SUMÁRIO

1 Introdução 6

1.1 – Materiais de Referência no Contexto Atual 6

1.2 – Uso de padrões de solo 8

1.3 – O Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes 9

1.4 – Objetivo 10

2 Fundamentos Teóricos 11

2.1 – Conceitos de Metrologia 11

2.1.1 – O estabelecimento de padrões 12

2.1.2 – Rastreabilidade e Garantia da Qualidade 13

2.1.3 – Caracterização de um Material de Referência 14

2.2 – Ocorrência e Química do Urânio e do Tório 14

2.2.1 – Fontes Naturais 15

2.2.2 – Dados Químicos 16

2.2.3 – Principais minérios do U e Th 16

2.2.4 – Aplicações 17

2.3 – Análises de Urânio e Tório 17

2.3.1 – Difração por Raios-X 18

2.3.2 – Fluorescência de Raios-X 18

2.3.3 – Análise por Ativação Neutrônica 22

2.3.4 – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) 26

2.3.5 – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) 28

2.3.6 – Espectrofotometria no UV e Visível 30

2.3.7 – Espectrometria Gama 32

3 Materiais e Métodos 34

3.1 – Estudo de viabilidade 35

3.1.1 – Viabilidade operacional 35

3.1.2 – Viabilidade técnica 35

3.1.3 – Viabilidade de cronograma 36

3.1.4 – Viabilidade econômica 36

3.2 – Coleta de amostras 37

3.3 – Processamento do material 37

3.3.1 – Secagem da amostra 37

3.3.2 – Separação secundária 38

3.3.3 – Eliminação de matéria orgânica residual 38

3.3.4 – Moagem 38

3.3.5 – Peneiramento, Homogeneização e Envase 38

3.4 – Características Secundárias e Esterilização do Solo 39

3.4.1 – Tipo de solo 39

3.4.2– Esterilização do Solo 39

3.4.3 – Principais Minerais Presentes no Solo 40

3.4.4 – Análise Quantitativa dos elementos presentes no Solo 40

3.4.5 –Umidade residual 40

3.4.6 pH 40

3.4.7 – Matéria orgânica residual 41

3.5 – Procedimentos e Testes para a Caracterização do Solo 41

3.5.1– Granulometria 41

3.5.2 – Análise química do solo por ativação neutrônica 41

3.5.2.1 – Preparação das amostras para a irradiação 42

3.5.2.2 – Preparação dos padrões sintéticos 42

3.5.2.3 – Preparação de materiais de referência 42

3.5.2.4 – Procedimento para a irradiação 42

3.5.2.5 – Irradiações das amostras, dos padrões e dos materiais de referência. 43

3.5.2.6 – Medidas das atividades gama induzidas 43

3.5.2.7 – Limites de detecção 43

3.5.3 – Teste de Homogeneidade Bruta 44

3.5.4 – Teste de tendência 44

3.5.5 – Teste de homogeneidade 45

3.5.6 – Teste de estabilidade 45

3.5.6.1 – Teste de Estabilidade a curto prazo 46

3.5.6.2 – Teste de Estabilidade a longo prazo 47

3.5.7 – Programa Colaborativo para caracterização 47

3.5.7.1 – Determinação dos Valores de Consenso 48

3.5.7.2 – Atribuição de valores certificados 49

4 Resultados 51

4.1 – Análise Quantitativa dos elementos presentes no Solo 51

4.2 Determinação da umidade residual 52

4.3 Determinação do pH 52

4.4 – Determinação da matéria orgânica residual 52

4.5 – Homogeneidade Bruta 52

4.6 - Caracterização granulométrica 53

4.7 – Teste de tendência 54

4.7.1 – Teste de tendência para o elemento urânio 55

4.7.2 – Teste de tendência para o elemento tório 57

4.7 – Teste de homogeneidade 58

4.7.1 – Teste de homogeneidade para o elemento urânio 58

4.7.2 – Teste de homogeneidade para o elemento tório 61

4.8 – Teste de estabilidade 62

4.8.1 – Teste de estabilidade a curto prazo (até 60 dias) para o elemento urânio a 20 °C e 60 °C 63

4.8.1.1 – Estabilidade do U a 20 ºC 63

4.8.2 – Teste de estabilidade a curto prazo (até 60 dias) para o elemento tório a 20 °C e 60 °C 68

4.8.2.1 – Estabilidade do Th a 20 ºC 68

4.8.2.2 – Estabilidade do Th 60 ºC 71

4.8.3 – Teste de estabilidade a longo prazo 73

4.9 – Programa Colaborativo 74

4.10 – Valor de Consenso 74

4.8.1 – Atribuição de valores certificados 77

4.8.2 – Atribuição dos valores de propriedade 82

5 Conclusão 83

6 Anexos 84

7 Referências Bibliográficas 89

1 Introdução

1.1 – Materiais de Referência no Contexto Atual

Nas últimas décadas, com a crescente cobrança dos organismos de avaliação de conformidade especialmente no que se refere à garantia de resultados, a validação de métodos de análise tanto na indústria como na área de pesquisa se tornou extremamente importante. Não basta obter resultados coerentes, mas é fundamental que eles sejam confiáveis.

Uma das maneiras de obter resultados confiáveis é conhecer a fundo a metodologia empregada, bem como todas as variáveis que afetam o processo e como o fazem. Uma vez que os parâmetros de influência sejam conhecidos e estejam sob controle, fica mais fácil garantir o resultado.

O ideal é que os resultados obtidos possam ser comparados com um valor de referência conhecido e bem estabelecido, de preferência com a mesma matriz que a amostra. Nesse ponto é que entram os Materiais de Referência (MR), substâncias completas que dão suporte às medições relacionadas à composição química, biológica, clínica, física, entre outras áreas, como sabor e odor (INMETRO, 2010).

Um MR pode ser caracterizado segundo valores de identidade, como estrutura química e tipo de fibra, ou para valores de propriedade, como podem ser a dureza ou quantidade de substância química específica. Os MR também podem ser classificados por tipos, a saber:

- *Substâncias puras* caracterizadas para pureza química e/ou traços de impureza.

- *Soluções padrão e misturas gasosas*, geralmente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas para fins de calibração.

- *Materiais de referência em matrizes*, caracterizados por meio do conhecimento de valores de propriedades de componentes químicos principais, secundários ou elementos-traço. Tais materiais podem ser preparados a partir de matrizes contendo os componentes de interesse, como é o objeto desta tese, ou por meio da preparação de misturas sintéticas (spiked samples).

- *Materiais de referência físico-químicos* caracterizados para propriedades físicas tais como ponto de fusão, viscosidade e densidade óptica.

- *Objetos ou artefatos de referência* caracterizados para propriedades funcionais, tais como sabor, odor, octanagem, ponto de fulgor e dureza.

É importante ressaltar que um MR só deve ser utilizado para um único propósito em um processo de medição. Isso significa que para cada processo de medição, um determinado material de referência só pode ser usado para a avaliação de um parâmetro, por exemplo, calibração de equipamentos ou validação de métodos ou verificação de exatidão, entre outros. Por isso a escolha do MR adequado é essencial para garantir o resultado de uma análise.

A ISO reconhece duas classes de materiais, os materiais de referência (MR) e os materiais de referência certificados (MRC). Os MR são aqueles cujos valores de propriedade são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou para atribuir valores a materiais. Já um MRC, segundo o INMETRO, é aquele que vem acompanhado de um certificado com um ou mais valores de propriedade, é certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos e com cada valor certificado acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido (INMETRO, 2010).

Os MRC podem ser utilizados para calibração de equipamentos, validação de métodos, verificação de exatidão, precisão, repetitividade e reprodutibilidade, gráficos de controle metrológico (cartas), cálculos de incerteza de medição, manutenção da rastreabilidade e controle de qualidade.

A utilização e produção de um MRC podem ser consideradas de importância estratégica para um país. Isso porque a qualidade de produtos exportados devem seguir rigorosas especificações técnicas, que por sua vez podem ser verificadas através do uso de MRC em uma ou várias etapas do processo. Um dos itens da norma ISO 9000, que certifica o setor produtivo, é a normalização metrológica e a utilização de materiais de referência com rastreabilidade reconhecida internacionalmente. No Brasil já existem várias classes de MRC sendo produzidos por laboratórios reconhecidos:

CETEM – Bauxita; Minério e Concentrado de sulfetos de cobre.

IPT – Aços; Ferros fundidos; Metais puros; Ligas de cobre; Refratários; Minérios.

CENA – Café.

IPEN – Mexilhão, Peixe.

SENAI – Proteína bruta; Lipídeos; Resíduo mineral fixo.

INCQS – Aflatoxinas em amendoim, Ocratoxina A em café torrado e Beta-lactâmico em leite cru

Entretanto, o país ainda não produziu um material de referência certificado para urânio e tório.

Um material de referência deve ser produzido de acordo com um sistema de qualidade reconhecido, ou seja, que tenha sido auditado e tenha recebido um reconhecimento de terceira parte. Para tanto, o laboratório produtor de um MRC deve seguir o disposto no ISO Guide 34 e possuir um sistema de gestão da qualidade implementado segundo a norma ABNT ISO/IEC 17025. Isto é importante para as etapas de preparo do material, estudos de homogeneidade e estabilidade, caracterização e atribuição do valor de propriedade, manuseio e estocagem. O laboratório deve disponibilizar os certificados de acordo com a ISO Guia 31 e também relatórios de apoio, abrangendo a caracterização, certificação e procedimentos estatísticos, em conformidade com o ISO Guide 35.

1.2 – Uso de padrões de solo

O Brasil tem grandes reservas de urânio e tório e o impacto ambiental desses elementos e dos elementos provenientes de sua família de decaimento pode ter maior relevância em determinadas regiões. Algumas atividades industriais também contribuem para o aumento do “background” relativo à concentração e à atividade desses radionuclídeos. Com isso, o monitoramento de urânio e tório em amostras ambientais de solo se faz extremamente importante (CLAIN e col., 2006).

