rochas limita a utilização deste método, quando se deseja alcançar uma alta sensibilidade e uma boa precisão. É difícil conseguir, ao mesmo tempo, sensibilidade e precisão em virtude das seguintes dificuldades: a) interferências diretas de radioisótopos com picos de mesma energia no espectro de raios gama ou de energias muito próximas daquela de interesse; b) interferências devidas a atividades muito fortes de determinados radioisótopos formados a partir de elementos existentes na amostra; c) interferências devidas a reações secundárias.

Vários autores^(14,19,28,54) já usaram a técnica da análise por ativação com nêutrons térmicos e espectrometria de raios gama para a determinação de manganês em materiais geológicos. O manganês, por ter uma secção de choque favorável à ativação por nêutrons térmicos e por ser um elemento monoisotópico, é facilmente analisado em vários tipos de matrizes sem exigir uma separação química.

Quanto aos demais elementos presentes nas amostras, procurou-se estabelecer um esquema de separação que fosse ao mesmo tempo rápido e com boa reprodutibilidade para poder ser aplicado simultaneamente, em análises de rotina, ao maior número de amostras.

São muitos os esquemas de separação radioquímica em grupos desenvolvidos para análises por ativação multielementares que não podem ser solucionadas pelo método puramente instrumental. Tem-se empregado mais comumente, nesses esquemas, a troca iônica, a cromatografia, a extração por solventes e a destilação seguida por precipitação. O tipo de esquema a ser usado em cada caso vai depender da amostra a ser analisada, do número de elementos que se quer determinar e de quão exata se pretende que seja a análise⁽⁶⁴⁾.

Neste trabalho, o esquema adotado na separação química dos elementos mencionados anteriormente foi relativamente simples e usaram-se várias técnicas de separação química, de acordo com as propriedades do elemento ou grupo de elementos considerados.

No que concerne à análise do ferro, a técnica usada foi a de extração com solvente que se baseia na distribuição de um soluto entre duas fases praticamente imiscíveis. Um grande número de trabalhos^(3,5,18,29,33,47,49,58,61,67) tem sido publicado sobre a extração de ferro, contido em soluções clorídricas, por meio de éter etílico e éter isopropílico.

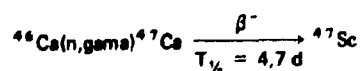
Como as amostras, depois da extração de ferro estavam em solução clorídrica, procurou-se prosseguir o esquema de separação sem alterar o meio.

Peppard et al^(38,39,40,41,42) estudaram a aplicação de alquil-ésteres em separações radioquímicas. Um desses ésteres, o di-2-etilhexilfosfórico (HDEHP) foi aplicado com êxito na separação do grupo dos lantanídeos trivalentes e também do grupo dos actinídeos^(9,21,22,35,43,51,52,55) pela técnica de extração com solventes. Posteriormente, o HDEHP foi usado também em cromatografia em fase reversa^(11,12,56,57,66). Em particular, Qureshi et al.⁽⁴⁵⁾, aplicando essa técnica, mostraram que a retenção de escândio não depende da concentração de ácido clorídrico.

O suporte mais usado para o agente extrator em cromatografia em fase reversa é a terra sílica, porque apresenta alta resistência à radiação e grande estabilidade química. Estas propriedades tornam a terra sílica adequada para a separação de isótopos radioativos em soluções fortemente ácidas.

A proporção entre a massa de HDEHP e a terra sílica varia conforme as condições experimentais. No presente trabalho para a separação do escândio adotou-se a proporção proposta por Samsel⁽⁴⁸⁾.

O escândio foi determinado pela atividade do ^{46}Sc e o cálcio pela atividade do ^{47}Sc descendente do ^{47}Ca , obtido pela reação:



Usou-se cromatografia em fase reversa com HDEHP como agente extrator e terra sílfcea como suporte, com ótimos resultados.

Na separação dos demais elementos (cobre, cobalto e lantanídios), usou-se a técnica da troca iônica, aproveitando ainda o meio clorídrico da solução onde se formam os cloro-complexos de cobre e cobalto.

Os métodos de troca iônica são extensamente usados em análises de traços por sua seletividade e sua ampla esfera de aplicação.

Vários autores^(24,25,26,27,31) estudaram o comportamento de adsorção e eluição de uma série de elementos em função da concentração de ácido clorídrico. O cobalto e cobre, em particular, começam a ser adsorvidos em resina aniônica a partir de uma concentração da ordem de 4,5 e 2,5 N em HCl respectivamente. Os lantanídios não formam complexos negativos em meio clorídrico, portanto não são adsorvidos em resinas aniônicas na forma cloreto o que possibilita sua separação de cobalto e cobre.

Do ponto de vista químico⁽⁶³⁾, os lantanídios são caracterizados por seus hidróxidos insolúveis em meio alcalino e seus oxalatos, cuja insolubilidade em presença de ácidos minerais foi estudada por Sarver e Brinton⁽⁵⁰⁾, Spencer⁽⁵⁹⁾ e Vickery⁽⁶⁵⁾ enfatizaram a superioridade do ácido oxálico na precipitação dos lantanídios, por causa da seletividade e pequena contaminação do precipitado por diferentes impurezas.

No presente trabalho, adotou-se a precipitação dos lantanídios com ácido oxálico, após eliminação do excesso de acidez do efluente da resina usada na retenção de cobre e cobalto.

A presença de urânio é sempre uma interferência séria quando da determinação dos lantanídios, quer por métodos espectrográficos onde o urânio apresenta um fundo espectral muito intenso, quer por técnicas fluorimétricas onde o urânio é forte absorvedor de radiação ultravioleta, região espectral ótima para excitação de fluorescência das terras raras.

No caso da análise por ativação, a presença de urânio também interfere, porque dá origem à formação dos produtos de fissão, entre eles vários radioisótopos dos lantanídios.

Requejo⁽⁴⁶⁾, num trabalho sobre determinação de urânio em vários tipos de minerais, analisou também urânio em amostras de magnesita e encontrou de 0,04 a 0,4 ppm. Pelo tempo de irradiação a que foram submetidas as amostras e pela quantidade de urânio encontrada, a formação de lantanídios, como consequência da fissão do urânio, é desprezível.

O esquema de separação foi testado por partes por meio de traçadores radioativos dos elementos que se pretendia analisar. Primeiramente, fizeram-se experiências com a coluna de HDEHP para verificar quais as dimensões ideais para a quantidade de amostra usada e como se comportaria o HDEHP nas condições de trabalho. Após estabelecer as melhores condições, passou-se a combinar a retenção de ⁴⁷Sc e ⁴⁶Sc na coluna com HDEHP com a de ⁶⁴Cu e ⁶⁰Co em resina trocadora de íons.

Obteve-se dessa forma um esquema de separação radioquímica bastante simples, com apenas 4 grupos: – extração com solvente (Fe); – coluna de terra sílfcea impregnada com HDEHP (Sc, Ca); – coluna de resina aniônica (Cu, Co) e efluente (lantanídios).

Esse procedimento, uma vez estabelecidos em todos seus pormenores, foi aplicado à análise destrutiva das amostras.

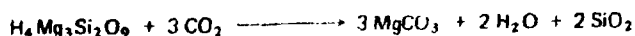
Cabe salientar que, inicialmente, temeu-se que as amostras houvessem ficado contaminadas com cobre, uma vez que todas foram peneiradas em peneira deste metal. Isto, porém, não deve ter ocorrido porque a primeira amostra analisada não apresentou teor detectável de cobre.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES SOBRE A MAGNESITA

A magnesita é um carbonato de magnésio ($MgCO_3$) natural, encontrado comumente em veios ou como massas irregulares. Aparece, portanto, na natureza sob duas formas⁽³⁰⁾: amorfa e cristalina.

Na forma amorfa, é um mineral compacto provavelmente resultante de um precipitado coloidal. Nesta forma, é um produto da alteração da serpentina pela ação de águas que contém ácido carbônico⁽¹⁷⁾, conforme a reação:



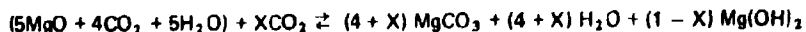
A questão mais debatida nesse processo é a origem da água carbonatada necessária à reação. Alguns autores acreditam que se trata de águas meteóricas, enquanto outros crêm que são soluções hidrotermais ascendentes e derivadas da cristalização do magma.

Na forma cristalina, a magnesita é um mineral isomorfo com a calcita e formada geralmente pela substituição do cálcio da dolomita por magnésio, provocada por intrusões de soluções magnesianas.

Na dolomita comum⁽¹⁷⁾, a proporção do $CaCO_3$ para o $MgCO_3$ é 1:1. Todavia, o magnésio pode substituir o cálcio até aproximadamente $Ca:Mg = 1:5$, nas posições do magnésio, e o cálcio pode substituir o magnésio até aproximadamente $Mg:Ca = 1:20$, nas posições do cálcio. Assim, na dolomita, a relação do cálcio para o magnésio oscila entre 58:42 e 47,5:52,5. O magnésio também pode ser substituído pelo ferro ferroso e, quando a quantidade de ferro excede a do magnésio, o mineral chama-se ankerita.

Chris e Hostetter⁽¹³⁾ indicaram que o caráter altamente hidratante do íon Mg^{2+} é responsável pela dificuldade de encontrar o $MgCO_3$ anidro estável. Esses autores julgam que a afinidade da magnesita por meios fortemente salinos revela uma diminuição da atividade da água nestes meios e por conseguinte mais favorável a uma enérgica desidratação. Se é o caráter do íon Mg^{2+} em soluções aquosas que reprime a formação de magnesita, é possível que este mesmo fato ocorra na formação da dolomita.

A formação cinética da magnesita foi estudada por meio da reação da hidromagnesita com CO_2 ⁽⁵³⁾. Recentemente definiu-se sua composição como sendo:



Quando o carbono se une ao oxigênio, ele tem tendência forte a ligar-se com dois átomos, compartilhando dois de seus quatro elétrons de valência com cada átomo de oxigênio para formar uma unidade química estável, a saber, uma molécula de dióxido de carbono. Na natureza, o carbono junta-se também com o oxigênio para formar o íon carbonato, CO_3^{2-} . A relação dos raios do carbono e do oxigênio (0,121) exige que três íons de oxigênio sejam coordenados pelo mesmo íon carbono.

Embora a ligação entre o carbono central e seus oxigênios coordenados seja forte no radical carbonato, não é, entretanto, quanto à ligação covalente no dióxido de carbono. Em presença do íon hidrogênio, o radical carbonato torna-se instável e decompõe-se para produzir dióxido de carbono e água. Esta instabilidade é a causa dos ensaios comuns de efervescência com ácidos.

Quando os grupos carbonato bivalentes se combinam com cátions bivalentes, de tal maneira que a relação de raios impõe a coordenação 6, resulta uma estrutura de geometria simples. Nesta estrutura, caracterizada pelo minério calcita, alternam-se as camadas de cátions metálicos e ânions carbonato. De acordo com Bragg⁽¹⁷⁾, pode-se imaginar a estrutura da calcita como sendo uma deformação da estrutura do cloreto de sódio, onde os íons sódio são substituídos pelo cálcio e os íons cloro pelos grupos carbonato.

Embora esteja presente no íon carbonato uma ligação muito forte e parcialmente covalente, as ligações que o unem aos íons metálicos são simplesmente iônicas e as propriedades individuais de cada membro do grupo da calcita são conferidas pelos íons metálicos.

Como todos os membros do grupo da calcita são isoestruturais é possível a substituição dos cátions metálicos, dentro dos limites impostos pelo tamanho relativo de seus raios iônicos. Nestas condições, o ferro ferroso (raio iônico = 0,76 Å), o manganês bivalente (raio iônico = 0,80 Å) e o magnésio (raio iônico = 0,65 Å) substituem-se todos entre si, produzindo substâncias intermediárias entre os compostos puros, a siderita, a rodocrosita e a magnesita, cujas propriedades físicas variam, proporcionalmente, com as quantidades dos três íons. A substituição do cálcio na calcita por esses íons não é tão completa, nem tão aleatória porque o íon cálcio é bem maior (raio iônico = 0,99 Å).

Do ponto de vista da Geoquímica, estes conhecimentos são de grande importância, porque permitem ao geólogo interpretar os resultados das análises químicas dos minérios e estabelecer se certos elementos encontrados na análise podem estar na rede cristalina do composto ou se fazem parte da estrutura de outros minerais presentes na região.

