

Capítulo 3

Metodologia Analítica

Para a caracterização geoquímica dos derrames basálticos e das soleiras de diabásio da região nordeste da Província Magmática do Paraná foram utilizados dois métodos analíticos. As determinações dos óxidos de elementos maiores e menores, e dos traços Cr, Ni, Sr, Zr, Y e Nb foram efetuadas no Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP – Rio Claro), mediante o emprego da técnica de fluorescência de Raios – X.

O método utilizado para a determinação de elementos-traço, incluindo os elementos terras raras, foi a análise de ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, a qual foi efetuada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN – SP.

3.1 O Método de Análise de Ativação com Nêutrons

3.1.1 Princípios básicos

A análise por ativação com nêutrons (AAN) baseia-se na formação de isótopos radioativos, por meio de reações nucleares (Figura 3.1). Este método se diferencia da maior parte dos métodos analíticos usuais, visto que, ele se baseia em reações que ocorrem nos núcleos atômicos e não com elétrons orbitais (Bode, 1996), sendo considerado como um método de referência para análises de elementos em diferentes matrizes (Molnár, 2000) e permitindo determinar simultaneamente as concentrações de vários elementos, independentemente da forma química em que se encontram na amostra.

O método utiliza nêutrons que ao interagirem com núcleos alvos, por meio de simples choques e/ou captura, dão origem a núcleos compostos em estado altamente excitado. Estes núcleos podem perder sua energia por vários processos de desintegração, emitindo partículas e/ou radiações até voltarem novamente à estabilidade. O tipo de partícula e/ou radiação emitida depende da energia dos nêutrons de bombardeio e do núcleo atingido, sendo que, na maioria dos casos, o núcleo formado irá decair emitindo raios gama.

As reações mais comuns, como função da energia dos nêutrons, são:



Onde: A = número de massa; Z = número atômico; n = nêutron; γ = emissão gama; α = emissão alfa; p = próton.

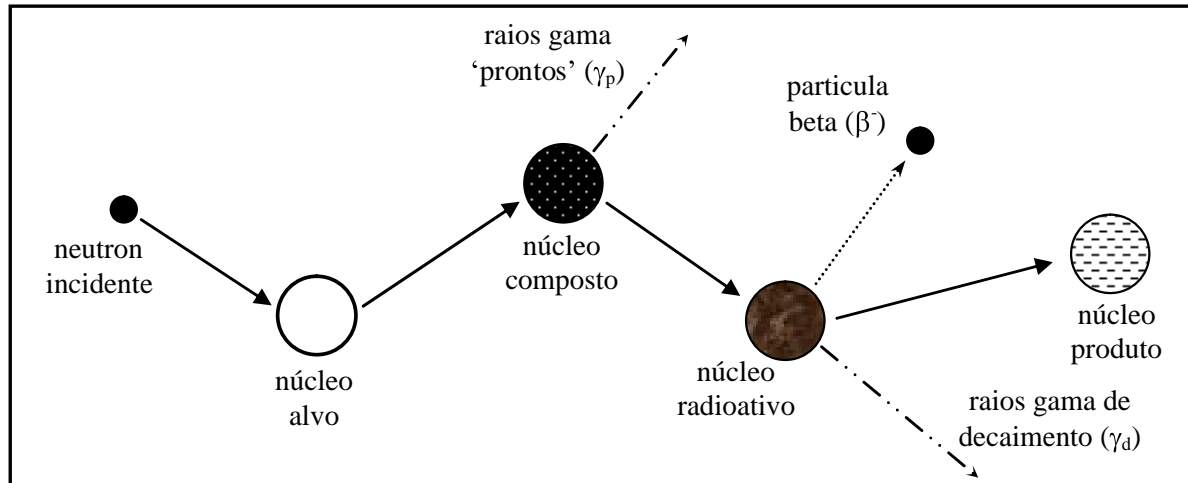


Figura 3.1 – Ilustração do processo de formação de radioisótopos na ativação com nêutrons

No caso de se irradiarem amostras em um reator nuclear, onde existe um amplo espectro de energia para os nêutrons, todas essas reações podem ocorrer simultaneamente.