Além disso, a produção de um material de referência de urânio e tório é estratégica para o Brasil, uma vez que o país domina o ciclo do combustível nuclear.

O monitoramento de radionuclídeos em amostras ambientais precisa de um material de referência para gerar dados analíticos confiáveis. Materiais de Referência Certificados podem custar muito caro, principalmente se utilizados de forma rotineira para checar métodos analíticos. Uma alternativa é a utilização de padrões de trabalho para uso interno, preparados pelo próprio laboratório e verificados frente a um MRC.

A preparação de um padrão de solo envolve uma série de etapas complexas que serão descritas com mais detalhe ao longo desta dissertação. Dentre elas estão a amostragem, o processamento e a esterilização do solo, testes de tendência, homogeneidade e estabilidade, assim como a caracterização final do solo. A participação em testes de proficiência e ensaios interlaboratoriais é o que vai qualificar o solo preparado ao nível de material de referência e a preparação do material de referência está de acordo com os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17043: 2011.

1.3 – O Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes

O Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes – LNMRI/IRD é reconhecido desde 1976 como Laboratório de Dosimetria Padrão Secundário (SSDL) pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e pela Organização Mundial da Saúde (WHO). Mas foi só em 1989 que o LNMRI passou a ser laboratório nacional através de uma designação do INMETRO, tornando-se o responsável pela metrologia das radiações ionizantes em todo o território nacional. Tal responsabilidade implica em garantir a coerência nacional das medidas efetuadas na área das radiações, assegurando a sua qualidade e rastreabilidade ao Sistema Internacional de Metrologia, bem como manter, produzir e disseminar os padrões nacionais (IWAHARA, 2006).

O LNMRI desenvolve suas atividades nas áreas de Dosimetria das Radiações e Metrologia de Radionuclídeos, que abarcam as duas principais grandezas de interesse para a medida da radiação, Dose absorvida e Atividade, respectivamente. O LNMRI desenvolve atividades de pesquisa e desenvolvimento visando a implantação e melhoria de técnicas e procedimentos metrológicos. O Laboratório de Matrizes e Materiais de Referência, onde foi realizado este trabalho, faz parte da área de Metrologia de Radionuclídeos do LNMRI.

Os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2005 foram implementados no LNMRI em 2004 e o sistema da qualidade é periodicamente avaliado nas reuniões do SIM – Sistema Interamericano de Metrologia. Desde então o LNMRI tem se submetido a auditorias internacionais (peer review), tendo como resultado um desempenho satisfatório de seu sistema da qualidade.

Dentro de suas atividades como laboratório nacional, o LNMRI conduz programas nacionais de garantia da qualidade para laboratórios de medida de atividade por meio de amostras ambientais calibradas, em conjunto com a Divisão de Radioproteção – DIRAD/IRD, e atua também em intercomparações nacionais na área de radiofármacos, além de outros programas.

1.4 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é produzir um material de referência de solo para ser utilizado em análises químicas de urânio e tório, com a finalidade de se obter rastreabilidade metrológica, permitindo seu uso em análises de radionuclídeos em amostras ambientais, calibração de equipamentos, validação de métodos e controle de qualidade.

2 Fundamentos Teóricos

O conceito de material de referência está intimamente ligado à metrologia, rastreabilidade e garantia de qualidade. Por isso, é necessário entender a diferença e conhecer o significado de cada um desses termos dentro do contexto deste trabalho.

2.1 – Conceitos de Metrologia

Por definição, a Metrologia é a ciência da medição e suas aplicações, englobando todos os aspectos teóricos e práticos da medição, qualquer que seja a incerteza de medição e o campo de aplicação (VIM, 2012).

A missão última da metrologia é garantir a confiabilidade das medições executadas em qualquer área científica ou tecnológica, tendo como base três premissas:

i) Definição de unidades de medida aceitas internacionalmente;

ii) Utilização de métodos científicos para a realização dessas unidades de medida (o metro, por exemplo, é calculado por um feixe de raios laser); e

iii) Estabelecimento de uma cadeia de rastreabilidade.

Historicamente os conceitos de Metrologia remontam à Convenção do Metro em 1875, tratado diplomático assinado então por 17 países e que conta hoje com 59 signatários. Na ocasião foi criado um conjunto de organismos que seriam os responsáveis por assegurar a uniformidade das medidas físicas no mundo inteiro e atuar em assuntos relacionados à metrologia no âmbito mundial, a saber:

BIPM – Bureau Internacional de Pesos e Medidas: é um laboratório permanente de metrologia, mantido com recursos dos países membros signatários da Convenção do Metro e instalado nos arredores de Paris, cuja missão básica é a coordenação e realização de atividades relativas à adoção do Sistema Internacional de Unidades, fornecendo a base do acordo internacional entre os principais países industrializados (INMETRO, 2013).

O BIPM atua na área da metrologia em nível mundial, preocupando-se principalmente com a demanda de padrões de medição de alta precisão e diversidade e com a necessidade de demonstrar a equivalência entre esses padrões nacionais de medição.

CIPM – Comitê Internacional de Pesos e Medidas: tem a função de planejar as atividades pelo BIPM, além de preparar as decisões e recomendações.

CGPM – Conferência Geral de Pesos e Medidas: é uma instância superior que se reúne em Paris a cada quatro anos, contando com a participação de representantes dos países signatários da Convenção do Metro.

Juntamente com esses organismos internacionais estão os Laboratórios Nacionais dos países signatários. No Brasil, o INMETRO é o órgão representante e participante do sistema.

2.1.1 – O estabelecimento de padrões de radioatividade

Desde a descoberta dos raios X em 1895 e das radiações ionizantes nos anos seguintes, os pesquisadores estudam e aplicam esse conhecimento na vida prática. Sua utilização engloba um leque de aplicações, desde seu uso como ferramenta de diagnóstico médico, ou ainda para fins de radioterapia, até sua utilização na indústria com uma multiplicidade de propósitos. Porém chegou um momento em que os pesquisadores se depararam com um problema: como realizar medições de radiação que pudessem ser reprodutíveis e servir para comparação entre resultados? Foi aí que começou a se pensar no conceito de “padrão” (IWAHARA, 2006).

Um padrão nada mais é do que um meio pelo qual medidas podem ser relacionadas umas às outras. Quando um padrão é tal que seu valor é aceito sem nenhuma referência a outro padrão, ele é denominado Padrão Primário ou Absoluto. Quando um padrão tem seu valor estabelecido por comparação direta com o valor do padrão primário, é denominado Padrão Secundário, e assim sucessivamente. É possível estabelecer então uma cadeia de padrões onde cada padrão de trabalho pode ser referenciado a um padrão de qualidade metrológica superior, chegando até o Padrão Primário.

No campo da radioatividade existem duas dificuldades na hora de se estabelecer um padrão: a radioatividade é em maior ou menor grau efêmera e cada radionuclídeo tem um esquema próprio de decaimento. Isso faz com que não exista um padrão permanente para radioatividade. O mecanismo encontrado para o estabelecimento de padrões radioativos é o uso de instrumentos de medição calibrados, normalizados aos sistemas nacionais e internacionais de medidas de radioatividade, a fim de se garantir a confiabilidade das medições, de acordo com a definição do VIM (2012).

2.1.2 – Rastreabilidade e Garantia da Qualidade

Ainda segundo o VIM (2012), rastreabilidade metrológica é a propriedade de um resultado de medição ou valor de um padrão por meio da qual tal resultado ou valor podem ser relacionados a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza da medição.

De acordo com a definição, fica claro que a rastreabilidade não é calculada, mas sim estabelecida. A capacidade de relacionar o resultado de uma medição com uma referência já estabelecida, levando em conta as incertezas associadas, é o ponto central do conceito de rastreabilidade metrológica. Portanto, rastreabilidade é um conceito metrológico associado à qualidade de uma medição (EURACHEM/CITAC, 2003).

Uma das formas de garantir a rastreabilidade das medições é submeter as amostras a comparações interlaboratoriais nacionais ou internacionais, ou ainda participar de intercomparações promovidas por organismos internacionais. O BIPM tem implementado um programa de intercomparação onde amostras são enviadas para laboratórios nacionais dos países participantes e posteriormente os resultados são analisados e comparados. Dessa forma é possível estabelecer uma correlação entre os resultados e assegurar a rastreabilidade.

Segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17043: 2011, a participação em intercomparações é uma ferramenta utilizada por laboratórios principalmente para determinar seu desempenho em medições específicas e estabelecer comparabilidade entre métodos de medição (ABNT NBR ISO/IEC 17043). Para estabelecer a rastreabilidade metrológica em medições químicas é necessário definir o mensurando e a faixa de incerteza de medição, bem como escolher o método analítico e os materiais de referência certificados mais adequados. O

método de medição deve estar validado e as grandezas de influência devem ser conhecidas e controladas. Dessa forma é possível estabelecer uma relação entre o resultado da medição e a incerteza declarada, conferindo rastreabilidade às medições analíticas.

2.1.3 – Caracterização de um Material de Referência

De acordo com a ABNT ISO Guia 30 (1999), a caracterização de um material de referência equivale à determinação de um ou mais valores de propriedades físicas, químicas ou biológicas relevantes para a utilização desejada.

A caracterização de um material de referência pode ser feita:

- através de um único método primário de medição por um único laboratório;
- através de dois ou mais métodos de referência independentes em um único laboratório;
- através de medições realizadas por uma rede de laboratórios utilizando um ou mais métodos equivalentes; ou
- através de medições envolvendo uma rede de laboratórios utilizando um método específico, sempre estimando as incertezas do processo.

2.2 – Ocorrência e Química do Urânio e do Tório

Devido a mecanismos de acumulação gradual, é comum encontrar nuclídeos de meia-vida longa na composição da crosta terrestre, tais como ^{238}U e ^{232}Th. Juntamente com os radionuclídeos originados por seus decaimentos, eles contribuem fortemente para a radioatividade natural da crosta terrestre.