A magnesita liberta gás carbônico a 550°C e é muitas vezes usada na produção deste gás. O resíduo da calcinação, praticamente um óxido, é usado na produção de sais de magnésio, nas indústrias de açúcar e papel e para clarear e absorver impurezas existentes em derivados de petróleo.

A magnesita foi usada também como fonte de magnésio metálico, mas presentemente toda a produção de magnésio provém das salmouras e da água do mar.

A aplicação mais importante da magnesita é, atualmente, a fabricação de tijolos refratários para fornos.

CAPÍTULO III

ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

Um dos maiores problemas que se apresentam em análise por ativação, em particular no caso de análises de elementos traços, é o das reações interferentes, porque, ao submeter uma amostra à irradiação em reatores nucleares, ocorrem reações com nêutrons térmicos e também com nêutrons epitérmicos e rápidos.

Em análise por ativação, as interferências dependem da concentração relativa do elemento alvo na matriz, da seção de choque do alvo, do fluxo de nêutrons e da energia dos nêutrons.

Em geral, as reações interferentes provocadas por nêutrons epitérmicos e rápidos tornam-se significativas quando são provocadas pelo componente principal da amostra (matriz) ou quando o elemento a determinar está presente em concentração muito baixa, porque o fluxo efetivo de nêutrons e a seção de choque são usualmente muito menores que aqueles para nêutrons térmicos.

Nas reações (n, gama) de nêutrons térmicos com um isótopo de número atômico Z, o produto é um radionuclídeo com o mesmo número atômico; se, porém, ocorrerem reações (n,p) ou (n, alfa), os radioisótopos produzidos terão números atômicos Z - 1 e Z - 2 respectivamente.

As interferências causadas pelas reações nucleares podem então ser classificadas em dois tipos:

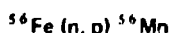
- 1) Interferências de primeira ordem. Neste tipo de interferência tem-se a formação de um mesmo radioisótopo por reações nucleares diferentes.

Por exemplo, se se quiser determinar manganês numa lâmina de ferro, a reação nuclear que ocorre é:



com uma seção de choque de 13,3 barns, se o manganês estiver presente.

Paralelamente, tem-se também a seguinte reação:



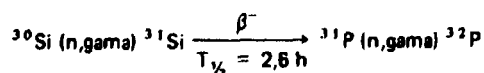
Esta última reação tem uma seção de choque pequena (0.44 mb) mas, se a massa de ferro for grande, pode mascarar a primeira reação.

- 2) Interferências de segunda ordem. Estas interferências ocorrem quando se forma o radioisótopo de interesse por ação da partícula bombardeadora no produto de decaimento de uma primeira reação nuclear.

Um exemplo deste tipo de interferência apresenta-se quando se quer determinar fósforo em silício. O fósforo pode ser determinado pela atividade do ^{32}P que se obtém pela reação:



Mas, como a matriz é silício, ocorre também a reação:



Como consequência, há um aumento na proporção de ^{31}P durante a irradiação.

A influência deste tipo de interferência na determinação de um elemento de número atômico Z vai depender da concentração dos elementos de número atômico Z e Z - 1, das seções de choque para as duas reações (n, gama) e da meia vida do radioisótopo intermediário.

O tratamento matemático deste tipo de interferências é apresentado por De Boeck⁽³⁷⁾, que fez um estudo pormenorizado deste tipo de reações considerando um fluxo de nêutrons de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e uma relação entre o fluxo de nêutrons térmicos para epitérmicos igual a 100.

Considerando os tipos de reações mencionadas, fica evidente a importância do conhecimento das interferências que podem ocorrer e da necessidade de efetuar as correções pertinentes.

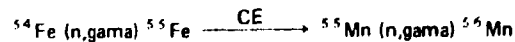
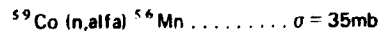
A seguir faz-se uma apreciação das interferências que podem ocorrer nas análises dos elementos que foram determinados quantitativamente em amostras de magnesita, considerando a possibilidade de serem ou não significativas nos resultados obtidos.

III.1 – Interferências na Determinação de Manganês pela Atividade do ^{56}Mn

Além da reação



usada para a análise por ativação do manganês, podem ocorrer também as seguintes reações:

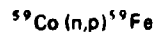


Uma produção significativa de ^{56}Mn pelas duas primeiras reações vai depender das massas de ferro e cobalto presentes, porque a seção de choque para essas reações é baixa. O grau de interferência que essas reações podem ter na determinação de manganês numa amostra depende também da concentração de manganês na própria amostra.

Pela reação de segunda ordem, De Beeck⁽³⁷⁾ indica que, para um tempo de irradiação de 8,25 h e fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, o manganês formado a partir do ferro corresponde a $1,74 \times 10^{-6}$ ppm de manganês.

III.2 – Interferências na Determinação de Ferro pela Atividade do ^{59}Fe

No caso do ferro, a presença de cobalto pode constituir uma interferência significativa, quando a concentração de cobalto for grande, porque ocorre a reação:



com uma seção de choque de 22 mb.

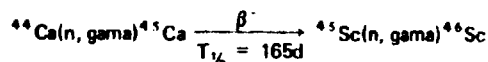
A importância desta reação na determinação de ferro vai depender das concentrações de cobalto e ferro nas amostras analisadas.

III.3 – Interferências na Determinação de Escândio pela Atividade do ^{46}Sc

O escândio é determinado pela atividade do ^{46}Sc que se forma pela reação nuclear:



mas tem-se a formação de ^{46}Sc também pela reação:



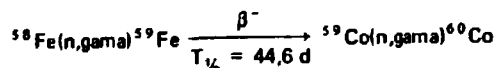
De Beeck⁽³⁷⁾ encontrou que, para um tempo de irradiação de aproximadamente 5 horas e fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a concentração de escândio calculada pela atividade do ^{46}Sc formado pela reação de segunda ordem é de $5,65 \times 10^{-7}$ ppm, se irradiarmos cálcio puro.

III.4 – Interferências na Determinação de Cobalto pela Atividade do ^{60}Co

Na determinação do cobalto pela atividade do ^{60}Co , tem-se a interferência do cobre pela reação:



e a interferência do ferro pela reação:



A interferência causada pela presença de cobre pode tornar-se significativa no caso de determinação de traços de cobalto em amostras em que o cobre é um dos macroconstituintes.

Para a reação de segunda ordem, De Beeck⁽³⁷⁾ determinou que, para um tempo de irradiação de aproximadamente 8 horas e fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a irradiação de ferro puro dá uma atividade de ^{60}Co correspondente a uma concentração de $5,19 \times 10^{-7}$ ppm de cobalto.

O conhecimento das reações interferentes que podem ocorrer em análise por ativação é de extrema importância na interpretação dos resultados analíticos, porque os erros sistemáticos introduzidos por essas reações podem afetar a exatidão das análises.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 – Parte Geral

As amostras usadas neste trabalho foram cedidas pelas Empresas "Magnesita S.A." e "Magnesium do Brasil". Para facilitar a identificação, as amostras foram numeradas de acordo com as especificações de tipo e ocorrência conforme a Tabela IV.1.

Tabela IV.1
Especificações das Amostras de Magnesita

NÚMERO	TIPO	OCORRÊNCIA
I	Castela	Serra das Éguas. Brumado. Bahia
II	Pedra Preta	Serra das Éguas. Brumado. Bahia
III	NC	Pirajá. Brumado. Bahia
IV	Branca	Serra das Éguas. Brumado. Bahia
V	NC	Pedra Preta. Brumado. Bahia
VI	NC	Alencar. Iguatú. Ceará
VII	Pedra Preta	Iguatú. Ceará
VIII	NC	Pitombeiras. Iguatú. Ceará
IX	NC	Torto. Jucás. Ceará
X	NC	Riacho Fundo. Jucás. Ceará

NC: não consta nas especificações

IV.1.1 – Tratamento Inicial das Amostras

Procedeu-se inicialmente à quebra do material com um martelo revestido de plástico até a obtenção de fragmentos de 3 a 10 milímetros.

Passou-se em seguida à moagem manual, em almofariz de ágata, até obter uma granulometria suficientemente fina para passar em peneira de 100 mesh. O material ficou assim mais homogêneo, considerando-se que vai ser usado para uma análise predominantemente de traços. Kays et al.⁽²³⁾ ressaltaram que é arriscado procurar obter um pó demasiado fino, pois o perigo de contaminação a esse nível de granulometria torna-se cada vez maior. A contaminação maior que pode provir da ágata conforme já foi mencionado por Vasconcellos e Lima⁽⁶⁴⁾ é de silício, que não é um problema grave visto que esse elemento não foi determinado no presente trabalho. O problema mais grave de contaminação, por elementos metálicos, é bem menos provável nesse caso.

Após a pulverização procurou-se completar a homogeneização do pó, usando o método de levantar alternadamente as pontas de uma folha de papel sobre a qual repousa o material.

O pó era então estocado em recipientes de vidro, que eram agitados na hora de retirada de amostras para pesagem.

IV.1.2 – Equipamento de Contagem

O equipamento de detecção usado foi um detector de Ge-Li "Ortec", de 27,8 centímetros cúbicos, modelo nº 8001-0424, série nº 11899, acoplado a um analisador de 4096 canais "Nuclear

Chicago". A resolução do detector, determinada no pico de 1332,5 keV do ^{60}Co , foi de 3,8 keV.

Foi usado também um detector de NaI(Tl) tipo poço, marca "Harshaw" de 7,5 x 7,5 centímetros acoplado a um espectrômetro de raios gama "Technical Measurements Corp." (TMC) de 400 canais, modelo 404-6.

IV.1.3 – Correção para Tempo Morto

As contagens das amostras foram feitas simultaneamente com a de um pulsador eletrônico, para poder corrigir as perdas devidas ao empilhamento dos pulsos, quando o tempo morto era muito alto. Para efetuar isso, registrou-se a contagem do pulsador, C_p , na ausência da fonte radioativa e depois a contagem C'_p obtida juntamente com essa fonte. A porcentagem da perda da área de um fotopico, quando se conta uma fonte muito ativa, deve ser a mesma tanto para a área do pico do pulsador como para a do fotopico. Como a perda da área do pico do pulsador pode ser determinada, é possível aplicar a correção a todos os fotopicos do espectro de raios gama, isto é,

$$\frac{C_p}{C'_p} = \frac{C_a}{C'_a}$$

onde C'_a é a contagem de um pico de interesse. Portanto a contagem corrigida será:

$$C_a = \frac{C_p \cdot C'_a}{C'_p}$$

IV.1.4 – Identificação dos Picos

Estabeleceu-se uma correspondência entre número de canal do multianalisador e energia dos picos dos espectros de raios gama por meio de fontes padrão. Obteve-se uma reta de calibração que permite determinar a energia dos fotopicos dos espectros de raios gama de qualquer amostra irradiada.

Conhecidas as energias exatas dos picos, consultou-se uma tabela de energias de raios gama para identificar os radioisótopos correspondentes. No presente trabalho, usou-se a tabela de Adams e Dams⁽¹⁾ em que constam as energias dos radionuclídeos formados por reações (n, gama) e os seus descendentes ativos.

Na identificação, fez-se uso também do fato de que um grande número de radioisótopos apresenta dois ou mais picos, o que serve como confirmação da presença desses radioisótopos. Além disso, determinando-se a relação entre as alturas dos picos da amostra e do padrão, foi possível verificar se existia alguma interferência por coincidência de energia de outro radioisótopo.

Quando os radioisótopos apresentavam somente um pico bem definido, fazia-se o acompanhamento da meia vida para confirmar a ausência de interferências.

IV.1.5 – Cálculo das Áreas dos Picos

As atividades dos radioisótopos usados nas análises foram determinadas calculando-se a área total sob o fotopico e subtraindo dessa área aquela que corresponde ao trapézio situado na base do fotopico, conforme indicado por Covell⁽¹⁵⁾. Essas atividades podem ser calculadas manualmente, mas o método de integração da área total do pico, feita pelo próprio analisador de raios gama, foi adotado sempre que possível.

Em todos os casos em que a comparação de duas atividades foi utilizada como medida, isto é, comparação entre atividade da amostra e atividade do padrão, as duas atividades foram referidas ao mesmo tempo de decaimento radioativo, isto é, fez-se o que se denomina "correção ao tempo zero".