Os nêutrons podem ser classificados em:

1. Nêutrons térmicos: Caracterizados por baixas energias, variando de 0 a 0,026 eV. A distribuição desses nêutrons térmicos é Maxwelliana, com velocidade mais provável de 2200 m/s a 20°C, correspondendo a uma energia de 0,0253 eV (Molnár, 2000). A seção de choque de absorção para esses nêutrons varia inversamente com a raiz quadrada da energia;
2. Nêutrons epitérmicos ou de ressonância: São aqueles em processo de termalização no moderador, possuindo energias de 0,027 a 1.000 eV, também favorecendo a reações do tipo (n,γ) . Estes nêutrons são

resultantes do processo da perda de velocidade dos nêutrons em sua interação com o moderador;

3. Nêutrons de fissão ou rápidos: São nêutrons com energias superiores a 1 keV. Estes nêutrons são caracterizados por baixas secções de choque de absorção, e que diminuem com o incremento da energia. Alguns núcleos podem apresentar secções de choque um pouco mais elevadas, que geralmente induzem reações rápidas do tipo (n,p) , $(n,2n)$ e (n,α) . Quando a energia for superior a 1 MeV, estas reações predominam sobre as (n,γ) que se tornam cada vez mais raras.

A ativação com nêutrons epitérmicos é particularmente útil na análise de elementos terras raras (ETR) em material geológico por não favorecerem as reações que dão origem aos radioisótopos ^{24}Na , ^{59}Fe e ^{46}Sc (geralmente elementos abundantes em amostras geológicas), reduzindo consideravelmente a atividade gama induzida da amostra e permitindo obter melhores resultados (Witkowska, 2005). Esse tipo de ativação é também empregado com bastante sucesso em rochas que apresentam significativas concentrações de urânio, pois neste caso a fissão do ^{235}U é bastante suprimida, pois este ao sofrer fissão origina os radioisótopos ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm , que são os mesmos utilizados para os cálculos de concentração dos respectivos elementos (Marques, 1989; Witkowska, 2005). A ativação com nêutrons térmicos favorece especialmente a determinação de Eu, Yb e Lu.

Segundo Steinnes (1971) os nêutrons térmicos podem ser eficientemente removidos por meio de cádmio, que tem alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos, mas é virtualmente transparente para nêutrons com energia

acima de certo valor E_c , que é dependente da espessura da folha de cádmio (ca. 0,4 eV para 0,7 mm de Cd).

Em resumo, conforme salientado por Steinnes (1971), a aplicação da ativação com nêutrons epitérmicos em materiais geológicos possui as seguintes vantagens:

1. Melhoria da precisão e sensibilidade na análise por ativação instrumental;
2. Redução dos níveis de atividade da amostra;
3. Redução de interferências devido à fissão nuclear.

Uma vez que cada radioisótopo produzido no processo de ativação com nêutrons possui características de decaimento próprias, é possível determiná-lo quantitativamente através de medidas das radiações e/ou partículas emitidas. Cerca de 70% dos elementos da tabela periódica possuem núclídeos com propriedades favoráveis para análise por ativação com nêutrons.

No presente trabalho, tais medidas foram efetuadas utilizando-se a espectrometria gama de alta resolução, sendo de particular interesse a ativação térmica e epitérmica.

A sensibilidade obtida pela AAN é uma função dos parâmetros nucleares dos elementos em questão (secção de choque, abundância isotópica, meia-vida e probabilidade de emissão de raios gama), fluxo de nêutrons disponíveis, período da irradiação, eficiência do detector, composição da matriz e dimensões da amostra.

Uma vantagem deste método é que ele é auto-validativo, ou seja, duas ou mais linhas - γ podem ser usadas para a determinação do mesmo elemento permitindo a confirmação do resultado.

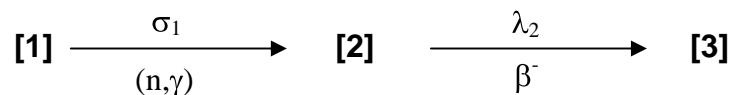
Há várias maneiras de subdividir os tipos de AAN. De acordo com Witkowska (2005), têm-se dois tipos de AAN:

1. AAN com separação radioquímica (AANR) ou destrutiva: É usada no caso em que os radionuclídeos de interesse produzidos são mascarados pela atividade de outros presentes na matriz, tornando-se necessário decompor quimicamente a amostra radioativa. Após esse processo, os radionuclídeos são isolados por separações químicas em uma única parte ou em várias partes livres de interferentes. Embora a AANR tenha a vantagem de aumentar a sensibilidade do método para a determinação da maioria dos elementos e forneça dados com boa acurácia, o método tem também suas desvantagens. Ele consome bastante tempo e o procedimento radioquímico pode ser muito complexo, causando doses de exposição elevadas;
2. AAN instrumental (AANI) ou não destrutiva: Neste caso a decomposição da amostra radioativa não é necessária e a análise é multielementar. Os radionuclídeos são determinados em função de suas meias-vidas, através de medidas da radiação gama induzida realizadas em diferentes intervalos de decaimento. Os melhores limites de detecção para os elementos em estudo podem ser obtidos pela otimização dos parâmetros de irradiação e contagem (energia e fluxo de nêutrons, tempo de irradiação, tempos de decaimento e duração das contagens).

Em geral, os métodos de AANI e AANR consomem bastante tempo, em torno de 2 a 4 semanas para obter informações sobre a concentração de elementos que envolvem medidas de radionuclídeos com meias-vidas longas. A AAN apenas fornece informações sobre as concentrações totais dos elementos e é menos aplicada do que outras técnicas analíticas, pois necessita ter acesso a um reator nuclear.

3.1.2 Equação fundamental da análise por ativação com nêutrons

Considerando-se um determinado nuclídeo [1] submetido à ativação, formando um isótopo radioativo [2], que decai formando um isótopo estável [3], conforme o esquema a seguir:



onde σ_1 é a secção de choque de ativação do nuclídeo alvo [1];

(n,γ) é a reação em que o núcleo captura um nêutron e emite radiação gama;

λ_2 é a constante de decaimento do nuclídeo [2], onde $\lambda_2 = 0,693/T_{1/2}$.

A taxa de formação do nuclídeo radioativo [2], dN_2/dt , é proporcional à secção de choque de ativação σ_1 , ao número de átomos N_1 do nuclídeo [1] e ao fluxo de partículas ativadoras (ϕ).

Com a formação do nuclídeo [2], ocorrerá também o seu decaimento, devido à sua instabilidade. Este decaimento ocorre a uma taxa $\lambda_2 N_2$, considerando que o consumo de N_1 durante a irradiação seja desprezível, isto é, $N_1 = N_1^0$, portanto, o crescimento de N_2 será dado por:

$$\frac{dN_2}{dt} = \phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (3.1)$$

A solução desta equação diferencial (equação de Leibnitz) será dada pela equação:

$$N_2(t_i) = \frac{[\phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) + N_2^0 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_i}]}{\lambda_2} \quad (3.2)$$

onde t_i é o tempo de irradiação.

Considerando-se que no início da irradiação ($t_i = 0$) não haja nuclídeos radioativos ($N_2^0 = 0$), a equação 3.2 pode ser simplificada, obtendo-se a seguinte equação:

$$N_2(t_i) = \frac{\phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i})}{\lambda_2} \quad (3.3)$$

Esta equação permite determinar o número de átomos de [2] formados após o tempo de irradiação t_i , desde que sejam conhecidos os valores ϕ , σ_1 , N_1^0 e λ_2 .

Considerando que a atividade D de um isótopo radioativo é dada por:

$$D = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (3.4)$$

a atividade A medida experimentalmente, em taxas de contagem é:

$$A = z \cdot D = z \cdot \lambda \cdot N \quad (3.5)$$

onde z é o coeficiente de detecção, o qual depende do arranjo experimental, da natureza do equipamento utilizado para detecção e da eficiência do detector.

Portanto, em termos de atividade, a equação 3.3 é representada por:

$$A_2 = z \cdot \lambda_2 \cdot N_2 = z \cdot \phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) \quad (3.6)$$

A equação geral da atividade induzida, após um tempo de irradiação t_i , é dada por:

$$A = z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \quad (3.7)$$

que mostra que durante a irradiação a atividade de um radioisótopo aumentará com o tempo de irradiação pelo fator $(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})$.