Elementos pesados como o urânio e o tório são formados no interior das estrelas e liberados no universo na explosão de supernovas. No início, o big bang produziu hidrogênio, hélio e um pouco de lítio. Elementos mais pesados precisariam de condições especiais de temperatura e pressão para serem formados. Essas condições são encontradas no interior das estrelas, onde núcleos de hidrogênio reagem entre si formando deutério, que por sua vez participa de outras reações até a formação do hélio (ALENCAR).

Nesse ponto a estrela começa a se resfriar, sua parte central se contrai e a pressão aumenta, possibilitando o surgimento de outros núcleos, como berílio-8, carbono-12 e depois neon-20, magnésio-24 e silício-28, até chegar no ferro-56, que é um núcleo estável e não continua reagindo. Entretanto, pode capturar nêutrons se transformar em Fe-59, que decai emitindo partículas β e formando o cobalto-59. A captura de nêutrons continua até a formação do bismuto-209. Quando esse processo se esgota, a estrela não tem mais como segurar a gravidade. Sua massa se contrai e a densidade em seu interior cresce tanto que os elétrons são engolidos pelos prótons, produzindo nêutrons e neutrinos. A estrela vira uma enorme bola de nêutrons e os neutrinos abandonam a estrela carregando consigo uma enorme quantidade de energia, suficiente para romper o equilíbrio que mantém a estrela e fazer com que ela exploda como uma supernova. É nesse momento que são formados os elementos mais pesados, como o urânio e o tório.

Depois da explosão, o material contido no interior da estrela se espalha pelo espaço na forma de nuvens, chegando a outras estrelas e a planetas, como a Terra. Como a explosão de uma estrela é um evento relativamente raro, fica explicado porque os elementos mais pesados são os menos abundantes.

2.2.1 – Fontes Naturais

Segundo a World Nuclear Association (2011), o Brasil possui a quinta maior reserva recuperável de urânio com 279 000 toneladas, que representa 5 % da percentagem mundial, atrás da Austrália (31 %); Casaquistão (12 %); Canadá (9 %); Rússia (9 %) e junto com a África do Sul (5 %) e Namíbia (5 %). Um minério considerado com alto teor de urânio possui a concentração de pelo menos 2 % de U.

O Brasil possui duas grandes reservas de urânio, uma em Caetité/BA e outra em Santa Quitéria/CE. Também é possível encontrar urânio em uma concentração de até 3 mg por litro de água do mar, enquanto que na crosta terrestre a concentração média de urânio varia de 2 a 3 ppm (GODOY, 2010).

Já a concentração média de tório na crosta terrestre varia entre 6 a 15 ppm, fazendo com que seja três vezes mais abundante que o urânio. Entretanto é possível encontrar depósitos contendo até 90 kg de tório por tonelada de terra (90.000 ppm), como na Índia, por

exemplo. O tório aparece frequentemente associado a terras-raras e a minérios de urânio. E além da Índia, existem reservas de tório identificadas no Brasil, Austrália e Malásia.

2.2.2 – Dados Químicos

O urânio (U), cujo nome faz alusão ao planeta Urano, é um elemento metálico radioativo da série dos actinídeos. De número atômico Z = 92, não é um elemento incomum, sendo mais abundante que a prata, por exemplo. Possui meia-vida da ordem de $4{,}5 \times 10^9$ anos e foi o primeiro elemento com o que se descobriu a radioatividade.

O urânio natural é constituído de três isótopos, conforme mostra a tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Isótopos de Urânio

Isótopo	**Abundância (%)**	**Meia-Vida (10^6 anos)**
^{238}U	99,284	4,500
^{235}U	0,711	704
^{234}U	0,005	0,245

O tório (Th), que recebeu esse nome em homenagem ao deus germânico Thor, pertence ao Grupo III da tabela periódica, sendo um metal de transição interna da série dos actinídeos. De número atômico Z = 90 e levemente radioativo, seu isótopo mais estável é o ^{232}Th, único encontrado na natureza com abundância de 100%. Sua meia-vida é da ordem de $1{,}4 \times 10^{10}$ anos e apesar de sua baixa atividade radioativa, sua desintegração leva a outras espécies como isótopos de radônio (^{220}Rn) e chumbo (^{208}Pb).

2.2.3 – Principais minérios contendo urânio e tório

O urânio pode ser encontrado em quase todas as rochas sedimentares da crosta terrestre, mas o minério de urânio mais importante é a uraninita ($UO_2 + U_3O_8$). A monazita é um importante minério de tório, lantânio e cério e pode ser encontrada na Índia e em praias do Rio de Janeiro, do Espírito Santo e da Bahia. A euxenita contém urânio, tório, nióbio e cério, entre outros, e ocorre em praias de areia escura. Já a torianita (ThO_2) é um mineral raro que ocorre na forma de pequenos cristais e pode ser encontrado no Sri Lanka e em Madagascar.

2.2.4 – Aplicações

A principal aplicação do urânio é na produção de energia nuclear por meio de reações de fissão que acontecem dentro de um reator. Neste caso o isótopo mais utilizado é o ^{235}U.

Já o tório é muito utilizado na fabricação de ligas metálicas e células fotoelétricas, assim como combustível em reatores de nêutrons rápidos - FBR (Fast Breeder Reactor).

2.3 – Análises de Urânio e Tório

Existe na literatura uma série de métodos analíticos para a determinação de urânio e tório em diferentes tipos de amostras. A escolha do método de análise está intimamente ligada com a natureza da amostra e esses métodos se dividem basicamente em radiométricos ou espectrométricos. A análise por método radiométrico consiste na detecção das emissões nucleares, como os raios gama, enquanto que métodos espectrométricos se baseiam na interação da radiação eletromagnética com a matéria.

Nas técnicas nucleares, o número de átomos do radionuclídeo de interesse é calculado em função do seu decaimento. Dentre elas podemos citar a espectrometria alfa, a espectrometria gama e a análise por ativação com nêutrons. Mas também é possível utilizar a razão massa/carga dos átomos como na espectrometria de massas e outros procedimentos químicos menos custosos, como fluorimetria e espectrofotometria.

A determinação de isótopos de meia-vida longa em amostras de baixa concentração por técnicas radioquímicas muitas vezes exige várias etapas de separação química, pré-concentração da amostra e eliminação de interferentes. Determinados métodos permitem somente a determinação de urânio e tório totais, enquanto que outros métodos discriminam seus isótopos. Todos esses fatores devem ser levados em consideração na hora de decidir o método mais adequado em função da amostra e do resultado ao qual se deseja chegar.

2.3.1 – Difração por Raios-X

Uma vez que os minerais presentes nas amostras podem influenciar o teor de elementos nos solo, a difração de raios X pode ser utilizada para um conhecimento qualitativo dos minerais presentes.

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo no qual esses raios são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. A difração de raios X é uma técnica de análise instrumental que permite a identificação de compostos cristalinos. O fato dos cristais funcionarem como redes de difração para os raios X faz com que eles possam ser identificados por meio dos espaçamentos interplanares (valores de "d") que constituem características físicas de um mineral. A sua identificação, ou mesmo a de um membro de uma série isomórfica, pode ser feita por um conjunto de valores de espaços interplanares.

Um feixe só é difratado quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$, são satisfeitas. Esta equação mostra que os raios X refletidos dos cristais só aparecerão em um ângulo de incidência que satisfaça a condição $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$. Em todos os demais ângulos ocorrem interferências destrutivas.

2.3.2 – Fluorescência de Raios-X

Antes da aplicação de técnicas analíticas consideradas mais sensíveis, pode-se aplicar a fluorescência de raios X para se ter uma noção semi-quantitativa dos elementos nas amostras, e também para a determinação quantitativa dos elementos de interesse, U e Th.

A fluorescência é uma técnica de análise baseada na emissão de raios X característicos pelos elementos de uma amostra após sua excitação por um feixe de radiação. Este feixe pode ser gerado por um tubo de raios X ou por uma fonte radioativa. Quando um feixe estreito de raios-X passa através de uma camada fina de matéria, sua intensidade ou potência diminui em consequência da absorção ou espalhamento. A absorção de raios X produz átomos e íons excitados que retornam ao seu estado fundamental por transições envolvendo elétrons de níveis energéticos mais altos. Assim, por exemplo, quando o chumbo absorve radiação de comprimento de onda menor que 0,14 λ, um íon excitado com uma vacância na camada K é

produzido. Após um breve período, o íon retorna ao seu estado fundamental através de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X (fluorescência). A medida do comprimento de onda da radiação X característica torna possível a identificação do elemento.

A análise quantitativa dos elementos baseia-se nas intensidades características de suas linhas e nas relações dessas intensidades com suas concentrações por meio de curvas analíticas. A análise por fluorescência de raios X é um método que permite calcular a concentração de determinados elementos em uma amostra com base na medida da intensidade dos raios X característicos emitidos por esses elementos. A intensidade está relacionada com o número de raios X detectados por unidade de tempo (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Ao excitar determinado elemento de uma amostra, os elétrons das camadas mais internas podem ser retirados da nuvem eletrônica. Ao mesmo tempo, elétrons das camadas mais externas podem preencher a vacância realizando um salto quântico com emissão de energia na forma de um fóton de raio X de energia característica e bem definida para cada elemento. A intensidade da emissão dos raios X característicos está diretamente relacionada com a concentração do elemento na amostra. Pode-se dizer então que a análise por fluorescência de raios X se dá através de três etapas bem definidas: excitação dos elementos constituintes da amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos por esses elementos e a detecção desses raios X.

Para o aporte de energia com o objetivo de provocar a emissão dos raios X característicos utilizam-se partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons ou íons, partículas alfa, beta ou raios gama emitidos por radionuclídeos ou raios X gerados em tubos. A energia mínima gerada deve ser suficiente para superar a energia de ligação dos elétrons nas camadas mais internas do átomo, que é a energia de ligação eletrônica.