IV.1.6 – Sensibilidade do Método

Para calcular a sensibilidade foi adotado o critério de Currie⁽¹⁶⁾, já usado em outros trabalhos da Área de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica^(4,10,44). Chamando-se L_Q o limite de sensibilidade para determinações quantitativas, Currie deduziu a seguinte fórmula:

$$L_Q = 50 \left[1 + \left[1 + \frac{\mu_b}{12,5} \right]^{1/2} \right] \quad (IV.1)$$

onde μ_b é o valor da contagem de fundo do aparelho.

Como foi usado o cálculo das áreas dos picos indicado por Covell⁽¹⁵⁾, ao valor de μ_b foi adicionada a atividade μ_t correspondente à área do trapézio.

IV.1.7 – Preparação dos Padrões e dos Traçadores Radioativos

Em análise por ativação é necessário que os padrões sejam preparados de tal forma que as massas dos elementos (e conseqüentemente as atividades, depois da irradiação) nelas 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 isso, prepararam-se soluções de concentrações adequadas e transferiram-se, por meio de micropipetas, pequenos volumes dessas soluções para suportes convenientes.

Neste trabalho, os padrões para as irradiações foram obtidos por secagem de alíquotas (25 ou 50 microlitros) da solução padrão em papel de filtro Whatman número 40 de aproximadamente um centímetro quadrado, por meio de lâmpada infravermelho.

No caso do padrão de cálcio como a sua secção de choque para a produção de ^{47}Sc é muito baixa, irradiava-se de 2 a 10 miligramas de óxido de cálcio.

Os traçadores radioativos utilizados foram preparados por irradiação do elemento metálico em pó, no caso do ferro, e na forma de óxido para os demais elementos analisados. Prepararam-se as soluções de cada um deles e dessas soluções se tomaram alíquotas convenientes para estudar o melhor esquema de separação a ser adotado.

A rotina do preparo das soluções dos radioisótopos utilizados como traçadores está sumarizada na Tabela IV.2.

IV.1.8 – Cálculo da Concentração dos Elementos

O cálculo da massa de cada elemento analisado nas amostras foi feito por meio da relação clássica da análise por ativação:

$$\frac{M_a}{M_p} = \frac{C_a}{C_p}$$

Tabela IV.2

Preparo das Soluções dos Traçadores

RADIOISÓTOPO	SUBSTÂNCIA IRRADIADA	MASSA (mg)	TEMPO DE IRRADIAÇÃO	DISSOLVENTE	DILUENTE (HCl)	CONCENTRAÇÃO FINAL DA SOLUÇÃO
⁵⁹ Fe	Ferro metálico em pó	250	8 h	HCl conc.	8 N	25 mg Fe/ ml
⁴⁶ Sc	Óxido de escândio	7	8 h	HCl conc.	8 N	0,092 mg Sc/ ml
⁶⁴ Cu	Óxido de cobre	3	0,5 h	HCl conc.	8 N	0,24 mg Cu/ ml
⁶⁰ Co	Óxido de cobalto	2	8 h	HCl conc.	8 N	0,157 mg Co/ ml
¹⁵²⁻¹⁵⁴ Eu	Óxido de európio	4,63	8 h	HCl conc.	8 N	0,23 mg Eu/ ml

onde

M_a = massa do elemento na amostra

M_p = massa do elemento no padrão

C_a = contagem do elemento na amostra

C_p = contagem do elemento no padrão

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

IV.1.9 – Estudo do Rendimento das Separações Químicas

Foram utilizados traçadores radioativos para o estudo das condições analíticas que fornecessem um bom rendimento nas separações químicas e, em particular, que dessem um rendimento reprodutível.

Deve-se ressaltar que, em todas as provas em que se utilizaram traçadores radioativos, foram adicionados cerca de 100 miligramas de magnesita não irradiada, às soluções marcadas, para manter as mesmas condições analíticas.

IV.2 – Análise Não-Destrutiva

IV.2.1 – Irradiação de Amostras e Padrões

Pesavam-se aproximadamente 100 miligramas de magnesita em envelopes de polietileno de modo que se pudesse irradiar e contar cada amostra no próprio invólucro sem fazer transferência do pó radioativo.

Esses envelopes de plástico foram irradiados previamente para testar a presença de elementos traços que pudessem interferir na análise de manganês. Examinando o espectro de raios gama do polietileno irradiado, não se encontrou nenhum fotopico com energia próxima à do ^{56}Mn .

Envelopes de polietileno de aproximadamente um centímetro quadrado foram usados também para envolver os padrões.

Os envelopes de plástico contendo o padrão entre duas amostras eram ainda envoltos em papel de alumínio para que não variasse a posição das amostras durante a irradiação.

O conjunto de duas amostras e padrão era colocado em tubos de polietileno com cerca de 10,0 centímetros de comprimento e 2,5 centímetros de diâmetro. Esses recipientes eram levados diretamente do laboratório para o reator por meio de canalização pneumática.

As amostras e padrão foram irradiadas por um período de 30 minutos, sendo submetidas a um fluxo de aproximadamente $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A disposição das amostras e padrões nos recipientes de irradiação constitui um problema de alta importância. Uma das maiores fontes de erro, em análise por ativação, é a exposição das amostras e

padrões a diferentes fluxos de nêutrons. Isso pode ocorrer se as dimensões da amostra forem grandes, ou também quando não se tem o cuidado de manter padrão e amostra bem próximos um do outro.

IV.2.2 – Análise do Manganês

A análise não-destrutiva do manganês constou da irradiação simultânea de amostras e padrões, seguida de contagem após cerca de 17 horas de resfriamento.

Em irradiações prévias, verificou-se que o fotopico do ^{56}Mn (847 keV), no espectro de raios gama, era muito pronunciado mas sua intensidade não podia ser medida logo após a irradiação por causa da formação de ^{27}Mg cujo fotopico principal tem energia muito próxima (842 keV). Como as meias vidas do ^{56}Mn e do ^{27}Mg são bem diferentes, 2,58 horas e 9,5 minutos, respectivamente, um tempo de resfriamento de cerca de duas horas teria sido suficiente e também, neste caso, teriam bastado 5 minutos de irradiação. Para um melhor aproveitamento do tempo de trabalho, preferiu-se usar um tempo de irradiação mais longo no fim do dia e fazer as contagens na manhã seguinte, quando foi obtido o espectro de raios gama das amostras e calculada a área do pico de 847 keV do ^{56}Mn , livre de interferências.

IV.3 – Análise com Separação Química

IV.3.1 – Reagentes

Todos os reagentes usados eram de grau analítico:

- Ácido clorídrico
- Ácido oxálico
- Tiouréia
- Hidróxido de sódio
- Éter isopropílico
- Hidróxido de amônio
- Ácido nítrico
- Terra sílice salinizada, 0,2 – 0,3 mm
- Ácido di-2-etilhexilfosfórico
- Resina Amberlite CG-400 (Cl). Tipo: 100-200 mesh
- Ferro metálico em pó
- Óxido de cobre
- Óxido de cobalto
- Óxido de lantânio

IV.3.2 – Soluções de Carregadores

Foram usadas as seguintes soluções:

- Solução de cloreto de ferro (III), preparada a partir de ferro metálico em pó, dissolvido em ácido clorídrico concentrado.
- Solução de cloreto de cobre (II), preparada por dissolução do óxido de cobre com ácido clorídrico concentrado.
- Solução de cloreto de cobalto (II), preparada por dissolução do óxido de cobalto em ácido clorídrico e gotas de ácido nítrico.
- Solução de cloreto de lantânio, obtida a partir do óxido de lantânio e ácido clorídrico concentrado, a quente, até dissolução completa.

Todas as soluções de carregadores preparadas eram diluídas até obter-se uma concentração de cerca de 10 miligramas do elemento por mililitro.

IV.3.3 – Irradiação e Dissolução das Amostras

Irradiava-se cerca de 100 miligramas de cada amostra, em papel de alumínio de uso doméstico.

Procedia-se à irradiação das amostras acompanhadas de padrão colocado entre elas.

O tempo de irradiação era sempre de aproximadamente 8 horas e o fluxo da ordem de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}/\text{s}^{-1}$.

Após a irradiação e um tempo de resfriamento de 2 dias, as amostras e o padrão de cálcio eram transferidos dos envelopes de alumínio para os copos de dissolução.

A seguir, eram dissolvidos em 20 mililitros de ácido clorídrico concentrado, a quente, e o excesso de ácido era eliminado aquecendo até a secura.

O resíduo era então retomado em ácido clorídrico 8 N com leve aquecimento. Obteve-se, para todas as amostras, depois de filtrado um pequeno resíduo de sílica, uma solução perfeitamente límpida e amarelada, devido à presença de ferro.

A sílica, depois de filtrada e lavada com ácido clorídrico 8 N, foi examinada quanto a uma possível contaminação pelos radioisótopos formados pela irradiação da amostra. Constatou-se que a atividade existente no precipitado de sílica era desprezível e portanto não havia perdas por adsorção.

Nesse ponto, as soluções das amostras estavam prontas para serem submetidas ao processo de separação.

IV.3.4 – Teste do Esquema de Separação

O esquema de separação foi testado previamente, etapa por etapa, para avaliar a recuperação de Fe, Sc, Ca, Cu, Co e lantanídeos usando traçadores radioativos.

Os traçadores radioativos eram adicionados à solução de 100 miligramas de magnesita não irradiada e a seguir procedia-se à separação química dos elementos ou grupos de elementos.

IV.3.5 – Separação e Determinação do Ferro

O ferro foi separado da solução por extração com éter isopropílico, pré-equilibrado com ácido clorídrico 8 N.

A solução de magnesita dissolvida em 20 mililitros de ácido clorídrico 8 N era transferida para um funil de separação onde eram adicionados 10 mililitros de éter isopropílico. Agitava-se durante três minutos, à temperatura ambiente, para ser estabelecido o equilíbrio entre as fases. Terminada a agitação e após uma separação por decantação, a fase orgânica era transferida para outro funil de separação. A operação de extração de ferro da fase aquosa era repetida mais duas vezes.

O ferro era retro-extraído do total da fase orgânica por meio de três extrações com 10 mililitros de água. Antes de precipitar o ferro com hidróxido de amônio, adicionavam-se gotas de ácido nítrico à solução. O precipitado era filtrado em papel de filtro Whatman número 41 e transferido para um tubo de contagem.

O ferro era determinado pela área do pico de 1099,3 keV do espectro de raios gama de ^{59}Fe num multianalisador acoplado a um detector de NaI(Tl).

IV.3.6 – Separação do Escândio para a Determinação de Cálcio e Escândio

Como foi mencionado na Introdução deste trabalho, o cálcio foi determinado pela atividade do ^{47}Sc que se forma pelo decaimento do ^{47}Ca , obtido por reação (n, gama).

Para a separação do escândio adotou-se o método da cromatografia em fase reversa ou cromatografia de extração.

Na preparação da fase estacionária constituída de terra silícea e HDEHP, usou-se a relação proposta por Samsahl⁽⁴⁵⁾; isto é, 1,5 gramas de HDEHP dissolvidos com 50 mililitros de éter isopropílico adicionados a 15 gramas de terra silícea. A mistura era homogeneizada por agitação, enquanto o éter se evaporava. A terra silícea era deixada depois em dessecador com vácuo para eliminação completa do solvente. O material, novamente seco, era então colocado numa coluna de 9 milímetros de diâmetro e compactado levemente com bastão de vidro.

A fase estacionária era condicionada com ácido clorídrico 8 N até uma altura de 1,2 centímetros, estando assim a coluna pronta para o uso.

Constatou-se que uma vazão de 0,5 mililitros por minuto já era suficiente para obter uma retenção de 97% de escândio.

Depois de percolar a amostra, a coluna era lavada com 10 mililitros de ácido clorídrico 8 N até que o líquido escoasse completamente. A terra silícea era depois transferida para um tubo de contagem.

O escândio foi determinado pela área do pico de 889,2 keV do espectro de raios gama do ^{46}Sc e o cálcio pelo pico de 160 keV do ^{47}Sc . Esses radioisótopos foram analisados num multianalisador acoplado a um detector de NaI(Tl).

IV.3.7 – Separação e Determinação de Cobre e Cobalto

Muitos elementos, em soluções de diferente concentração de ácido clorídrico, formam complexos com carga negativa e podem, portanto, ser retidos em resinas aniônicas. Esse comportamento químico é comum ao cobre e ao cobalto, por isso a troca iônica foi escolhida para a separação desses dois elementos.