A taxa de produção P de um dado radioisótopo, para uma reação específica, é função do fluxo ϕ de nêutrons com uma determinada energia, da secção de choque σ para a reação nuclear, do coeficiente de detecção do equipamento utilizado e do número N de núcleos sujeitos ao bombardeio, ou seja, $P = z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi$ e, portanto, substituindo na equação 3.7, obtém-se que:

$$\frac{A}{P} = 1 - e^{-\lambda \cdot t_i} = 1 - e^{-0,693/T_{1/2} \cdot t_i} \quad (3.8)$$

onde $T_{1/2}$ é a meia-vida do radioisótopo formado e $\lambda = 0,693/T_{1/2}$.

A atividade máxima que pode ser produzida por um dado radioisótopo por meio de um dado fluxo de partículas ativadoras é chamada de atividade de saturação. O termo $(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})$ na equação 3.7 é denominado fator de saturação (S) e sua substituição nesta equação resulta em:

$$A = z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi \cdot S \quad (3.9)$$

Para se calcular a massa de cada elemento na amostra, sabe-se que:

$$N = \frac{N_{av} \cdot m \cdot f}{M} \quad (3.10)$$

Onde: N_{av} é o número de Avogrado ($N_{av} = 6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol); m é a massa do elemento irradiado, em gramas; f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo e M é a massa atômica do elemento irradiado, em u.m.a ou dalton (Da).

A atividade induzida em um dado radioisótopo $A(t_0)$ após um certo tempo de irradiação t_i pode ser obtida introduzindo a equação 3.10 na equação 3.9, ou seja, pela equação:

$$A(t_0) = \frac{z \cdot \phi \cdot N_{av} \cdot m \cdot f \cdot [1 - e^{-0,693 \cdot t_i / T_{1/2}}]}{M} \quad (3.11)$$

onde $A(t_0)$ é a atividade medida no tempo de decaimento $t = 0$, no final da irradiação; z é o coeficiente de detecção; σ é a secção de choque; ϕ é o fluxo de nêutrons; N_{av} é o número de Avogrado; m é a massa do elemento irradiado e M é a sua massa atômica; f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo; t_i é o tempo de irradiação; $T_{1/2}$ é a meia-vida do radionuclídeo formado.

Após um determinado tempo de decaimento t , a atividade do radioisótopo é dada, de acordo com a lei de decaimento, por:

$$A(t) = A(t_0) \cdot e^{-\frac{0,693}{T_{1/2}} \cdot t} \quad (3.12)$$

onde t_0 é o tempo inicial ($t_0 = 0$), a partir do qual se quer avaliar a atividade do radioisótopo.

Escrevendo a equação 3.11 para um mesmo elemento presente em uma amostra e um material de referência certificado, irradiados nas mesmas condições, têm-se as seguintes equações:

$$A(t_0)_p = \frac{z \cdot \phi \cdot \sigma \cdot N_{av} \cdot m_p \cdot f \left[1 - e^{-\frac{0,693 \cdot t_i}{T_{1/2}}} \right]}{M} \quad (3.13)$$

$$A(t_0)_a = \frac{z \cdot \phi \cdot \sigma \cdot N_{av} \cdot m_a \cdot f \left[1 - e^{-\frac{0,693 \cdot t_i}{T_{1/2}}} \right]}{M} \quad (3.14)$$

onde os índices a e p referem-se à amostra e material de referência, respectivamente.

Dividindo a equação (5.14) pela equação (5.13), tem-se:

$$\frac{A(t_0)_a}{A(t_0)_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou seja,} \quad m_a = \frac{m_p \cdot A(t_0)_a}{A(t_0)_p} \quad (3.15)$$

Uma vez que:

$$C_a = \frac{m_a}{M_a} \quad e \quad C_p = \frac{m_p}{M_p} \quad (3.16)$$

onde M_a , M_p e C_a , C_p são as massas totais da amostra e do material de referência, e concentrações da amostra e do material de referência, respectivamente.

Substituindo a relação 3.16 na relação 3.15, tem-se a seguinte relação:

$$C_a = \frac{M_p \cdot A(t_0) \cdot C_p}{A(t_0) \cdot M_a} \quad (3.17)$$

Substituindo a equação 3.12 na equação 3.17, tem-se a seguinte relação:

$$C_a = \frac{A_a^i \cdot M_p \cdot C_p}{A_p^i \cdot M_a} \cdot e^{\left[\frac{0,693(t_a - t_p)}{T_{1/2}} \right]} \quad \text{ou seja,} \quad C_a = \frac{A_a^i \cdot M_p \cdot C_p}{A_p^i \cdot M_a} \cdot e^{\lambda \cdot \Delta t} \quad (3.18)$$

onde Δt é o intervalo de tempo de decaimento entre as contagens do material de referência e da amostra.