A energia de ligação eletrônica para elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento pode ser calculada de maneira aproximada utilizando-se a equação 2.1:

$$E = \frac{m\, e^4 (Z-b)^2}{8\, \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \qquad \text{(Equação 2.1)}$$

em que:

E = energia de ligação eletrônica (J);

m = massa de repouso do elétron = $9{,}11.10^{-31}$ kg;

e = carga elétrica do elétron = $1{,}6.10^{-19}$ C;

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X;

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente;

ε_o = permitividade elétrica no vácuo = $8{,}8534.10^{-12}$ C N^{-1} m^{-2};

h = constante de Planck = $6{,}625.10^{-34}$ J s;

n = nº quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.).

Uma vez que os valores das constantes no sistema internacional de unidades são substituídos na equação 2.1, temos que a energia do raio X em joule é dada por:

$$E = 2{,}18.10^{-18}\ \frac{(Z-b)^2}{n^2} \qquad \text{(Equação 2.2)}$$

Para reescrever a equação 2.2 em termos de elétron-volts, basta usar a relação 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J:

$$E = 13{,}65\ \frac{(Z-b)^2}{n^2} \qquad \text{(Equação 2.3)}$$

Pode-se observar que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento e que quanto mais próximo do núcleo, maior é a energia de ligação do elétron.

Uma vez que ocorre a ionização, um elétron de uma camada mais externa tende a ocupar a vacância com a consequente emissão de raios X de energia característica. O valor dessa energia depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos, fazendo com que a energia do raio X também seja diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, considerando-se o mesmo salto quântico.

$$E_X = E_{ni} - E_{nf} \qquad \text{(Equação 2.4)}$$

Em que:

E_X = energia do raio X característico emitido

E_{ni}, E_{nf} = energias do elétron nos níveis inicial e final

Em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia, utilizando-se detectores semicondutores na detecção dos raios X emitidos pela amostra, esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o elemento a ser analisado.

Em equipamentos que fazem uso da dispersão por comprimento de onda de acordo com a lei de Bragg (com utilização de cristais de difração com distâncias interplanares conhecidas) é mais interessante se ter a relação entre o comprimento de onda dos raios X característicos e o número atômico do elemento a ser analisado. Neste caso, na equação 2.1 a energia **E** do raio X pode ser substituida pelo respectivo comprimento de onda **λ**, empregando-se a equação de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{(Equação 2.5)}$$

em que:

c = velocidade da luz no vácuo = 3.10^8 m s^{-1} e

λ = comprimento de onda (m).

Sendo h e c constantes, podem ser substituídas por seus valores, e lembrando que **1** eV = $1{,}6.10^{-19}$ joules e 1 nm = 10^{-9} m, pode-se reescrever a equação de Planck na forma:

$$E.\lambda = 1240 \text{ eV.nm} \qquad \text{(Equação 2.6)}$$

Analisando-se as equações 2.3 e 2.5, pode-se notar que o comprimento de onda λ do raio X emitido é inversamente proporcional ao quadrado do número atômico **Z** do elemento excitado.

Algumas das vantagens desta técnica são (GOMES,1984):

- Simplicidade do espectro;

- Alta exatidão;
- Boa reprodutibilidade;
- Ampla faixa analítica: de μg/g a 100% ;
- Grande versatilidade analítica, pois pode-se analisar amostras líquidas e sólidas.

2.3.3 – Análise por Ativação Neutrônica

A análise por ativação utiliza a produção artificial de radionuclídeos a partir de elementos estáveis para a sua identificação e determinação quantitativa. As amostras são irradiadas com um feixe de partículas que provocam reações com o núcleo atômico dos elementos presentes na amostra. Novos nuclídeos radioativos produzidos nestas reações podem ser identificados e quantitativamente determinados pela medida da radiação gama emitida como resultado de seu decaimento (ERDTMANN, 1986). Quando se utilizam nêutrons como feixe de partículas, a análise é denominada análise por ativação neutrônica – AAN. Maiores detalhes sobre a AAN podem ser encontrados em publicações especializadas (LAUL, 1977; ERDTMAN, 1986; TECDOC-564 da IAEA, 1990).

Existem vários tipos de fonte de nêutrons (reatores, aceleradores e radioisótopos emissores de nêutrons), porém são os reatores nucleares, com seus altos fluxos de nêutrons resultantes da fissão do ^{235}U, os mais utilizados na AAN.

Os nêutrons produzidos num reator apresentam um espectro de energia que pode ser dividido em três regiões:

a) Região Térmica - compreende os nêutrons de baixa energia que alcançaram o equilíbrio térmico com os átomos do moderador, possuem uma energia média de 0,025 eV;

b) Região Epitérmica - Compreende os nêutrons em processo de termalização;

c) Região Rápida - Compreende os nêutrons de fissão de alta energia cinética.

Quando uma amostra é irradiada num reator nuclear de pesquisa, os elementos da amostra possuem isótopos que podem sofrer uma reação nuclear por captura de nêutron. A mais favorável e importante reação nuclear na AAN é a captura radioativa (n,γ), em que o

núcleo em estado excitado passa para um estado de energia mais baixo pela emissão de um ou mais raios γ. Durante o período de decaimento esses raios γ podem ser detectados por meios convencionais (espectrometria gama). A vantagem da reação (n,γ) é que, com a irradiação e identificação das energias das radiações γ, pode-se identificar o elemento químico emissor e sua concentração na amostra.

A atividade induzida, A_t, em função do tempo de irradiação t, em desintegrações por segundo, é dada por:

$$A_t = N\ \Phi\ \sigma \left(1 - e^{-0,693t / T_{\frac{1}{2}}}\right) \qquad \text{(Equação 2.7)}$$

em que:

N = número de átomos A_x irradiados da amostra;

σ = seção de choque microscópica de captura para nêutrons térmicos (cm^2);

Φ = fluxo de nêutrons térmicos (nêutrons cm^{-2} s^{-1});

λ = constante de decaimento do nuclídeo produto (s^{-1});

$T_{1/2}$ = meia-vida do nuclídeo produto (s);

t = tempo de irradiação (s).

A concentração dos elementos pode ser calculada pela equação 2.7 se forem conhecidas a curva de eficiência do detector, fluxo de nêutrons térmicos e os demais parâmetros nucleares específicos para cada elemento. O fluxo de nêutrons térmicos pode ser determinado pela irradiação junto com a amostra de monitores de fluxo (Co, Au ou Ni). Os parâmetros nucleares são conhecidos e bem estabelecidos para os isótopos. Na prática, incertezas nos parâmetros nucleares e no valor do fluxo podem afetar facilmente a exatidão na determinação dos elementos de interesse. Para solucionar este problema pode-se utilizar o método comparativo, onde um padrão com uma quantidade conhecida do elemento de interesse é simultaneamente irradiado com a amostra. As atividades dos radionuclídeos formados são medidas num mesmo detector, mantendo-se a mesma geometria. Tomando-se a

razão da atividade induzida na amostra e no padrão, muitos termos da equação 2.7 se cancelam e se obtém:

$$(A_{amostra} / A_{padrão}) = (N_{amostra} / N_{padrão}) \qquad \text{(Equação 2.8)}$$

Como o número de átomos é proporcional à massa tem-se que:

$$(A_{amostra} / A_{padrão}) = (M_{amostra} / M_{padrão}) \qquad \text{(Equação 2.9)}$$

Esta equação pode ser rearranjada de maneira a fornecer diretamente a concentração do elemento em μg/g:

$$[x] = (A_{amostra} \; M_{padrão}) / (A_{padrão} \; M_{amostra}) \qquad \text{(Equação 2.10)}$$

em que:

[x] = concentração do elemento na amostra (μg/g);

$A_{amostra}$ = área/s do pico do raio γ do nuclídeo na amostra;

$A_{padrão}$ = área/s do pico do raio γ do nuclídeo no padrão ;

$M_{amostra}$ = massa (g) da amostra;

$M_{padrão}$ = massa (μg) do elemento no padrão.

A figura 2.1 mostra o diagrama de um sistema de espectrometria gama típico.

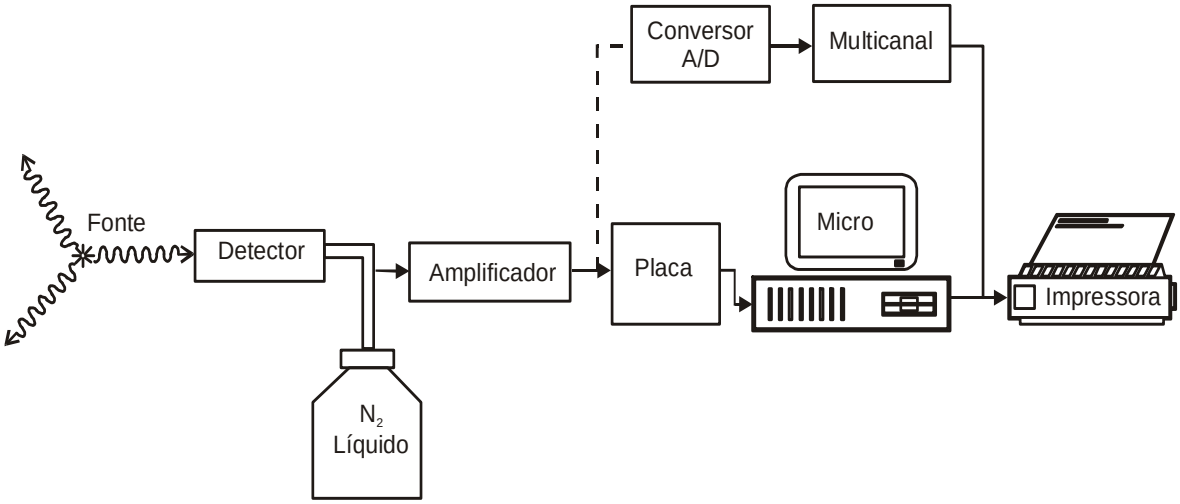

Figura 2.1 – Diagrama simplificado de um sistema de espectrometria gama

A análise por ativação neutrônica tem sido extensamente usada para estudos de materiais geológicos (LAUL, 1977). Esta técnica é bem aceitável pelas seguintes razões:

- alta sensibilidade para muitos elementos (abaixo de ng a μg);
- o efeito matriz não existe ou é mínimo;
- preparação mínima de amostra para uma vasta variedade de matrizes.
- poucas interferências sobre o elemento de interesse;
- boa exatidão e precisão demonstradas para muitas matrizes;
- os padrões podem ser de matrizes diferentes das amostras;
- a contaminação pode ser reduzida uma vez que procedimentos de pré-irradiação normalmente são desnecessários;
- não destrutiva.