A resina usada foi Amberlite CG-400, na forma cloreto, 100-200 mesh. Após uma série de experimentos, concluiu-se que a retenção dos elementos (Cu e Co) na resina, funcionava bem com um diâmetro de coluna de 1,0 centímetro e altura de aproximadamente 7,0 centímetros.

A resina, inicialmente na forma R-OH, era decantada em água para eliminar os finos. A seguir, a resina ainda úmida era colocada na coluna e condicionada com 20 mililitros de ácido clorídrico 8 N, para assegurar que toda a resina estivesse na forma cloreto.

O efluente da coluna anterior, onde ficara retido o escândio, era percolado pela coluna que continha a resina com uma vazão de 0,5 mililitros por minuto.

O cobalto e o cobre retidos eram depois eluídos da resina por meio de água e precipitados no efluente pela adição de hidróxido de sódio a 50% e um grama de tiourea.

Esses dois elementos podem ser determinados simultaneamente, mesmo usando um detector de NaI(Tl), porque o cobre é analisado pela área do pico de 511 keV do espectro de raios gama do ^{64}Cu que é um emissor de pósitrons. Como o espectro de raios gama do ^{64}Cu apresenta um pico em 1345 keV no detector de NaI(Tl), para calcular o cobalto foi necessário subtrair do espectro composto (^{64}Cu e ^{60}Co) a atividade do ^{64}Cu , porque o ^{60}Co emite raios gama com energia de 1173 e 1332 keV. A resolução do detector de NaI(Tl) é insuficiente para separar os três fotopicos, havendo portanto interferência da atividade do ^{64}Cu na atividade do ^{60}Co . Por subtração, é possível obter os dois picos de ^{60}Co sem interferência. Nem sempre é possível efetuar esta subtração, porque o erro na determinação quantitativa do elemento é muito grande, especialmente quando a diferença entre as atividades dos dois radioisótopos formados for muito grande. Neste trabalho, o erro que se poderia ter cometido na subtração não é significativo, porque o ^{64}Cu tem uma meia vida de 12,8 horas e as contagens do ^{60}Co efetuavam-se no fim do processo de separação. Com isso o pico do ^{64}Cu , interferente na determinação do cobalto, era aproximadamente da mesma intensidade dos fotopicos do ^{60}Co .

Para o cálculo da atividade do ^{60}Co era usada a soma das áreas dos picos de 1173 e 1332 keV.

IV.3.8 – Determinação de Alguns Lantanídeos

Neste trabalho, tínhamos os lantanídeos no efluente da resina. Após eliminar o excesso de ácido, levando a solução quase à secura, o resíduo era retomado em ácido clorídrico 0,1 N e precipitados os oxalatos dos lantanídeos com solução de ácido oxálico a 10%.

O precipitado era filtrado, lavado com solução de ácido oxálico a 1% e transferido para recipientes de contagem.

Para as contagens usava-se o detector de Ge-Li. Um exame do espectro de raios gama permitiu analisar simultaneamente samário, európio, cério e lantânio pelas atividades dos fotopicos do ^{153}Sm (103 keV), $^{153-154}\text{Eu}$ (122 keV), ^{141}Ce (145 keV) e ^{140}La (1596 keV).

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Como foi mencionado no Capítulo I, o trabalho foi iniciado por uma análise qualitativa das amostras.

Na Tabela V-1 apresentam-se os resultados obtidos na análise qualitativa da amostra VI irradiada durante 8 horas sob um fluxo da ordem de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tabela V.1

Análise Qualitativa da Amostra VI de Magnesita

ENERGIA (keV)	MEIA VIDA	RADIOISÓTOPO
Val. Exp.: 1289 Val. Tab.: 1291,5	43 d 45,1 d	^{59}Fe
Val. Exp.: 883 Val. Tab.: 889,4	82 d 83,9 d	^{46}Sc
Val. Exp.: 160 Val. Tab.: 160	3,2 d 3,43 d	$^{47}\text{Sc}^*$
Val. Exp.: 512; 1342 Val. Tab.: 511; 1345,5	12,7 h 12,8 h	^{64}Cu
Val. Exp.: 1172; 1335 Val. Tab.: 1173; 1332,4	longa 5,24 a	^{60}Co
Val. Exp.: 103 Val. Tab.: 103,2	1,96 d 1,96 d	^{153}Sm
Val. Exp.: 121 Val. Tab.: 121,8	longa 12,5 a; 16 a	$^{152-154}\text{Eu}$
Val. Exp.: 145 Val. Tab.: 145,4	30 d 32,5 d	^{141}Ce
Val. Exp.: 328; 1596 Val. Tab.: 328,6; 1595,4	1,6 d 1,7 d	^{140}La
Val. Exp.: 846 Val. Tab.: 846,9	2,7 h 2,58 h	^{56}Mn

* Para a determinação de Ca
Val. Exp. = Valor Experimental
Val. Tab. = Valor Tabelaado

Antes de iniciar as análises das amostras de magnesita, realizou-se um estudo com traçadores radioativos para verificar qual o comportamento do sistema de separação que se pretendia adotar.

Como já foi dito no Capítulo IV, em todas as provas em que se usaram traçadores radioativos, adicionaram-se cerca de 100 miligramas de magnesita não irradiada às soluções marcadas, para manter as mesmas condições em que posteriormente seriam realizadas as análises das amostras.

O comportamento do grupo dos lantanídeos, no esquema de separação adotado, foi estudado por meio do $^{152-154}\text{Eu}$ como traçador.

Após comprovar a viabilidade do sistema de separação, foram realizados testes objetivando obter a melhor eficiência possível na separação e um rendimento reprodutível.

Os resultados obtidos nas melhores condições estudadas e que depois foram aplicadas nas análises encontram-se na Tabela V-2.

V.1 – Testes Estatísticos Usados

Para avaliar quantitativamente o desempenho de um método analítico, é necessário o cálculo das estimativas de alguns parâmetros estatísticos como a média e desvio padrão.

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 estimativa da média, \bar{X} . Por isso esta grandeza está relacionada com a precisão do método.

A estimativa do desvio padrão, σ , é dada por s , calculado por meio da fórmula:

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

onde:

x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) = são os resultados obtidos

\bar{x} = é a média dos resultados

n = número de resultados

O desvio padrão assim definido caracteriza a incerteza que acompanha cada um dos n resultados.

O desvio padrão relativo, s_{rel} , é calculado pela expressão:

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} 100$$

Um problema que surge frequentemente após a obtenção de uma série de resultados analíticos é o da rejeição de um ou mais valores 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 $r_{máximo}$ e $r_{mínimo}$ ⁽³⁶⁾, assim definidos:

$$r_{máx} = \frac{X_{máx} - \bar{X}}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

$$r_{mín} = \frac{|X_{mín} - \bar{X}|}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

onde $X_{máx}$ e $X_{mín}$ são, respectivamente, os valores de X_i máximo e mínimo no conjunto.

Tabela V.2

Resultados para os Rendimentos das Separações de Ferro, Escândio, Cobre, Cobalto e Lantanídeos

ELEMENTO	PROVAS (%)						MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO RELATIVO
	1	2	3	4	5	6			%
Ferro	91,8	93,2	92,8	93,9	93,6	93,1	93,07	0,67	0,72
Escândio	97,0	97,8	96,6	97,4	97,2	97,5	97,25	0,44	0,45
Cobre	95,0	93,2	94,4	94,8	93,7	94,3	94,23	0,62	0,66
Cobalto	94,8	93,1	94,5	94,2	93,7	94,0	94,05	0,60	0,64
Lantanídeos	99,1	100,2	99,8	100,0	100,1	100,0	99,87	0,40	0,40

Esse critério era aplicado a cada conjunto de resultados obtidos para uma mesma medida. Os valores de $r_{m\acute{a}x}$ ou $r_{m\acute{i}n}$ experimentais eram comparados com os valores tabelados para um nível de significância de 0,05 com n-2 graus de liberdade.

V.2 – Sensibilidade do Método

O menor valor determinável quantitativamente, para cada elemento analisado, foi calculado por meio das áreas dos fotopicos característicos de cada radioisótopo formado pela irradiação das amostras e padrões. Este valor limite foi calculado admitindo-se um desvio padrão relativo de 10%, conforme o critério adotado por Currie⁽¹⁶⁾.

A massa mínima determinável para o manganês foi calculada na amostra com maior teor de impurezas e na amostra mais pura. Foi adotado este critério, porque a contribuição do efeito Compton na amostra que apresenta maior porcentagem de impurezas é bem mais acentuada que nas demais. Por outro lado, na amostra de magnesita mais pura, a contribuição do efeito Compton é pequena.

Como na fórmula IV.1, o valor μ_b leva em consideração a contribuição do efeito Compton, deve-se obter valores diferentes para o limite de determinação dos elementos nas várias amostras. Com o critério adotado, pode-se afirmar que esse limite está entre os valores calculados, para todas as amostras de magnesita. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.3.

Tabela V.3

Resultados dos Cálculos para os Limites de Sensibilidade

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DETERMINÁVEL QUANTITATIVAMENTE
Manganês	0,009% a 0,045% (*)
Ferro	0,018%
Escândio	9,3 ppb
Cálcio	0,07%
Cobre	9,9 ppm
Cobalto	1,5 ppm

(*) Variação dos limites de determinação do manganês nas 10 amostras analisadas.

V.3 – Análise Quantitativa das Amostras de Magnesita

Para possibilitar uma melhor visão de conjunto do trabalho realizado, apresenta-se na Figura 5-1 o esquema do método analítico adotado. Com essa mesma finalidade, os resultados das experiências efetuadas foram colocados sob a forma de um quadro sinóptico no qual estão incluídas, em cada Tabela, quatro colunas. Na primeira coluna temos a identificação das amostras. Na coluna seguinte aparece a média dos valores encontrados e, a seguir, estão registrados os resultados correspondentes aos valores do desvio padrão e do desvio padrão relativo.

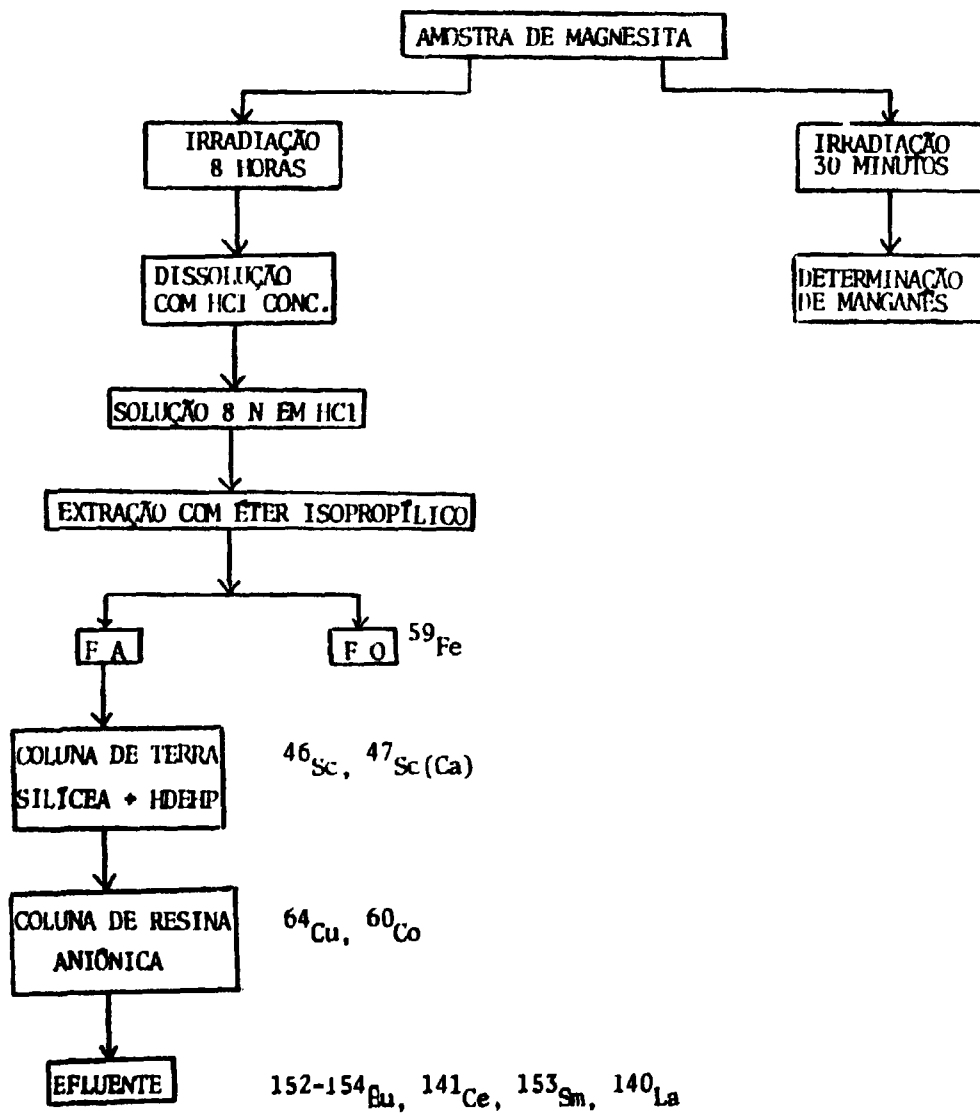


Figura 5.1 - Esquema do método analítico adotado

Na Tabela V-4 apresentam-se os resultados das análises não destrutivas para o manganês, cuja concentração varia de 0,31% para as amostras II e VII até 0,021% para a amostra III.