Normalmente não são conhecidos todos os parâmetros físicos, tais como o fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos no reator, secção de choque de absorção dos nêutrons, etc., com suficiente exatidão para se fazer medidas absolutas da atividade do radioisótopo formado na reação nuclear. Desta forma, neste trabalho, foi adotado o método comparativo de análise por ativação, sendo que, as amostras e materiais certificados foram irradiados nas mesmas condições e posteriormente mediram-se os picos de radiação gama na mesma geometria de contagem.

3.2 Procedimento experimental

A técnica de fluorescência de raios – X foi empregada na determinação das concentrações dos óxidos de elementos maiores e menores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e também para os elementos-traço Cr, Ni, Sr, Zr, Y e Nb. O procedimento empregado na determinação dos elementos maiores e menores foi o de analitos fundidos em meio borato diluídas em uma proporção de 1:5, enquanto para os elementos-traço, os analitos são produzidos através da mistura da rocha pulverizada na qual são adicionados 25% de cera micro-pulverizada e prensados a 30 t/cm^2 (Nardy et al., 1997).

A análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, seguida de espectrometria gama de alta resolução utilizando detectores de germânio hiperpuro, foi empregada para a determinação de terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) e dos elementos-traço U, Th, Ba, Rb, Ta, Hf, Cs, Co e Sc, seguindo a metodologia descrita em Marques (1983, 2001), Marques et al. (1989), Figueiredo & Marques (1989), e Rocha Jr. et al. (2005).

3.2.1 Preparação de amostras

A preparação de amostras é fundamental para obtenção de resultados precisos e exatos, considerando a possibilidade de contaminação nesta etapa. Inicialmente, os fragmentos de amostras de rochas frescas (sem alteração e/ou parte serrada) são triturados em frações menores, diâmetro máximo de 0,5 cm. A seguir os fragmentos são lavados com água e álcool técnico, em peneira de aço inox de 80 mesh (0,177 mm de diâmetro), para eliminação de grãos finos produzidos no processo de britagem, e a secagem é feita em estufa sob baixa temperatura (aproximadamente 65°C) por cerca de 1 hora. A etapa seguinte consiste em pulverizá-los em almofariz de ágata, para evitar processos de contaminação, até obter uma granulometria suficiente para que o material passe totalmente numa peneira de aço inox de 100 mesh (0,149 mm de diâmetro). Em seguida, o material deve ser muito bem homogeneizado, uma vez que a quantidade recomendada para irradiação é da ordem de 100 mg. Para conseguir essa homogeneização foi utilizado o método de espalhar o pó sobre uma folha de papel e levantar as pontas alternadamente.

Por se tratar de análises de elementos-traço procurou-se evitar ao máximo o contato das amostras com peças metálicas ou outros materiais que pudessem introduzir elementos indesejáveis antes da irradiação.

As amostras foram estocadas em recipientes adequados de vidro ou envelopes de polietileno, que eram agitados na hora da retirada das amostras para pesagem.

3.2.2 Materiais de referência utilizados

Os materiais geológicos de referência de granito GS-N (ANRT), basalto BE-N (GIT-IWG) e basalto JB-1 (GSJ) foram usados como padrões para os cálculos de concentração. Vale salientar que estes padrões já se encontram em forma de pó de granulometria fina.

O uso de padrões certificados por instituições reconhecidas apresenta uma série de vantagens, podendo-se mencionar as seguintes:

1. Possuem valores certificados para um grande número de elementos, que é apropriado para uma análise multielementar;
2. Apresenta a mesma natureza física das amostras, o que garante uma boa geometria de irradiação e contagem;
3. Evitam-se problemas relacionados à preparação de padrões.

Estes materiais de referência foram escolhidos por possuírem composições semelhantes às amostras analisadas, e por apresentarem concentrações bastante distintas com relação aos elementos-traço, fornecendo indicações acerca da precisão e exatidão do método empregado nas determinações de tais elementos.