Como desvantagens (FILBY, 1994) pode-se citar:

- muitos elementos importantes não podem ser rotineiramente determinados, tais como Cd, Bi, Pb, Pd e Sn, devido à sua baixa seção de choque para nêutrons térmicos;
- longo tempo de análise devido aos períodos de decaimento para os radionuclídeos de interesse;

- necessidade de um reator nuclear e instalações especiais para manipular produtos radioativos.

2.3.4 – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

A técnica analítica ICP-MS tem a capacidade de determinar um grande número de elementos com alta sensibilidade e, relativamente, com poucos problemas de interferência. As técnicas AAN e ICP-MS se complementam em programas geoquímicos exploratórios, pois alguns elementos que não podem ser determinados rotineiramente por uma das técnicas, o são pela outra (FILBY, 1994). As principais vantagens desta técnica de análise são:

- alta sensibilidade para muitos elementos (abaixo de ng a μg);
- é possível determinar muitos elementos que não são rotineiramente obtidos pela AAN, como Cd, Bi, Pb, Pd, Sn;
- as razões isotópicas dos elementos podem ser determinadas se variações significantes estão presentes, por exemplo nos isótopos de chumbo;
- um grande número de análises pode ser realizado rotineiramente;
- podem ser feitas análises *on-line* de subfrações moleculares separadas por cromatografia líquida;
- possibilidade da utilização de amostras sólidas com o uso de laser.

As desvantagens são:

- Em algumas amostras quando se utiliza solvente orgânico, muitos elementos leves têm sensibilidade diminuída devido à interferências, tais como ^{10}B, (^{12}C); ^{24}Mg ($^{12}C^{12}C$); ^{28}Si(^{12}C ^{16}O);
- são necessárias soluções aquosas ou orgânicas para a nebulização;
- complexos sólidos, devem estar em solução para a nebulização;
- fontes de contaminações e perdas são introduzidas pelo tratamento da pré-análise, principalmente na digestão da amostra;

A análise por ICP-MS permite o registro direto e rápido do espectro de massa de traços de elementos em solução (DOUGLAS, 1985). Esta técnica pode analisar mais de 80 elementos em diversas matrizes.

O aparelho é constituído por uma fonte de plasma que ioniza os elementos, acoplada a um espectrômetro de massa que detecta os íons (figura 2.2). Para análises de soluções, a amostra deve ser inicialmente nebulizada no plasma induzidamente acoplado. Dentro do plasma, o solvente da amostra é evaporado e uma grande parte dos átomos é ionizada pelo ambiente altamente energético do plasma. Uma fração desses íons é capturada na região de interface do sistema e canalizada para dentro do espectrômetro de massa. O espectrômetro serve como um filtro de massa e, seletivamente, transmite íons de acordo com a razão massa/carga. Os íons são então detectados por um multiplicador de elétrons e quantificados. A completa operação de introdução da amostra, ionização e detecção é controlada e monitorada por um computador que gera o relatório final da composição da amostra.

O ICP-MS, apesar de ser considerado como uma das ferramentas analíticas mais potentes e de melhor sensibilidade que existe hoje no mercado mundial para análise elementar, também tem seus problemas de interferência. Segundo HOUK (1986), as principais interferências do ICP-MS são efeitos de matriz e efeitos espectroscópicos. Os efeitos de matriz compreendem a redução e aumento de sinal analítico e efeitos devido às altas concentrações de sólidos dissolvidos, enquanto que os efeitos espectroscópicos compreendem a sobreposição isobárica, íons poliatômicos, oxi-íons refratários e íons duplamente carregados.

A figura 2.2 mostra o diagrama de bloco dos componentes de um aparelho de ICP-MS típico.

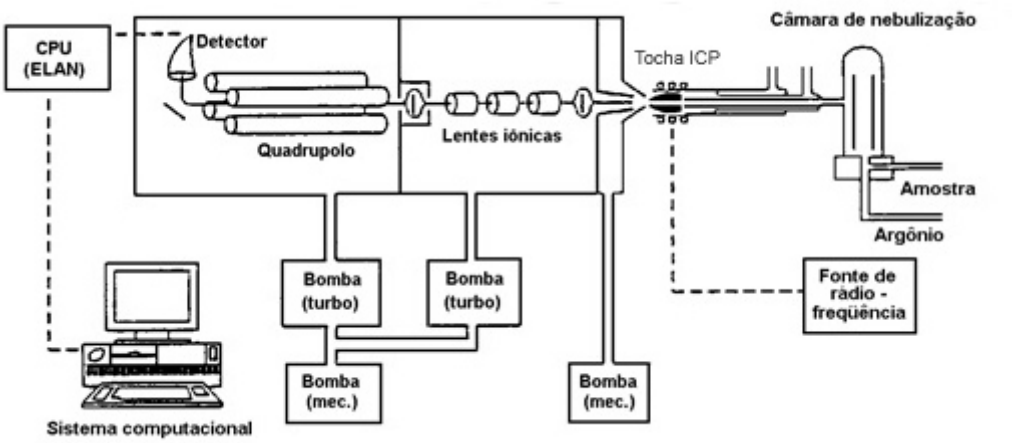

Figura 2.2 – Componentes do aparelho de ICP-MS

2.3.5 – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

A espectrometria de emissão atômica está baseada no espectro de linhas produzido por átomos e íons excitados. Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora, contendo uma concentração significante de cátions e elétrons. Nos plasmas de argônio empregados para análises de emissão, os íons de argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora estejam presentes também, em menor quantidade, cátions da amostra (SKOOG, 1984)

No caso do ICP-AES a fonte de excitação é um plasma acoplado indutivamente. A fonte do plasma acoplado indutivamente consiste de três tubos concêntricos de quartzo onde o gás argônio flui. Ao redor do topo do tubo mais externo, uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência produz energia em frequência da ordem de 40 MHz.

A figura 2.3 mostra o sistema do plasma acoplado indutivamente.

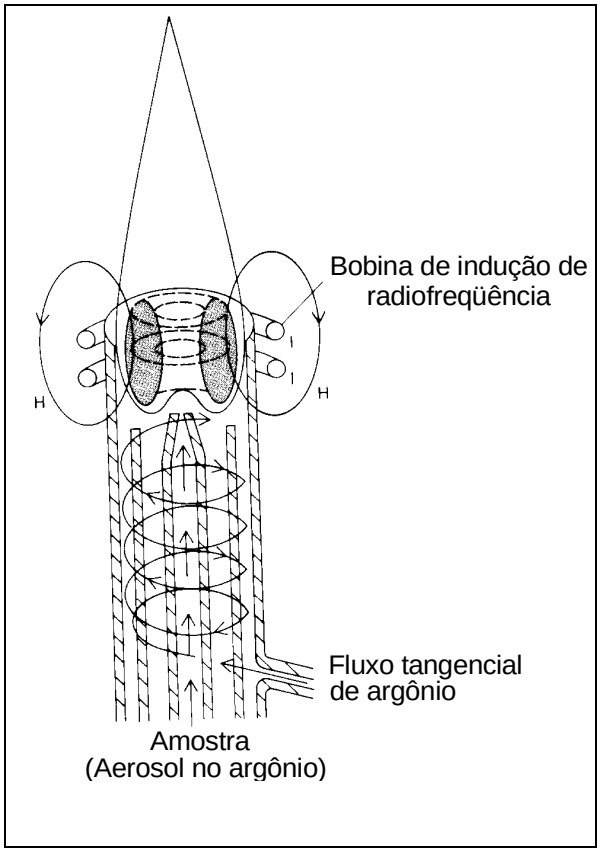

Figura 2.3 – Sistema do plasma acoplado indutivamente.

As principais vantagens da técnica (SKOOG, 1984) de Espectrometria de Emissão Atômica são:

- Baixa interferência entre os elementos.
- Bons espectros para a maioria dos elementos sob condições comuns de excitação.
- Registro simultâneo do espectro de cerca de 40 elementos.
- Alta sensibilidade.
- Determinação de elementos refratários, devido a alta temperatura da fonte de excitação.
- Ampla faixa analítica dos elementos

Nos plasmas de argônio (os mais utilizados) os íons são capazes de absorver suficiente energia de uma fonte externa para manter a temperatura em um nível tal que, posteriores ionizações sustentam o plasma indefinidamente a temperaturas tão altas como 10000 K. A vantagem dessa fonte sobre as outras é que com sua alta temperatura, a atomização é mais completa e ocorre em um meio quimicamente inerte que tende a aumentar o tempo de vida do analito. Também poucos problemas de interferências químicas e de auto-absorção aparecem devido à maneira como a amostra é introduzida no canal axial do plasma onde a atmosfera é inerte e o tempo de residência alto.

2.3.6 – Espectrofotometria no UV e Visível

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma molécula, seus elétrons podem ser excitados a um estado de maior energia. Dessa forma, o estudo da absorção no visível e no ultravioleta nos fornece informações sobre os níveis eletrônicos de energia das moléculas (ATKINS, 2005).

Espectros de absorção visível e ultravioleta (UV) são medidos usando espectrômetros de absorção. A fonte fornece intensa radiação visível ou ultravioleta. O comprimento de onda pode ser selecionado com um prisma de vidro para a luz visível e um prisma de quartzo ou uma rede de difração para a radiação ultravioleta (que é absorvida pelo vidro). O espectro pode então auxiliar na avaliação quantitativa da absorção e fazer uma análise precisa do poder capturante de energia de uma molécula (GONÇALVES, 1983).