Os resultados da determinação dos elementos por método destrutivo estão registrados nas Tabelas V-5 a V-13.

Tabela V.4
Resultados para a Determinação de Manganês

Amostra	Média (°) (%)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	0,220	0,004	1,8
II	0,310	0,015	4,8
III	0,021	0,001	4,7
IV	0,025	0,001	4,0
V	0,270	0,015	5,5
VI	0,035	0,001	2,8
VII	0,310	0,005	1,6
VIII	0,040	0,001	2,5
IX	0,040	0,001	2,5
X	0,042	0,001	2,4

(°) Média de 10 resultados para cada amostra.

Tabela V.5
Resultados para a Determinação de Ferro

Amostra	Média (°) (%)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	1,20	0,08	6,7
II	0,53	0,02	3,7
III	0,24	0,01	4,2
IV	0,28	0,01	3,8
V	0,51	0,03	5,9
VI	0,57	0,05	8,8
VII	0,25	0,01	4,0
VIII	0,63	0,01	1,6
IX	0,76	0,01	1,3
X	0,74	0,01	1,3

(°) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.6
Resultados para a Determinação de Escândio

Amostra	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
	(ppb)		
I	70	3	4,3
II	110	8	7,3
III	47	7	14,9
IV	24	4	16,6
V	110	7	6,4
VI	110	5	4,5
VII	49	6	12,2
VIII	100	15	15,0
IX	45	3	6,6
X	32	3	9,4

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.7
Resultados para a Determinação de Cálcio

Amostra	Média (*)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
	(%)		
I	0,65	0,03	4,6
II	0,13	0,02	15,4
III	0,390	0,005	5,6
IV	0,16	0,01	6,2
V	0,090	0,006	6,7
VI	0,15	0,01	6,7
VII	0,21	0,01	4,8
VIII	0,38	0,02	5,3
IX	0,29	0,02	6,9
X	0,23	0,04	17,4

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.8
Resultados para a Determinação de Cobre

Amostra	Média (*) (ppm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	(**)		
II	67,7	1,3	1,9
III	38,9	2,2	5,7
IV	48,5	2,0	4,1
V	31,9	0,9	2,8
VI	37,9	1,6	4,2
VII	42,8	1,4	3,3
VIII	37,7	1,1	2,9
IX	21,0	1,6	7,6
X	12,2	0,9	7,4

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

(**) Não foi detectado.

Tabela V.9
Resultados para a Determinação de Cobalto

Amostra	Média (*) (ppm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	2,1	0,1	4,8
II	10,7	1,0	9,3
III	3,9	0,3	7,7
IV	1,8	0,1	5,5
V	6,2	0,3	4,8
VI	2,0	0,1	5,0
VII	7,4	0,4	5,4
VIII	0,68	0,21	30,7
IX	2,9	0,3	10,3
X	1,7	0,1	5,9

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.10

Resultados para a Determinação de Sarmário

Amostra	Média (*) (ppm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	0,21	0,01	4,8
II	0,29	0,01	3,4
III	0,042	0,002	4,8
IV	0,045	0,002	4,4
V	0,24	0,02	8,3
VI	0,25	0,01	4,0
VII	0,32	0,01	3,1
VIII	0,21	0,01	4,8
IX	0,27	0,02	7,4
X	0,29	0,02	6,9

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.11

Resultados para a Determinação de Európio

Amostra	Média (*) (ppb)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	110	9	8,2
II	75	6	8,0
III	7	1	14,3
IV	17	2	11,8
V	67	9	13,4
VI	62	2	3,2
VII	100	7	7,0
VIII	66	4	6,1
IX	72	10	13,9
X	64	8	12,5

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.12

Resultados para a Determinação de Cério

Amostra	Média (*) (ppm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	0,58	0,12	20,6
II	1,42	0,18	12,7
III	0,22	0,04	18,2
IV	0,40	0,04	10,0
V	1,21	0,19	15,7
VI	1,54	0,26	16,9
VII	1,23	0,16	13,0
VIII	1,20	0,09	7,5
IX	2,13	0,23	10,8
X	1,5	0,20	13,3

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

Tabela V.13

Resultados para a Determinação de Lantânio

Amostra	Média (*) (ppm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
I	0,190	0,005	2,6
II	0,44	0,02	4,5
III	0,037	0,005	13,5
IV	0,21	0,01	4,8
V	0,30	0,03	10,0
VI	0,46	0,02	4,3
VII	0,37	0,01	2,7
VIII	0,69	0,02	2,9
IX	0,40	0,02	5,0
X	0,50	0,04	8,0

(*) Média de 5 resultados para cada amostra.

O presente Capítulo trata apenas da apresentação dos resultados. A discussão completa dos valores obtidos e as conclusões gerais a respeito do desempenho da análise por ativação não destrutiva e com separação química serão apresentados no Capítulo VI.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Como neste trabalho foram determinados vários elementos, passaremos a discutir a eficiência das técnicas adotadas na separação química de cada um deles e também os resultados obtidos, analisando-os quanto à sensibilidade, precisão e exatidão.

VI.1 – Manganês

É o único elemento que foi analisado sem separação química, nas análises das amostras de magnesita. A análise por ativação com nêutrons é extremamente sensível para este elemento. Neste trabalho, como o teor de manganês nas amostras era razoavelmente alto (0,021% a 0,31%), conforme os resultados da Tabela V-4, não foi preciso escolher as condições que explorassem ao máximo a sensibilidade do método. Como já foi mencionado anteriormente, a presença de um excesso de magnésio não permite uma análise imediata do manganês, porque é preciso deixar decair a atividade do ^{27}Mg formado.

Entretanto, seriam suficientes cerca de duas a três horas para eliminar a interferência do ^{27}Mg ($T_{1/2} = 9,5$ m), mesmo que a desproporção entre as massas de magnésio e manganês fosse muito grande, isto é, se a concentração de manganês na magnesita fosse da ordem de partes por milhão ou menos.

O tempo de resfriamento adotado nas análises de manganês foi cerca de 17 horas, isto é, a atividade era aproximadamente 100 vezes menor que a inicial. Mesmo nas condições desfavoráveis adotadas, isto é, tempo de irradiação de 30 minutos e tempo de resfriamento de 17 horas, calculou-se que a sensibilidade do método de análise por ativação para o manganês nas amostras de magnesita oscila entre 0,045% e 0,009% para as amostras II e III respectivamente, usando um fluxo de 5×10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

A exatidão das análises de manganês, como também a de qualquer outro elemento analisado neste trabalho, não pode ser discutida rigorosamente, porque o método não foi testado com padrões de composição semelhante à das amostras. Pode-se, porém, presumir que os valores achados sejam corretos, já que a meia vida do ^{56}Mn , determinada experimentalmente em cada amostra irradiada, coincide com a meia vida teórica. Além disso, as amostras de magnesita não contêm nenhum elemento com seção de choque alta que pudesse causar interferência por sombreamento provocado pela própria matriz. Como cuidado adicional, para evitar uma eventual interferência deste tipo, as massas irradiadas eram sempre pequenas, da ordem de 100 miligramas.

A precisão das análises, conforme pode ser visto na Tabela V-4, pode ser considerada boa, pois o maior desvio padrão relativo encontrado foi de 5,5% (amostra V).

O que chama a atenção nas amostras de magnesita, em relação ao manganês, é que aquelas que contêm acima de 0,2% de manganês (amostra I, II V e VII) apresentam uma coloração rosada, característica de muitos sais deste elemento.

VI.2 – Ferro

A separação do ferro por extração com éter isopropílico, embora não tenha sido quantitativa conforme pode ser visto pelos resultados dos testes realizados com traçador de ^{59}Fe (Tabela V-2), deu uma boa reprodutibilidade. Em seis determinações, o desvio padrão relativo foi de apenas 0,72% o que assegura uma boa precisão na correção dos resultados analíticos, considerando um rendimento de 93,07%.

Quanto à precisão dos resultados das análises de ferro nas amostras, apresentados na Tabela V-5, pode ser considerada muito boa, a não ser para as amostras I e VI onde o desvio padrão relativo foi de 6,7% e 8,8% respectivamente. Como a técnica operacional foi a mesma em todas as análises, poderiam surgir dúvidas quanto à homogeneidade das duas amostras. Se assim fosse, essas amostras deveriam apresentar irregularidades também nas análises dos demais elementos o que, porém, não foi observado. Deve-se admitir, por isso, que a própria natureza aleatória dos resultados seja responsável por essas discrepâncias.

A análise por ativação não é um método analítico ideal para a determinação do ferro, porque este elemento não possui características nucleares favoráveis à ativação com nêutrons. Embora o teor de ferro fosse alto nas amostras analisadas (1,20% e 0,24%), preferiu-se desenvolver um esquema de separação para obter a atividade do ^{59}Fe isolada das demais e assim poder usar um detector de NaI(Tl) nas contagens. O método desenvolvido nessas condições permite analisar até 0,018% de ferro e que pode ser útil para amostras com essa ordem de concentração.

VI.3 – Escândio e Cálcio

O cálcio, como o ferro, é outro elemento cuja análise não é favorecida pela ativação com nêutrons.

Para a determinação de cálcio por análise por ativação é conveniente usar a atividade do ^{47}Sc , descendente do ^{47}Ca . Essa peculiaridade permite a determinação simultânea de cálcio e escândio, quando se faz a separação química deste elemento.

As características nucleares do ^{47}Sc ($T_{1/2} = 82,3$ hrs, energia do raio gama de 159,4 keV) e do ^{46}Sc ($T_{1/2} = 84$ dias; energia de raios gama de 889 e 1120 keV), obtido por ativação do ^{46}Sc presente na amostra, são suficientemente distintas para que não haja interferência mútua nos espectros de raios gama, mesmo quando nas contagens são usados detectores de NaI(Tl).

Neste trabalho, para a separação do escândio usou-se a técnica de cromatografia de extração, usando ácido di-2-etilhexilfosfórico como agente extrator. Esta técnica, muito recomendada especificamente para escândio, deu ótimos resultados, conforme pode ser visto, na Tabela V-2, pelos rendimentos obtidos com traçador de ^{47}Sc . A reprodutibilidade foi excelente, dando um desvio padrão relativo de 0,45% em seis determinações cuja média foi de 97,25%. Como já foi comentado para o caso do ferro, este rendimento muito bem determinado não deve ter influído de modo apreciável na precisão das determinações de escândio e cálcio.

A concentração de escândio nas amostras é baixíssima (24 a 110 partes por bilhão) conforme pode ser visto na Tabela V-6. Diante disso, é admissível que a precisão dos resultados não seja tão boa como a dos resultados anteriores.

O cálcio, conforme foi visto no Capítulo II deste trabalho, está sempre presente em jazidas de magnesita, em maior ou menor proporção. Nas amostras analisadas, não se observa grande variação na porcentagem de cálcio (0,090% a 0,65%), conforme os resultados da Tabela V-7. Como o método é pouco sensível para o cálcio, a precisão dos resultados pode ser considerada razoável.