3.2.3 Irradiação de amostras e materiais de referência

Para a irradiação com nêutrons, cerca de 100 mg de amostras e materiais geológicos de referência certificados foram pesados e, para ativação com nêutrons térmicos, cada alíquota foi acondicionada em envelope de polietileno, enquanto na ativação com nêutrons epitérmicos as alíquotas foram acondicionadas em envelopes de alumínio comercial. As alíquotas foram irradiadas por 16 horas com nêutrons térmicos e por 24 horas com nêutrons epitérmicos, sob um fluxo total de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP). Nessas irradiações cada conjunto contendo amostras e materiais de referência (intercalados) foi irradiado em um tubo de alumínio com cerca de 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, especialmente desenvolvido para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. No caso da ativação com nêutrons epitérmicos, o tubo de alumínio foi revestido internamente por uma folha de cádmio de aproximadamente 1 mm de diâmetro, uma vez que este elemento possui alta secção de choque para nêutrons térmicos.

Após a irradiação, as amostras e padrões ativados com nêutrons térmicos foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável com 1 mm de espessura, 3 cm de diâmetro e 2 mm de rebordo, para realização das medidas de espectrometria gama. No caso da irradiação com nêutrons epitérmicos, as alíquotas foram transferidas para cápsulas de polietileno ou outros envelopes de alumínio não irradiados e novamente pesados para evitar as interferências causadas pela presença de impurezas, como Sm, U, La, Th, Hf, Ba, Sc, Ta e Co, normalmente presentes no papel alumínio (Marques, 1983). Após esta transferência, as alíquotas

foram também acondicionadas em discos de aço inoxidável, para que fossem realizadas as medidas de espectrometria gama.

3.2.4 Sistemas de detecção e contagem

As medidas da atividade gama induzida foram efetuadas em um espectrômetro de raios gama com resolução nominal de 1,9 keV, para o pico de 1332,49 keV de ^{60}Co , e 20% de eficiência. O espectrômetro de raios gama utilizado é constituído de:

1. Detector de germânio hiperpuro Canberra modelo GX2020;
2. Pré-amplificador modelo 2002C;
3. Criostato vertical modelo 7500 SL e tanque de 30 L;
4. Interface especial modelo 100 Master;
5. Integrador e processador de sinais modelo 1510, incluindo: 100 MHz ADC 8192 canais, amplificador espectroscópico e software para espectroscopia VISPECT, que localiza os picos e calcula sua área e energias;
6. Microcomputador modelo 486 DX, 56 MHz de memória RAM, 4MB com monitor tipo VGA colorido;
7. Blindagem de chumbo Canberra, série 747, de “Low Background”.

Logo no início do trabalho experimental, para as análises envolvendo ativação térmica, as medidas foram iniciadas cerca de 7 dias após o término da irradiação, enquanto na ativação epitérmica, foram efetuadas duas contagens, uma após 7 dias e outra após 14 dias da irradiação, sendo que a duração de cada contagem foi de 4.000s. Entretanto, após a obtenção dos primeiros resultados, verificou-se que esse

tempo de resfriamento estava apresentando problemas na determinação de alguns elementos, como, por exemplo, U, Sm, Ba e Yb. Por este motivo, no caso da ativação com nêutrons epitérmicos, foi alterada a 1ª contagem para o 5º dia após a irradiação, enquanto a 2ª contagem passou a ser efetuada no 18º dia após a irradiação. Já para ativação com nêutrons térmicos, a 1ª contagem passou a ser feita no 10º dia após a irradiação. Também foi otimizado o tempo de contagem da radiação gama induzida, sendo que na contagem térmica e na 1ª contagem epitérmica, o tempo foi reduzido para 3.600s, enquanto a 2ª contagem epitérmica permaneceu com o tempo de 4.000s.

3.2.5 Determinação das concentrações de elementos-traço

No método de ativação neutrônica, cada radioisótopo é determinado de acordo com sua energia característica da emissão gama, sendo que alguns deles são determinados através da utilização de mais de um pico. Em cada tipo de ativação (térmica e epitérmica), é possível determinar um grupo de diferentes elementos químicos. Os elementos determinados na ativação com nêutrons epitérmicos estão nas Tabelas 3.1 e 3.2, e os determinados na ativação com nêutrons térmicos estão na Tabela 3.3 (IAEA-TECDOC-564, 1990).