O tratamento quantitativo da absorção de energia radiante depende de uma lei geral conhecida como lei de Lambert-Beer. Admitindo a incidência perpendicular de um feixe de radiação monocromática sobre uma substância absorvente de espessura *b* e considerando a redução da intensidade do feixe devido à absorção, temos que:

$$A = \varepsilon\, b\, c \qquad \text{(Equação 2.11)}$$

em que:

A = absorbância (adimensional);

ε = absortividade molar (L mol^{-1} cm^{-1});

b = caminho óptico percorrido pela luz (cm);

c = concentração do analito (mol/L).

A lei de Lambert-Beer mostra então que para uma dada substância, uma espessura fixa e a um dado comprimento de onda, a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente. Trata-se de uma lei fundamental para todos os tipos de radiação eletromagnética, aplicando-se não só a soluções, mas também a gases.

A absorbância se trata de um termo logarítmico e também pode ser relacionada com outra grandeza, a transmitância (T):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \qquad \text{(Equação 2.12)}$$

onde:

I = fração capturada do feixe incidente após absorção;

I_0 = intensidade do feixe incidente.

A lei de Lambert-Beer apresenta algumas limitações reais, visto que só se aplica a soluções muito diluídas (da ordem de 10^{-2} ou 10^{-3} M). Segundo GONÇALVES, isso se deve a dois fatores principais:

1 – O aumento da concentração pode fazer com que uma espécie acabe interferindo na distribuição de carga das espécies vizinhas, resultando na diminuição da capacidade das espécies absorverem a luz incidente para um determinado comprimento de onda, o que provoca desvios na linearidade da lei de Beer.

2 – Altas concentrações de analito podem variar o índice de refração da solução. Como a absortividade é função do índice de refração, pode-se ter uma relação linear até um dado valor de concentração a partir do qual observa-se uma curvatura com a concavidade virada para o eixo das abcissas. A figura 2.4 ilustra esse comportamento:

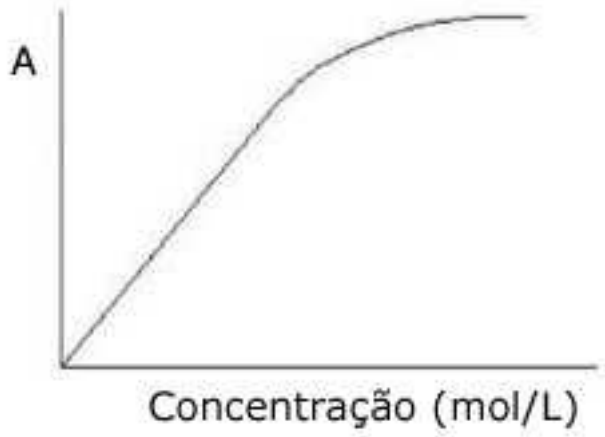

Figura 2.4 – Desvios da lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer é aditiva e pode ser aplicada a soluções que apresentem mais de uma espécie absorvente, desde que não haja interação entre as espécies. Entretanto, é fundamental que a espécie esteja em sua forma livre, evitando-se equilíbrios paralelos e influência do pH, bem como a formação de complexos. Em relação à instrumentação, os principais erros que podem ocorrem em medições espectrofotométricas são os efeitos de reflexão, o uso de radiação não-monocromática, de células cilíndricas e de radiação incidente não-paralela.

2.3.7 – Espectrometria Gama

Quando um núcleo decai por emissão de radiação alfa ou beta, geralmente o núcleo residual tem seus nucleons fora da configuração de equilíbrio. Dessa maneira, para atingir o estado fundamental, o núcleo emite a energia excedente sob a forma de radiação eletromagnética, denominada radiação gama (TAUHATA e col, 2006).

O espectro de emissão de um núcleo representa o conjunto das radiações detectadas e classificadas por energia. Para obtê-lo, utiliza-se um sistema de medição constituído por um detector, um pré-amplificador, um amplificador e um processador analógico-digital. Os fótons emitidos pela amostra são recolhidos pelo detector e visualizados sob a forma de um espectro, onde os fenômenos eletrônicos transformam as linhas do espectro em picos centrados sobre a energia da radiação (DELGADO, 2000).

Para associar os picos do espectro ao radionuclídeo analisado é necessário determinar a relação canal/energia mediante uma calibração em energia. A atividade dos radionuclídeos é calculada através das áreas líquidas dos picos da curva de eficiência em absorção total. A expressão que relaciona a atividade à área de um pico de energia E é dada por:

$$A = S\,(\varepsilon\, P_{x,y}\; t)^{-1} \qquad \text{(Equação 2.13)}$$

onde :

A = atividade da fonte;

S = área líquida do pico;

ε = eficiência de absorção total da energia;

$P_{x,y}$ = intensidade de emissão X ou gama da energia;

t = tempo de contagem.

As características da radiação gama são específicas de cada núcleo e por isso é possível discriminar qualitativa e quantitativamente os radionuclídeos presentes na amostra. Estudando as séries do urânio e do tório, observa-se que o decaimento alfa de vários isótopos naturais desses dois elementos é seguido de emissão de radiação gama. Isso viabiliza a utilização dessa técnica para identificar e quantificar os isótopos mediante utilização de um detector de germânio ou de NaI(Tl).

3 Materiais e Métodos

O fluxograma da figura 3.1 resume as principais etapas de preparação do material de referência de solo.

1. Estudo de Viabilidade
↓
2. Coleta de Amostra
↓
3. Secagem
↓
4. Moagem
↓
5. Peneiramento
↓
6. Homogeneização
↓
7. Envase
↓
8. Esterilização
↓
9. Testes de Homogeneidade
↓
10. Testes de Estabilidade
↓
11. Caracterização
↓
12. Certificação

Figura 3.1 – Resumo das principais etapas de preparação de um solo candidato a MRC

3.1 – Estudo de viabilidade

Ao se escolher uma linha de pesquisa e antes de iniciar o projeto, deve-se realizar um estudo de viabilidade do mesmo. O estudo de viabilidade engloba vários aspectos, a saber:

3.1.1 – Viabilidade operacional

É uma medida do grau de aceitação e importância dos resultados. Nesse ponto é necessário se perguntar se o porquê da realização desta pesquisa é importante.

O desenvolvimento de um Material de Referência Certificado é de suma importância para a garantia da qualidade de medições. O Material de Referência a ser desenvolvido como candidato a MRC é um solo contendo isótopos de Urânio e Tório, que será único como produção nacional. Sem ter passado por qualquer processo de fabricação, esse solo foi coletado diretamente de uma região de alto índice de radioatividade natural.

3.1.2 – Viabilidade técnica

É uma avaliação das condições técnicas e da disponibilidade de recursos específicos necessários para se levar a cabo cada uma das etapas do projeto.

O Laboratório de Matrizes do LNMRI-IRD junto com seus laboratórios colaboradores mostrou ter condições de processar e conduzir as análises químicas do candidato a material de referência a ser preparado, uma vez que suas instalações contam com os instrumentos necessários para as operações unitárias utilizadas no processo de preparação do solo, bem como as técnicas de análises químicas requeridas nas várias etapas da preparação

As análises químicas do solo candidato a MRC foram efetuadas por laboratórios colaboradores. O grupo de Materiais de Referência do IRD fez parceria com:

i) IPEN: As análises químicas de U e Th nas amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do Centro do Reator de Pesquisa-CRPq utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica. Essas

análises serviram para efetuar os testes de homogeneidade, de tendência e de estabilidade.

ii) CENA: Foram parceiros na realização do teste de homogeneidade bruta, também utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica para os analitos U e Th.

iii) CETEM: Em suas dependências foram efetuados o peneiramento, a homogeneização e o envase das amostras de solo e também foi feita a análise granulométrica do solo.

iv) CTEx: Órgão colaborador em cujas dependências foi efetuada a esterilização do solo candidato a MRC com irradiação gama.

v) IEN: No laboratório de Raios X do IEN foram feitas análises por difração de Raios X para determinação dos principais minerais presentes no solo candidato a MRC.

3.1.3 – Viabilidade de cronograma

É a adequação do projeto a um limite de tempo determinado.

O tempo estimado para a finalização do projeto foi previsto para três anos, mas devido a algumas dificuldades técnicas, principalmente relacionadas às análises químicas, o cronograma foi atrasado por alguns meses.

3.1.4 – Viabilidade econômica

É a avaliação do custo-eficiência de um projeto, também chamada custo/benefício.

Os recursos utilizados para o desenvolvimento de um solo candidato a MRC partiram do próprio IRD, de verbas de projetos de pesquisa e da cooperação de laboratórios participantes dos testes de proficiência.

3.2 – Coleta de amostras

Para a produção de um solo para ser utilizado como Material de Referência para os analitos de urânio e tório é necessário coletar amostras em uma região favorável, ou seja, que naturalmente apresente elevada concentração desses elementos. As etapas de amostragem incluem um detalhado plano de estudo para a seleção de um local para a coleta de material, a definição de uma equipe de trabalho que realize a amostragem, a coleta de informações referentes à radiação de fundo no local (background), a seleção da área e dos parâmetros de amostragem, a escolha dos pontos e equipamentos de amostragem, bem como a definição dos equipamentos de monitoração e localização.

A região escolhida foi uma fazenda em Poços de Caldas, Minas Gerais, por contar com afloramentos de minérios contendo urânio e tório em sua vizinhança. Tendo em conta todas as perdas de material durante o seu processamento, foram coletados cerca de 600 kg de material úmido a uma profundidade de cerca de 50 cm do solo. Antes da coleta da amostra, a área teve que ser limpa em relação à vegetação existente. Ainda no local de coleta da amostra, a primeira etapa de tratamento do solo foi efetuada com a retirada manual de elementos estranhos, tais como restos de vegetação e pedaços grandes de rocha, entre outros. As coordenadas de coleta de solo de Poços de Caldas foram: 21” 55’ 47.9 S, 046” 35’ 13.2 N na altitude de 1279 m.