A simplicidade da separação química e a possibilidade da determinação simultânea com o escândio, justificam o uso dessa técnica para a análise de cálcio, sempre que possível. Deve-se reconhecer que as concentrações de cálcio e escândio nas amostras analisadas foram ideais para a análise conjunta desses dois elementos. Como ilustração, apresenta-se na Figura 6-1, o espectro de raios gama obtido na contagem do escândio separado da amostra.

Se a concentração de escândio fosse da ordem de 10 partes por milhão ou mais, a análise do cálcio seria prejudicada, porque a atividade do ^{47}Sc provocaria um aumento na contribuição do termo μ_b na fórmula IV-1, resultando numa diminuição de sensibilidade para a análise do cálcio.

A sensibilidade para a determinação do escândio, nas amostras analisadas e nas condições de irradiação e contagem adotadas no trabalho, é de 9,3 partes por bilhão admitindo-se um erro de 10% causado pela imprecisão das contagens.

Para o cálcio a sensibilidade depende da concentração do escândio. Para ter uma ordem de grandeza do limite de determinação para o cálcio, aplicou-se o critério de Currie⁽¹⁶⁾ aos resultados obtidos na amostra I que contém 0,65% de cálcio e 70 partes por bilhão de escândio. O valor achado como limite foi da ordem de 10 microgramas de cálcio. Como nas análises foram usadas 100 miligramas de amostra, conclui-se que o limite de determinação de cálcio em amostras com concentração de escândio de aproximadamente 100 partes por bilhão é de cerca de 0,01%.

VI.4 – Cobre e Cobalto

Como o ^{64}Cu e o ^{60}Co apresentam picos com energias diferentes no espectro de raios gama, foi possível a determinação conjunta desses dois elementos, usando para as contagens um detector de NaI(Tl).

A intensidade do fotopico do ^{64}Cu era bem maior que a dos fotopicos do ^{60}Co o que permitiu a análise do cobre sem uma interferência sensível do efeito Compton provocado pelos fotopicos de energia mais alta. Para a análise do cobalto, foi preciso esperar cerca de dois dias de decaimento para poder aplicar a técnica de subtração de espectros, porque o pico de raios gama do ^{64}Cu de 1,34 MeV interfere na determinação de cobalto. A técnica de subtração de espectros é favorável no caso do cobre, porque o fotopico de referência (511 keV) na subtração é bem mais intenso que o fotopico interferente (1,34 MeV) o que facilita visualmente o operador. Na Figura 6-2 apresenta-se o espectro composto do ^{60}Co e ^{64}Cu e na Figura 6-3 tem-se o espectro do ^{60}Co depois de subtraído o ^{64}Cu .

A separação química de cobre e cobalto, na forma de clorocomplexos negativos, por meio de resina aniônica, mostrou ser bastante eficiente principalmente quanto à reprodutibilidade dos resultados (Tabela V-2). Para os dois elementos o desvio padrão relativo foi de 0,66% e 0,64% respectivamente e o rendimento da separação foi da ordem de 94%.

Deve-se salientar, também neste caso, que, se a concentração de cobalto fosse muito maior em relação à do cobre, o efeito Compton devido aos fotopicos do cobalto diminuiria a sensibilidade da determinação do cobre, podendo até exigir a separação química dos dois elementos.

Pelos resultados obtidos nas análises (Tabelas V-8 e V-9), observa-se que não há uma grande variação de concentração de cobre e cobalto nas amostras analisadas, a não ser para a amostra I, onde o cobre não foi detectado. Este fato causou surpresa, mas o resultado foi confirmado por várias análises. Ao mesmo tempo, este resultado anômalo para o cobre serviu para provar que as peneiras de cobre usadas na preparação das amostras não foram uma fonte de contaminação.

O limite de sensibilidade para a determinação quantitativa de cobre e cobalto foi de 8,9 ppm e 1,6 ppm respectivamente, admitindo-se um erro de 10% devido às contagens.