Tabela 3.1 – Elementos determinados nas medidas realizadas 5 dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos

Elementos	Reação nuclear	Meia-vida	Energia (keV)
La	$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$	40,27 h	328,76; 487,02; 1596,21
Sm	$^{152}\text{Sm}(n,\gamma)^{153}\text{Sm}$	46,27 h	103,0
Th	$^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Pa}$	27 d	311,5
U	$^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{Np}$	2,36 d	277,5

Tabela 3.2 – Elementos determinados nas medidas realizadas 18 dias após a irradiação com nêutrons epitérmicos

Elementos	Reação nuclear	Meia-vida	Energia (keV)
Ce	$^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$	32,5 d	145,44
Th	$^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Pa}$	27 d	312,01
Hf	$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$	42,39 d	482,18
Ba	$^{130}\text{Ba}(n,\gamma)^{131}\text{Ba}$	11,8 d	496,26
Cs	$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$	2,06 a	795,85
Tb	$^{159}\text{Tb}(n,\gamma)^{160}\text{Tb}$	72,3 d	879,38
Sc	$^{45}\text{Sc}(n,\gamma)^{46}\text{Sc}$	83,81 d	889,28
Rb	$^{85}\text{Rb}(n,\gamma)^{86}\text{Rb}$	18,66 d	1076,60
Ta	$^{181}\text{Ta}(n,\gamma)^{182}\text{Ta}$	114,5d	1189,05; 1221,41
Co	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	5,27 a	1332,50

Tabela 3.3 – Elementos determinados na ativação com nêutrons térmicos

Elementos	Reação nuclear	Meia-vida	Energia (keV)
Nd	$^{146}\text{Nd}(n,\gamma)^{147}\text{Nd}$	10,98 d	91,10; 531,01
Yb	$^{168}\text{Yb}(n,\gamma)^{169}\text{Yb}$	32,02 d	177,21; 197,96
Lu	$^{176}\text{Lu}(n,\gamma)^{177}\text{Lu}$	6,71 d	208,36
Yb	$^{174}\text{Yb}(n,\gamma)^{175}\text{Yb}$	4,19 d	396,33
Eu	$^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152}\text{Eu}$	13,33 a	1408,00
La	$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$	40,27 h	328,76; 487,02; 1596,21

As concentrações nas amostras foram determinadas com o auxílio da equação 3.18 (expressão clássica de análise por ativação com nêutrons) através do método comparativo.

3.2.6 Validação do procedimento analítico

Considerando as baixas concentrações de elementos terras raras e outros traços nas rochas investigadas, foi necessário investigar os níveis de precisão e exatidão fornecidos pela metodologia adotada. A validação desse procedimento foi feita por meio da análise do material geológico certificado JB-1 do GSJ (Serviço Geológico Japonês). Esse material foi analisado nas mesmas condições utilizadas para análise das rochas da PMP investigadas neste trabalho.

3.2.7 Tratamento estatístico nos dados de AAN

O tratamento estatístico dos dados obtidos foi efetuado em várias etapas. Primeiramente, os valores representativos das grandezas medidas foram obtidos através do cálculo da média e desvios padrões, que fornecem uma indicação a respeito da reprodutibilidade do método analítico utilizado, como também sobre a precisão dos resultados.

Em seguida, foi efetuada a eliminação de dados anômalos que ocorreram em algumas determinações, os quais podem comprometer os resultados finais. Esta etapa consistiu no emprego do teste estatístico de r_{\min} e r_{\max} que verifica a homogeneidade de um conjunto de resultados (Nalimov, 1963; Atalla, 1978). Para a determinação destes parâmetros, utilizaram-se as equações 3.19 e 3.20.

$$r_{\min} = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s_x \sqrt{(n-1)/n}} \quad (3.19)$$

$$r_{\max} = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s_x \sqrt{(n-1)/n}} \quad (3.20)$$

onde x_{\min} e x_{\max} são os valores mínimo e máximo da população, respectivamente.

Em seguida, estes parâmetros são comparados com os respectivos valores tabelados, para um número de graus de liberdade $f = n-2$, onde n é o número de medidas. O conjunto será considerado como homogêneo para valores menores que os tabelados e o inverso indicará a presença de um valor anômalo, que é rejeitado e os cálculos reinicializados para testar se o novo conjunto é homogêneo. O nível de significância adotado foi de 0,05, ou seja, um nível de confiança de 95%.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.