3.3 – Processamento do material

Todo o solo coletado foi levado às dependências do IRD, especificamente para o Laboratório de Materiais de Referência do LNMRI, onde o solo foi tratado segundo procedimento interno composto das seguintes etapas:

3.3.1 – Secagem da amostra

O solo foi lentamente seco em estufa com injeção de ar a 50 °C.

3.3.2 – Separação secundária

O material resultante da separação primária passou por uma peneira de cerca 3 mm de abertura e o material retido foi descartado.

3.3.3 – Eliminação de matéria orgânica residual

Visualmente observou-se que havia uma grande quantidade de matéria orgânica na forma de pequenos restos de vegetação. O solo proveniente da etapa anterior passou então por um tratamento térmico com o objetivo de eliminar ou diminuir o teor de matéria orgânica residual. Para isso o solo foi aquecido a 450°C em uma mufla durante 24 horas. Nesta temperatura não há perda dos elementos de interesse, urânio e tório.

3.3.4 – Moagem

Nas dependências do IRD o solo foi moído em um moinho de bolas de aço tipo planetário (PM400 Retsch Gmbh), com 4 bolas de aço para cada recipiente, carga de 200 g, velocidade de rotação de 240 rpm e 6 minutos de tempo de moagem. Após a moagem, o solo passou por uma pré-homogeneização em um homogeneizador de grande porte do IRD durante 24 horas.

3.3.5 – Peneiramento, Homogeneização e Envase

Essas etapas foram realizadas nas dependências do CETEM.

Cerca de 120 kg de material resultante da etapa de moagem foi classificado em 0,075 mm, utilizando um peneirador vibratório (Marca MVL - Máquinas Vibratórias Ltda / Donar; Mod. PRD 550 - 3 decks). A fração menor que 0,075 mm foi separada para o processamento do material de referência.

A fração menor que 0,075 mm, contendo, aproximadamente, 51 kg de material, foi submetida a etapas de homogeneização em homogeneizador tipo V 200 L (Marca GEO VAR; Mod. Z-138), por aproximadamente 3,5 horas, seguida por outro período de homogeneização e quarteamento em divisor rotativo (Marca Assitec Engenharia; modelo s/no, com 12 coletores de aço inox).

As amostras finais foram divididas em divisor rotativo (Marca CDC Equipamentos; Mod. QRF-2, com oito coletores de aço inox) e embaladas em frascos de polipropileno, com tampa de rosca. Foi obtido um total de 384 unidades de material de referência contendo, no mínimo, 130 g de solo. A pesagem foi realizada utilizando a balança analítica digital de precisão (Marca Marte; Mod. AS2000), calibrada por laboratório da RBC.

3.4 – Características Secundárias e Esterilização do Solo

Neste item são citadas algumas características do Solo apenas como informações complementares à caracterização e o procedimento para esterilização do solo.

3.4.1 – Tipo de solo

Segundo o geólogo que acompanhou a coleta do solo, trata-se de um neossolo flúvico (SANTOS, 2006).

3.4.2 – Esterilização do Solo

Há mais de quarenta anos a irradiação com radiação gama é utilizada em todo mundo para preservação e melhora da qualidade microbiológica de várias substâncias, principalmente aquelas relacionadas ao ramo de alimentos, com benefícios econômicos e na área da saúde.

O processo utilizado nesse tipo de esterilização consiste de uma fonte de cobalto-60. É importante mencionar que por seu poder de penetração o processo de esterilização com raios gama pode ser feito com os materiais já embalados e esses podem ser utilizados logo após o processo (CENA, 2002).

A irradiação gama é uma tecnologia bem estabelecida e tem como objetivo reduzir ou eliminar totalmente os microorganismos que possam degradar diversos matérias, sem, no entanto, introduzir mudanças sensoriais nos produtos (MOREIRA, 2010). Esse método consiste na exposição do solo às ondas eletromagnéticas curtas geradas por fontes de Co-60 de um irradiador industrial. O grande poder de penetração das ondas eletromagnéticas permite que os microorganismos possam ser atingidos, matando-os ou impedindo-os de se reproduzirem, o que garante a esterilização do material.

A esterilização do solo foi realizada nas dependências do CTEx: o solo foi submetido a uma dose média de cerca de 10 kGy.

3.4.3 – Principais Minerais Presentes no Solo

A análise por difração com raios X efetuada no IEN mostrou que os principais componentes do solo são uma mistura de feldspato (provavelmente microlita), mica (illita e ou muscovita), caulinita e provável presença de hematita.

3.4.4 – Análise Quantitativa dos elementos presentes no Solo

Com a finalidade de se conhecer os elementos além do U e Th presentes na matriz de solo foi feita uma análise quantitativa por ICP-MS. A análise foi efetuada no conteúdo de dois frascos em 6 replicatas de cada frasco, no final tirou-se a média da concentração dos dois frascos

3.4.5 – Umidade residual

A determinação da umidade foi realizada por gravimetria a 105 ºC durante 24 horas utilizando o conteúdo de 3 frascos e amostras em triplicatas.

3.4.6 – pH

Seguiu-se o procedimento de CAMARGO (2009) para a determinação do pH no solo.

A determinação do pH foi efetuada em água e em uma solução 1 mol/L de KCl. Em ambos os procedimentos foram tomados 10 cm^3 do solo que foram tomados em suspensão com 25 ml de solução. A determinação foi feita em um único frasco tomando-se triplicatas das amostras. As soluções foram agitadas por 15 minutos, ficaram em repouso por 30 minutos, centrifugadas a 3600 rpm e em seguida o pH foi medido.

3.4.7 – Matéria orgânica residual

A determinação da matéria orgânica residual foi efetuada pelo método de calcinação a 400 ^{o}C utilizando um único frasco e amostras em triplicatas. O problema de superestimar os valores obtidos por esse método (DAVIES, 1974) foi evitado pela diminuição do teor de umidade do resultado final.

3.5 – Procedimentos e Testes para a Caracterização do Solo

3.5.1 – Granulometria

Esta etapa da caracterização foi efetuada no CETEM.

O tamanho das partículas normalmente tem um papel muito importante na homogeneidade de um material de referência uma vez que partículas de tamanhos diferentes podem ter composição diferentes, havendo a segregação do material (KRAMER e col., 2001). A condição ideal de homogeneidade é obtida quando se consegue distribuições de partículas numa faixa bem restrita de granulometria.

Uma das técnicas empregadas para a medida da distribuição de partículas é a de difração de laser. A outra técnica empregada foi a do peneirador vibratório (Mod. PVA 1 - série AB01), com peneiras para análise granulométrica (Marca Abronzinox), calibradas por laboratório da RBC.

A caracterização granulométrica de pós, efetuada pela técnica de difração de laser, parte do princípio que o padrão de espalhamento da luz formada no detector é a soma dos espalhamentos produzidos por cada partícula amostrada (KIPPAX, 2005).

3.5.2 – Análise química do solo por ativação neutrônica

Vários testes realizados neste trabalho, como os testes de tendência, de homogeneidade e de estabilidade, utilizaram a análise por ativação neutrônica para determinar a concentração de U e Th no solo em diversos frascos estudados. As análises para

o teste de homogeneidade, de tendência e estabilidade foram realizadas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN.

As condições de análise por ativação que foram empregadas estão descritas abaixo:

3.5.2.1 – Preparação das amostras para a irradiação

Cerca de 100 mg de amostra de solo foram pesados em invólucros de polietileno utilizando-se balança analítica com precisão de 0,00001 g e devidamente selados. Cada invólucro de polietileno foi previamente desmineralizado com água deionizada e ácido nítrico PA 10% por 12 horas no mínimo e seco em recipiente de vidro tampado.

3.5.2.2 – Preparação dos padrões sintéticos

Os padrões sintéticos dos elementos U e Th foram preparados com base em soluções padrão da marca SPEX CERTIPREP, com concentrações de 1.000 µg/mL. Para o padrão de U, a partir da solução padrão, preparou-se uma solução de 200 µg/mL. 25 µL dessa solução foi pipetada em tiras de papel de filtro Whatman 40 e seca sob lâmpada de infravermelho. Quando secas, essas tiras foram acondicionadas e devidamente seladas em invólucros de polietileno previamente desmineralizados.

Para o padrão de Th, foi preparada uma solução de 100 µg/mL a partir da solução padrão e pipetou-se 50 µL em tiras de papel Whatman 40, conforme a descrição acima.

3.5.2.3 – Preparação de materiais de referência

Cerca de 100 mg de material de referência Soil-7 da AIEA (Certificado em Anexos), foi pesado em invólucros de polietileno.

3.5.2.4 – Procedimento para a irradiação

As amostras de solo, o material de referência da AIEA e os padrões sintéticos dos elementos pipetados foram embalados separadamente em folhas de alumínio e posteriormente

acondicionados juntos em um cilindro de alumínio de 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro próprio para irradiação no reator nuclear.

3.5.2.5 – Irradiações das amostras, dos padrões e dos materiais de referência.

As amostras, padrões e materiais de referência dos compostos foram submetidos a irradiações de 8 horas sob um intervalo de fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 4,5- 6,5 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}, no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP.

3.5.2.6 – Medidas das atividades gama induzidas

Após as irradiações longas de 8 horas, os envelopes das amostras, padrões e material de referência foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável, para as contagens de 3600 segundos após 5 e 15 dias de decaimento para a determinação do U e Th, respectivamente, no espectrômetro de raios gama. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT 2.

As medidas das atividades gama induzidas foram feitas com detector de germânio hiperpuro modelo POP TOP da EG&G ORTEC, com uma resolução de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co, acoplado a uma eletrônica associada.

Para análises dos espectros de energia dos raios gama obtidos foi utilizado o programa de computação VISPECT 2 e VERSÃO 2, em linguagem TURBOBASIC, desenvolvido pelo Dr. D. Piccot, do Laboratório Pierre Sue, Saclay, França. Por meio dessas análises, as concentrações dos elementos foram calculadas.