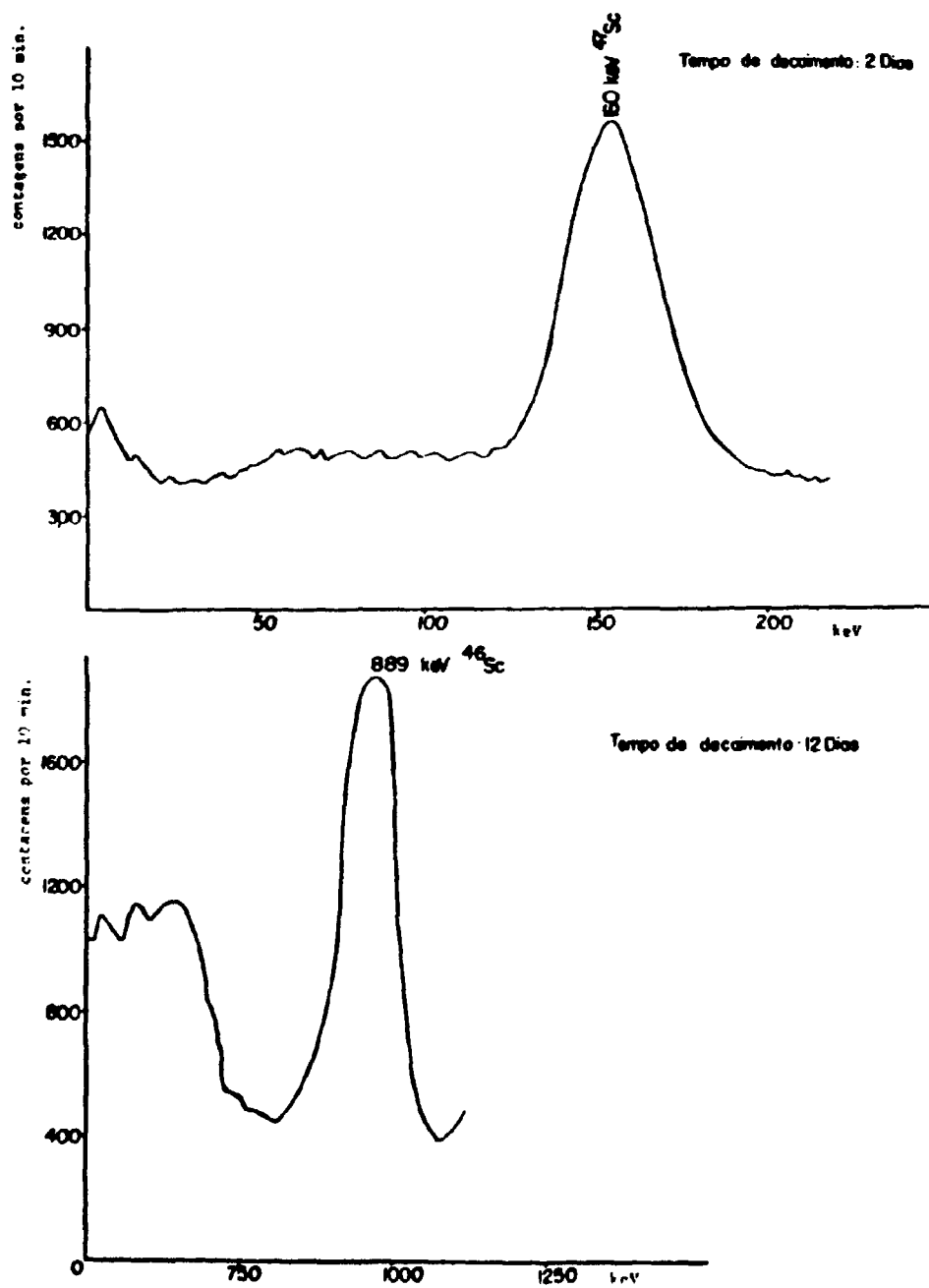


Figura 6.1 - Espectros de raios gama da separação de escândio

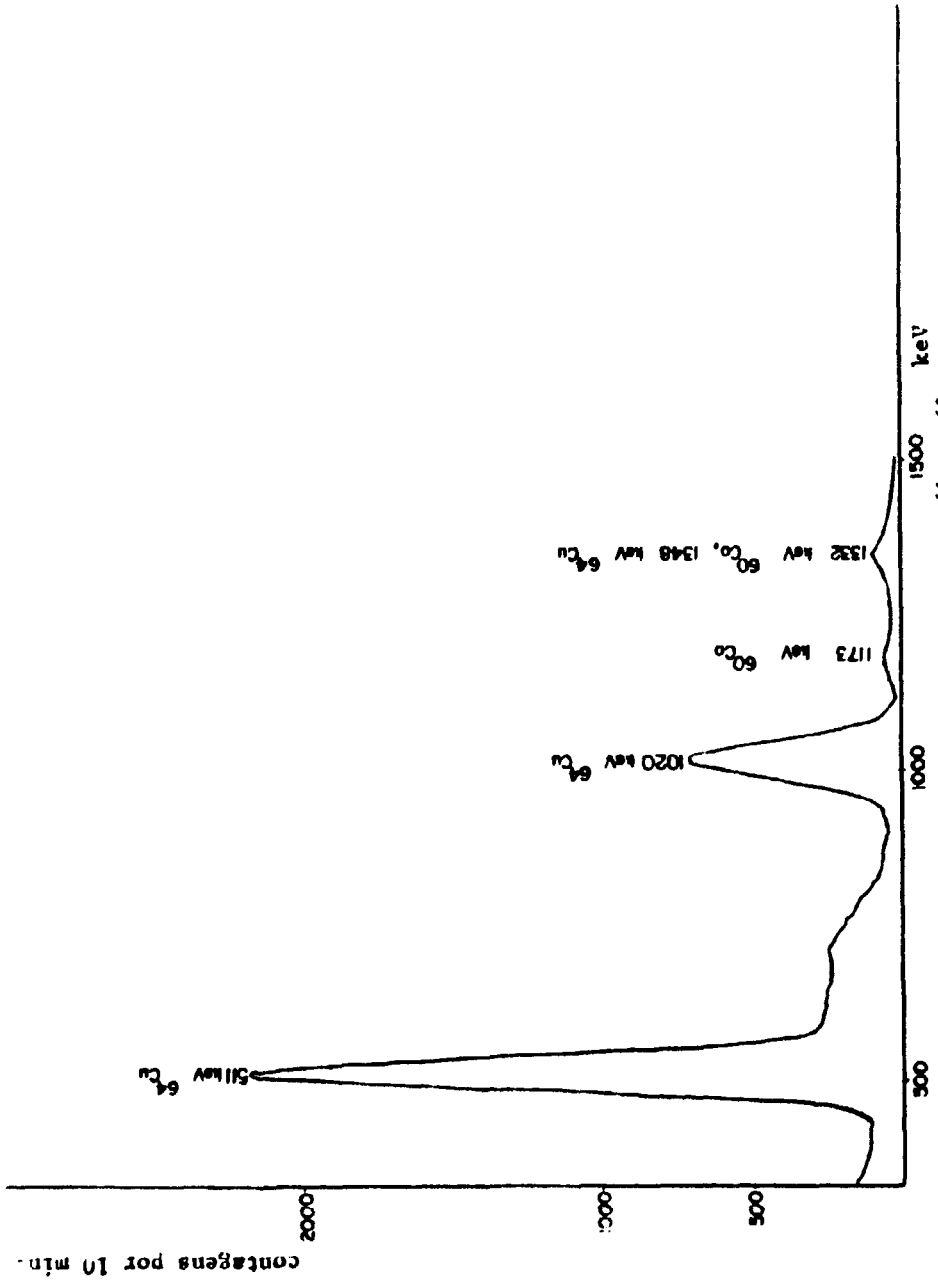


Figura 6.2 - Espectros de raios gama de ^{64}Cu e ^{60}Co

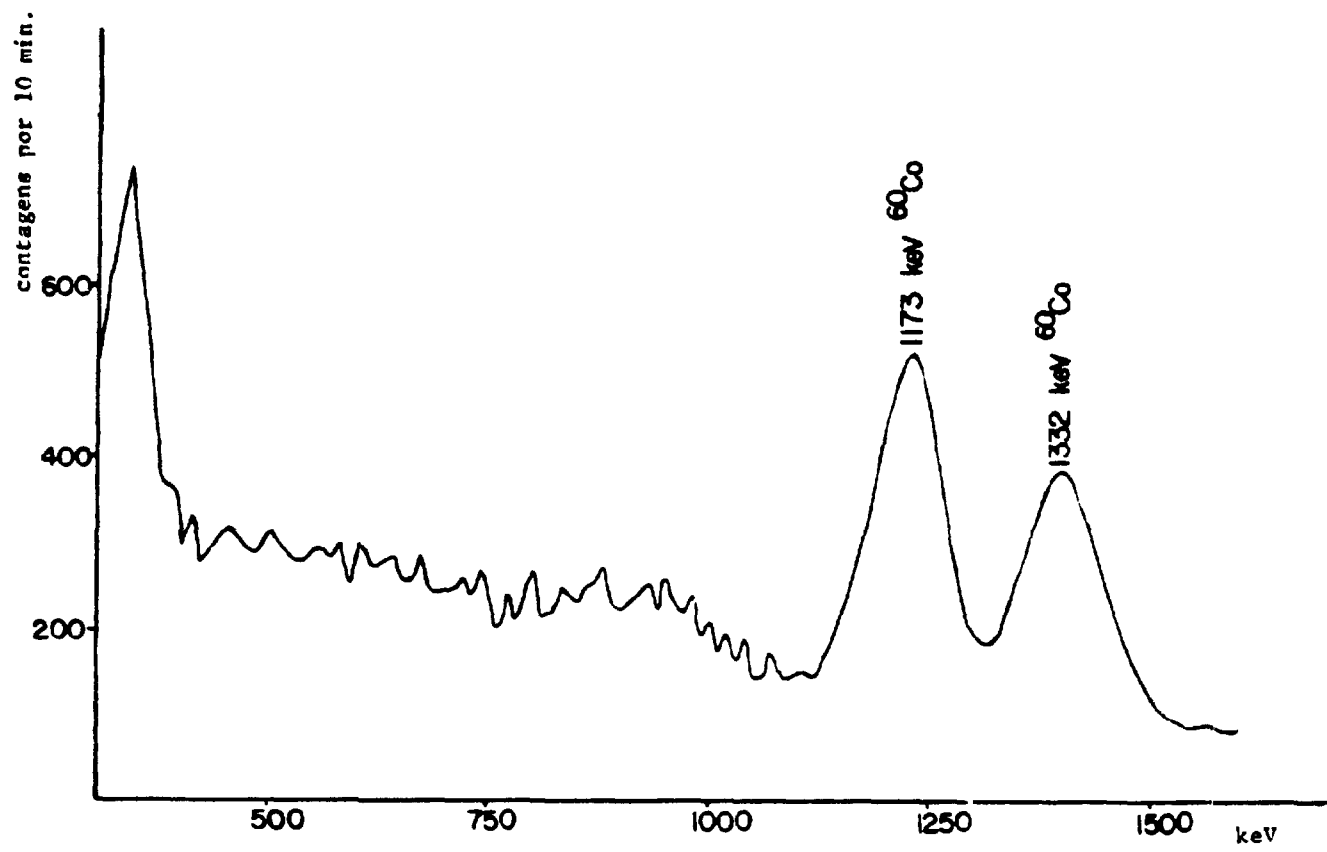


Figura 6.3 - Espectro da fração de ^{60}Co após a subtração do ^{64}Cu

VI.5 – Lantanídios

O comportamento dos lantanídios, no esquema de separação apresentado, foi estudado por meio do traçador de $^{152-154}\text{Eu}$. Pelos resultados obtidos (Tabela V-2) conclui-se que este grupo de elementos se encontra no efluente da resina aniônica, sem sofrer perdas durante o processo.

O espectro de raios gama obtido nas análises é bastante complexo, conforme se pode verificar na Figura 6-4 obtido nas contagens para uma das análises da amostra V.

Quatro elementos do grupo puderam ser determinados com precisão razoável, levando em consideração a baixa concentração desses elementos nas amostras.

Na Tabela V-10 verifica-se uma variação bastante significativa nas concentrações de samário nas amostras III e IV, comparadas com a concentração na amostra VII. Esta mesma variação se observa nas Tabelas V-11, V-12 e V-13 para európio, cério e lantânio. Este fato não é para surpreender, porque a proporção de cada lantanídio no grupo mantém uma certa constância nos minerais. Entretanto, esta variação de concentração em amostras diferentes pode ser de interesse para uma interpretação de caráter genquímico.

As contagens do grupo dos lantanídios foi feita em detector de Ge-Li e para obter os resultados apresentados foram necessárias contagem da ordem de 200 minutos, em virtude da concentração dos elementos e da eficiência do detector.

O cálculo do limite de detecção para esses elementos não tem muito sentido, porque varia com a composição da amostra.

VI.6 – Conclusões Gerais

A análise da magnesita por ativação com nêutrons, obedecendo ao esquema de separação proposto neste trabalho, provou ser um método rápido, simples e de precisão razoavelmente boa para os elementos analisados. Quanto à exatidão, pode-se supor que seja boa, em base à reprodutibilidade dos resultados obtidos no estudo dos rendimentos e à homogeneidade dos resultados das análises.

Uma das falhas da análise por ativação no caso das análises de magnesita é a impossibilidade de determinar elementos de meia vida curta, como é o caso do alumínio, por exemplo. O alumínio é um elemento presente, em maior ou menor proporção, em grande número de minerais. Bodenlos^(6,7) encontrou alumínio em todas as amostras de magnesita analisadas. No caso da análise por ativação, a atividade do ^{27}Mg de 9,5 minutos de meia vida não permite analisar alumínio, porque o ^{26}Al que se forma por ativação com nêutrons tem 2,3 minutos de meia vida. Seria preciso desenvolver um método de separação ultra rápido para analisar alumínio e, mesmo assim, a sensibilidade não seria boa, porque deve-se admitir que, na melhor das hipóteses, grande parte da atividade do alumínio teria decaído.

Convém notar que a simplicidade e rapidez do método dependem muito do fato de ter sido conservado o mesmo meio, HCl 8 N, em todas as etapas de separação dos grupos de elementos.

Procurou-se limitar ao mínimo o número de elementos em cada grupo para ser possível o uso de um detector de NaI(Tl) e garantir assim uma boa sensibilidade nas determinações quantitativas. O ferro, por exemplo, poderia ter sido incluído no grupo do cobre e cobalto, porque também forma um cloro-complexo de carga negativa. Nessa hipótese, as contagens deveriam ter sido feitas em detector de Ge-Li, durante períodos de tempo bem maiores. Levando em conta o fator tempo e facilidade de contagem, optou-se pela separação do ferro por extração com solvente que é uma técnica simples e permite que sejam feitas várias análises simultaneamente.

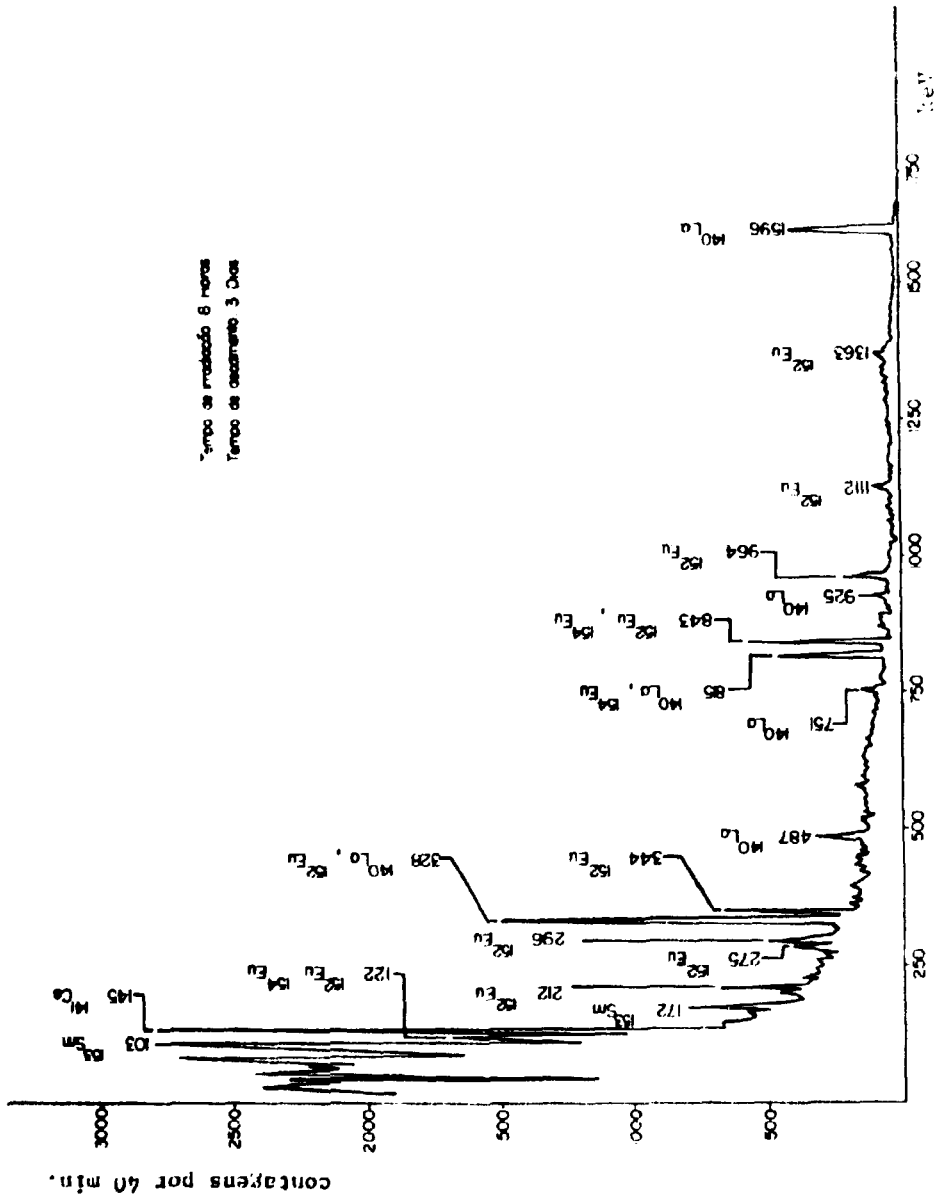


Figura 6.4 - Espectro de raios gama da fração dos lantanídeos da amostra V

Embora o esquema analítico tenha sido aplicado à magnesita, pode ser estendido a outros minérios do grupo da calcita (carbonatos) tendo-se que fazer, obviamente, um estudo prévio das interferências possíveis em cada novo tipo de matriz.

De acordo com os trabalhos de Bodenlos^(6,7) sobre as jazidas de magnesita do Ceará e da Bahia, a presença de ferro nas amostras pode ser causada por pirita (sulfeto de ferro natural). Entretanto, conforme foi mencionado no Capítulo II deste trabalho, o ferro II pode substituir o magnésio na estrutura cristalina na magnesita, de modo que esta hipótese não pode ser desprezada.

Quanto ao manganês, Bodenlos^(6,7) confirma não ter uma explicação plausível que justifique sua presença na magnesita.

O cobre, o cobalto, o escândio e os lantanídeos, não determinados no trabalho de Bodenlos^(6,7) são elementos que podem ter um significado importante do ponto de vista geológico.

Com este trabalho, espera-se ter dado uma contribuição, do ponto de vista da química analítica, ao desenvolvimento de pesquisas geológicas.

APÊNDICE

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS DE INTERESSE PARA ESTE TRABALHO

Radioisótopo	Meia Vida	% do isótopo	σ do isótopo	Energia dos Fótons
		alvo	alvo (barns)	(keV)
^{56}Mn	2,58 h	100	13,2	846,9; 1810,7; 2112,8
^{59}Fe	45,1 d	0,33	1,2	192,5; 1098,6; 1291,5
^{47}Sc	3,43 d	0,0033	0,25	160,0
^{46}Sc	83,9 d	100	23	889,4; 1120,3
^{64}Cu	12,8 h	69,09	4,51	511,0 ^o ; 1345,5
^{60}Co	5,24 a	100	37	1173,1; 1332,4
^{152}Eu	12,2 a	47,82	1500	121,8; 244,6; 344,2; 1407,5
^{141}Ce	32,5 d	88,48	0,54	145,4
^{153}Sm	47,1 h	26,72	210	103,2
^{140}La	40,22 h	99,91	9,55	328,6; 486,8; 815,5; 1595,4

^o Pico de aniquilação

ABSTRACT

A method employing activation analysis with thermal neutron was developed for the determination of minor and trace elements in magnesite samples from the states of Ceará and Bahia (Brazil). Ten samples were analyzed.

A qualitative analysis of the samples indicated the presence of Mn, Fe, Sc, Ca, Cu, Co and some of the lanthanides.

The experimental part includes a non-destructive analysis of manganese and analysis with chemical separation of the other elements, individually or in groups, after sample dissolution.

The dissolutions were made with concentrated HCl and the further separations were carried out in 8 N HCl medium.

Iron was separated by means of an extraction of HFeCl_4 with isopropyl ether. Scandium and calcium were determined by retention of scandium with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP). The activities of ^{46}Sc and ^{47}Sc (a ^{137}Cs descendant) were employed for the analysis of scandium and calcium in the sample.

In the effluent of the kieselguhr column copper and cobalt were determined, after retention in an anionic resin of the CuCl_2 and CoCl_2 complexes.

Finally, in the effluent of the resin, the lanthanide group was separated by oxalate precipitation. In the gamma-ray spectrum of this precipitate the elements europium, cerium, samarium and lanthanum were determined.

A detailed study of the possible interferences in the neutron activation analysis of the elements analysed was also made.

The precision and accuracy of the results obtained and the sensitivity of the method are discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. *J. Radioanal. Chem.*, 3:99-125, 1969.
- AHRENS, L. H. *Distribution of the elements in our planet*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1965. p.110.
- ASHLEY, S. E. Q. & MURRAY JR., W. M. Complete removal of ferric chloride from solution. *Ind. Engng Chem. analyt. Edn.*, 10(7):367-8, Jul. 1938.
- ATALLA, L. T. *Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
- AXELROD, J. & SWIFT, E. H. The extraction of ferric iron from hydrochloric acid solutions by dichloroethyl ether and the formula of the iron compound in the ether. *J. Am. chem. Soc.*, 62(1):33-6, Jan. 1940.
- BODENLOS, J. A. Magnesite deposits in the Serra das Éguas, Brumado, Bahia, Brazil. *Geol. Surv. Bull. (Washington)*, (975-C), 1954.
- BODENLOS, J. A. Magnesite deposits of central Ceará, Brazil. *Geol. Surv. Bull. (Washington)*, (962-C), 1950.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

8. BRUNFELT, A. O. & STEINNES, E. Instrumental neutron-activation analysis of "standard rocks". *Geochim. cosmochim. Acta*, 30:921, 1966.
9. BULLOCK, J. I. & TUJCK, D. G. Solvent extraction of amionic sulphato, selenato and oxalato complexes of mercury (II). *J. inorg. nucl. Chem.*, 28:1103-10, 1966.
10. CARDOSO, A. *Determinação de manganês em minério por ativação usando califórnio 252 como fonte de nêutrons*. São Paulo, 1976. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo)
11. CERRAI, E.; TESTA, C.; TRIULZI, C. Separation of rare earths by column chromatography with cellulose powder treated with di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. Part 1. *Energia nucl. (Milano)*, 9(4):193-200, apr. 1962.
12. CERRAI, E.; TESTA, C.; TRIULZI, C. Separation of rare earths by column chromatography with cellulose powder treated with di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. Part 2. *Energia nucl. (Milano)*, 9(7):377-85, lug. 1962.
13. CHRIS, C. L. & HOSTETLER, P. B. Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (III). The activity product constant of magnesite. *Am. J. Sci.*, 268:439, 1970.
14. COBB, J. C. Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting. *Analyt. Chem.*, 39(1):127-31, Jan. 1967.
15. COVELL, D. F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. *Analyt. Chem.*, 31(11):1785-90, Nov. 1959.
16. CURRIE, L. A. Limits for quantitative determination: application to radiochemistry. *Analyt. Chem.*, 40(3):586-93, Mar. 1968.
17. DANA, J. D. *Manual de mineralogia*, V.2. Rio de Janeiro, Livro técnico, 1969. p.356, 366.
18. DODSON, R. W.; FORNEY, G. J.; SWIFT, E. H. The extraction of ferric chloride from hydrochloric acid solutions by isopropyl ether. *J. Am. chem. Soc.*, 58(12):2573-7, Dec. 1936.
19. FISCHER, D. E. & CURRIE, R. L. Instrumental activation analysis of meteorites involving both thermal and fast neutrons. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiochemical methods of analysis: proceedings of the symposium on... held in Salzburg, 19-23 October, 1964. V.1*. Vienna, 1965. p.217-28. (Proceedings series).
20. GOLDSCHMIDT, V. M. Geochimische Verteilung Gesetze der elemente. *Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, 1:1, 1925.
21. GOTO, T. & SMUTZ, M. Separation factors for solvent extractions processes: the system of 1M Di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid (in AMSCO 125-82)-Pr-Nd salts as an example. *J. inorg. nucl. Chem.*, 27:1369-79, 1965.
22. HEALY, T. V. Rapid solvent extraction methods for fission product separation and analysis. *Radiochim. Acta*, 2:52-7, 1963.
23. KEAYS, R. R.; GANAPATHY, R.; LAUL, J. C.; KRAHENBUHL, U.; MORGAN, J. W. The simultaneous determination of 20 trace elements in terrestrial, lunar and meteoritic material by radiochemical neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, 72:1-29, 1974.

24. KRAUS, K. A. & MOORE, G. E. Anion exchange studies. VI. The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid. *J. Am. chem. Soc.*, 75(6):1460-2, Mar. 1953.
25. KRAUS, K. A. & NELSON, F. Anion-exchange studies. X. Ion exchange in concentrated electrolytes. Gold (III) in hydrochloric acid solutions. *J. Am. chem. Soc.*, 76(3):984-7, Feb. 1954.
26. KRAUS, K. A.; NELSON, F.; CLOUGH, F. B.; CARLSTON, R. C. Anion exchange studies. XVI. Adsorption from lithium chloride solutions. *J. Am. chem. Soc.*, 77(5):1391, Mar. 1955.
27. KRAUS, K. A.; NELSON, F.; SMITH, G. W. Anion-exchange studies. IX. Adsorbability of a number of metals in hydrochloric acid solutions. *J. phys. Chem. (Washington)*, 58(1):11-7, Jan. 1954.
28. LAMB, J. F.; PRUSSIN, S. G.; HARRIS, J. A.; HOLLANDER, J. M. Application of lithium-drifted germanium gamma ray detectors to neutron activation analysis nondestructive analysis of a sulfide ore. *Analyt. Chem.*, 38(7):B13-8, Jun. 1966.
29. LANGMUIR, A. C. The determination of nickel in nickel ores. *J. Am. chem. Soc.*, 22:102, 1900.
30. LINDGREN, W. *Minerals deposits*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1933. p.388.
31. MOORE, G. E. & KRAUS, K. A. Adsorption of iron by anion exchange resins from hydrochloric acid solutions. *J. Am. chem. Soc.*, 72:5792-3, Dec. 1950.
32. MORRISON, G. H. Application of activation analysis to the earth sciences. *J. Radioanal. Chem.*, 18:9-20, 1973.
33. MORRISON, G. H. & FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, N. Y., Wiley, 1957. p.62.
34. MORRISON, G. H.; 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(12):1633-7, Oct. 1969.
35. NAIR, S. G. K. & SMUTZ, M. Recovery of lanthanum from didymium chloride with Di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid as solvent. *J. inorg. nucl. Chem.*, 29:1787-97, 1967.
36. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistic to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. p.58.
37. OP De BEECK, J. P. A compilation of second order reaction interferences. *J. Radioanal. Chem.*, 3:431-46, 1969.
38. PEPPARD, D. F. & MASON, G. W. Some mechanics of extraction of M(II), (III), (IV), and (VI) metals by acidic organophosphorus extractants. *Nucl. Sci. Engng*, 16:382-8, 1963.
39. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; ANDREJASICH, C. Two mono-octyl phosphoric acids, (R)(H) Po(OH), as extractants for metallic cations. Selected M(II), M(III) and M(VI) tracer studies. *J. inorg. nucl. Chem.*, 28:2347-59, 1966.
40. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; GIFFIN, G. Extraction of selected trivalent lanthanide and actinide cations by Bis(Hexoxy-ethyl) phosphoric acid. *J. inorg. nucl. Chem.*, 27:1683-91, 1961.

41. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; LEWEY, S. Di-n-octyl phosphoric acid as a selective extractant for metallic cations: selected M(III) and M(VI) tracer studies. *J. inorg. nucl. Chem.*, 27:2065-73, 1965.
42. PEPPARD, D. F.; NAMBOODIRI, M. N.; MASON, G. W. Extraction of Th(IV) as a mixed complex, nitrate or chloride, by 2-2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate. *J. inorg. nucl. Chem.*, 24:979-88, 1962.
43. PIERCE, T. B. & PECK, P. F. The extraction of the lanthanide elements from perchloric acid by Di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate. *Analyst (London)*, 88:217-21, Mar. 1963.
44. POITTO, L. W. *Determinação dos constituintes de liga de estanho-chumbo por análise por ativação*. São Paulo, 1975. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
45. QURESHI, I. H.; McCLENDON, L. T.; LaFLEUR, P. D. Extraction studies of the group IIIB-VIIB elements and the lanthanides utilizing Bis(2-ethyl-hexyl) orthophosphoric acid. *Radiochim. Acta*, 12:107-11, 1969.
46. REQUEJO, C. S. *Eliminação de oito radioisótopos interferentes na determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, abr. 1977. (IEA-Pub-470).
47. ROTHE, J. W. *Stahl Eisen*, 12:1052, 1892.
48. SAMSAHL, K. Automated neutron-activation analysis of biological material with high radiation levels. *Analyst (London)*, 93:101-6, Feb. 1968.
49. SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. New York, N. Y., Interscience, 1948. p.28.
50. SARVER, L. A. & BRINTON, H. M. P. The solubilities of some rare-earth oxalates. *J. Am. chem. Soc.*, 49:943-58, Apr. 1927.
51. SATO, T. The extraction of uranium (VI) from nitric acid solutions by Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *J. inorg. nucl. Chem.*, 25:109-15, 1963.
52. SATO, T. The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-phosphoric acid. *J. inorg. nucl. Chem.*, 24:699-706, 1962.
53. SAYLES, F. L. & FYFE, W. S. The crystallization of magnesite from aqueous solution. *Geochim. cosmochim. Acta*, 37:87-99, 1973.
54. SCHMITT, R. A. & SMITH, R. H. Abundances of Na, Sc, Cr, Mn, Fe, Co and Cu in 218 individual meteoritic chondrules via activation analysis, 1. *J. geophys. Res.*, 70:2419, 1965.
55. SHAW, V. E. & BAUER, D. J. 1964. (U. S. Bureau of mines Report 7691).
56. SMALL, H. Gell-liquid extraction-II: The separation of metallic species using ion exchange resins on conjunction with water-immiscible organic extractants. *J. inorg. nucl. Chem.*, 19:160-9, 1961.
57. SOCHAKA, R. J. & SIEKIERRKI, S. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid as the stationary phase. *J. chromat.*, 16:376, 1964.
58. SPELLER, F. N. On the separation of ferric chloride in aqueous hydrochloric acid from other metallic chlorides by ether. *Chem. News*, 83:124, 1901.

59. SPENCER, J. F. *Metals of the rare earths*. London, Green, 1919.
60. STUEBER, A. M. & GORDON, G. G. Abundances of Na, Mn, Cr, Sc and Co in ultramafic rocks. *Geochim. cosmochim. Acta*, 31:75, 1967.
61. SWIFT, E. H. The iodometric determination of iron. *J. Am. chem. Soc.*, 51(9):2682-9, Sept. 1929.
62. SZADECKZY-KARDOSS, E. Seltene Elemente und Geochimie. *Freiberg. Forschungsh.*, 58:5, 1959.
63. TROMBE, F.; LORIES, J.; MAHAN GAUNE, F.; LA BLANCHETAIS, C. H. *Traité de chimie minérale*. Paris, Mason, 1969. p.144.
64. VASCONCELLOS, M. B. A. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non-destructive methods. *J. Radioanal. Chem.*, 44:55-81, 1978.
65. VICHERY, R. C. *Chemistry of the lanthanons*. New York, N. Y., Academic, 1953. p.92-7, 221.
66. WINCHESTER, J. W. Rare earth chromatography acid. *J. Chromatogr.*, 10:502, 1963.
67. WOLFE, R. A. & FOWLER, R. G. An application of spectrographic methods to chemical concentrations of trace elements in iron and steel analysis. *J. opt. Soc. Am.*, 35:86, 1945.



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