3.5.2.7 – Limites de detecção

Os limites de detecção foram calculados segundo o método de Currie (CURRIE, 1999), nas condições das análises do solo (massa irradiada: 100 mg; tempo de contagem: 3600 segundos; tempo de resfriamento: 5 dias para urânio e 15 dias para tório.

LD para Th (pico do ^{233}Pa de 312 keV): 1,3 µg/g
LD para U (pico do ^{239}Np de 277 keV) : 2,0 µg/g

3.5.3 – Teste de Homogeneidade Bruta

Embora não seja essencial para o procedimento de preparação, foi feito o teste de homogeneidade bruta, que consiste em analisar alíquotas do material correspondentes a diversas posições do homogeneizador para verificar a homogeneidade. As posições escolhidas correspondem ao topo, meio e base do recipiente do homogeneizador. Para a determinação analítica dos elementos de interesse deve-se escolher métodos analíticos sensíveis e precisos. Por esse motivo escolheu-se a análise por ativação neutrônica. O teste de homogeneidade bruta é aprovado se a dispersão dos resultados analíticos for compatível com a precisão da técnica empregada. As análises para o teste de homogeneidade bruta foram realizadas no CENA, em Piracicaba/SP.

3.5.4 – Teste de tendência

A primeira etapa na avaliação de dados em estudos de estabilidade é comprovar se existe qualquer tendência na série desses dados (ISO GUIDE 35, 2006). Na prática, o teste de tendência consiste basicamente em analisar as amostras selecionadas do candidato a MRC e observar se há aumento ou diminuição significativa da concentração dos analitos de interesse durante o envasamento do material (ISO, 2006).

Neste teste as concentrações dos analitos devem variar pouco em cada frasco, de modo tal que a reta obtida colocando-se em gráfico a concentração em função do número do frasco analisado apresenta um coeficiente angular próximo de zero. Neste trabalho usou-se a regressão linear utilizando-se a função proj.lin da planilha Excel. Ajusta-se o modelo linear aos dados e é realizado teste de significância para os coeficientes de regressão linear. A partir das estatísticas de regressão, pode-se testar a hipótese de que nenhum dos coeficientes de regressão é significante, isto é, que o coeficiente angular é igual a zero e que o coeficiente linear é igual à média das concentrações (MOREIRA, 2009).

Para o teste de tendência foram utilizados 10 frascos escolhidos aleatoriamente em ordem crescente de envasamento e as concentrações dos elementos urânio e tório foram determinadas por análise por ativação neutrônica em triplicata, calculando-se a média.

3.5.5 – Teste de homogeneidade

De um modo geral, os materiais de referência sólidos não são homogêneos e portanto deve-se usar procedimentos para tornar a heterogeneidade a menor possível. Após a homogeneização é necessário verificar se a amostra apresenta condições mínimas para que possa ser considerada homogênea. É necessário verificar a homogeneidade entre frascos e também dentro dos frascos, segundo testes estatísticos descritos na ISO Guide 35 (2006). Deve-se verificar também se a diferença observada entre os diversos frascos do lote do material, isto é, a heterogeneidade residual, é significativa se comparada com a incerteza da caracterização do material (MOREIRA, 2009)

O teste de homogeneidade foi realizado uma única vez com amostras de 10 frascos de solo analisadas em triplicatas por análise por ativação neutrônica. A utilização de pequena massa de amostra, sem necessidade de dissolução e consequentemente com pouca preocupação com problemas de brancos, contaminação, perdas ou rendimento, torna a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, INAA, técnica de referência para a avaliação do grau de homogeneidade de materiais de referência (ROSSBACH e GROBECKER, 1999).

A avaliação da variação das concentrações dos analitos dentro dos frascos e entre os frascos é feita aplicando-se a análise de variância – ANOVA (WONNACOTT, 1985). O resultado final, que é representativo da homogeneidade dentro dos frascos e entre os frascos, é comparada com um valor crítico. Se o valor da homogeneidade for menor que o valor crítico, o material é considerado homogêneo.

3.5.6 – Teste de estabilidade

Durante o teste de estabilidade as amostras do candidato a MRC são submetidas a condições que podem modificar as condições da matriz, através de sua degradação. O fator que tem maior peso na modificação da matriz é a temperatura. No teste alguns frascos contendo a amostra são armazenados em temperaturas diferentes e analisados em função do tempo para se observar possíveis alterações na concentração dos analitos de interesse (MOREIRA, 2010).

O teste de estabilidade verifica se há variações significativas das concentrações dos analitos com variações simultâneas do tempo decorrido da preparação e também da temperatura utilizada na manutenção do material de referência. Este teste é dividido em 2 partes: estabilidade a curto prazo e estabilidade a longo prazo.

No teste de estabilidade a curto prazo as amostras são submetidas a temperaturas extremas para simular possíveis variações de concentrações durante o transporte do MRC do produtor ao consumidor. Normalmente esse estudo tem duração de meses e utiliza-se três temperaturas distintas.

No teste de estabilidade a longo prazo, as amostras são submetidas a temperatura na qual o produtor pretende armazenar o MRC, com período de análises das amostras nos frascos de 1 ano ou mais.

3.5.6.1 – Teste de Estabilidade a curto prazo

Para o teste de estabilidade a curto prazo, algumas amostras foram escolhidas aleatoriamente e suas propriedades foram avaliadas ao longo do tempo nas temperaturas de 20 ºC, 60 ºC e -20 ºC. Na temperatura de -20 ºC teoricamente não há degradação da amostra, por isso as amostras nesta temperatura são consideradas material de controle. Assim, todos os resultados dos outros frascos devem ser comparados com os obtidos pelo frasco controle. A comparação é feita dividindo-se a concentração do analito obtida no frasco à temperatura t de estudo com a concentração do analito obtida no frasco à temperatura de controle de acordo com a equação 3.1:

$$Q_T = \frac{W_T}{W_{-20°C}} \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

onde W_T é a concentração do analito na temperatura T e W_{-20^oC} é a concentração do analito que foi mantido a -20ºC.

A condição ideal é um valor de Q_T igual a 1. Nessa condição o material é considerado de estabilidade total. A razão Q_T deve sempre ser acompanhada de sua incerteza combinada

u_t, que é estimada levando-se em consideração os respectivos desvios padrão, S_T, obtidos para cada temperatura, conforme descrito na equação 3.2 (AZEMARD e col., 2006).

$$u_T = \sqrt{\left(\frac{S_T}{W_T}\right)^2 + \left(\frac{S_{-20°C}}{W_{-20°C}}\right)^2} Q_T \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

3.5.6.2 – Teste de Estabilidade a longo prazo

No estudo de estabilidade a longo prazo, utiliza-se a temperatura na qual o produtor pretende armazenar o MRC, sendo a amostragem dos frascos realizada até se completar um ano ou mais. A partir dos resultados do estudo de estabilidade a longo prazo é possível estimar o tempo de prateleira para o MRC. (MOREIRA, 2010).

A incerteza no teste de estabilidade a longo prazo, u_{elp}, é determinada segundo a ISO GUIDE 35 (2006), multiplicando-se a incerteza do coeficiente angular da regressão linear da concentração em função do tempo de prateleira.

A estabilidade a longo prazo está relacionada ao tempo de prateleira designado para o MRC. Espera-se que quanto maior o tempo de prateleira, maior o valor da contribuição da incerteza na estabilidade para a incerteza combinada do MRC.

Sugerem-se no ISO Guia 35 que a incerteza no coeficiente angular *a* da curva de regressão linear da concentração em função do tempo, u_a, seja multiplicado por um tempo de prateleira adequado em meses e utilizada como a estimativa de u_{elp} (ISO GUIDE 35, 2006)

3.5.7 – Programa Colaborativo para caracterização

Foram convidados 23 laboratórios para participar dos testes de caracterização do candidato a Material de Referência Certificado. Deste total 10 aceitaram o convite e somente 6 enviaram resultados. Todos os seis laboratórios enviaram os resultados para os dois analitos, U e Th.

As técnicas analíticas utilizadas para a determinação da concentração foram: Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), Espectrofotometria no UV e Visível,

Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Fluorescência de Raios X .

O teste foi realizado mediante distribuição de dois frascos escolhidos aleatoriamente para cada laboratório participante. Foi solicitado aos participantes do programa colaborativo que o número de replicatas de análise em cada frasco fosse seis. A maioria dos laboratórios não informou as incertezas expandidas no procedimento de análise, bem como alguns laboratórios realizaram menos que as seis replicatas de análise por frasco.

3.5.7.1 – Determinação dos Valores de Consenso

O consenso de participantes é atualmente o método mais amplamente usado para determinação do valor designado: de fato, raramente há uma alternativa, em termos de custo/benefício (MOREIRA, 2010). A ideia do consenso não é a de que todos os participantes concordem dentro dos limites determinados pela precisão da repetitividade, mas a de que os resultados produzidos pela maioria sejam não-tendenciosos (unbiased) e sua dispersão tenha um perfil prontamente identificável. As vantagens do consenso de participantes incluem o baixo custo, porque o valor designado não requer trabalho analítico adicional. As principais desvantagens dos valores de consenso de participantes são, em primeiro lugar, que eles não são independentes dos resultados dos participantes e, em segundo lugar, que sua incerteza pode ser muito grande quando o número de laboratórios é muito pequeno. Neste estudo utilizou-se a análise de variância para a caracterização dos elementos de interesse.

A média do valor de propriedade de interesse e sua incerteza de caracterização, u_{anova}, de um candidato a Material de Referência Certificado podem ser calculados a partir de parâmetros da análise de variância, ANOVA, (ISO GUIDE 35, 2006).

As equações 3.3 a 3.5 são utilizadas para o cálculo de $u_{anova,,}$ que também pode ser representada por $u(\bar{\bar{x}})$ (incerteza da grande média de caracterização).

$$u_{ANOVA} = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{n.p}} \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

$$s_r^2 = MS_{dentro} \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

$$s_L^2 = \frac{MS_{entre} - MS_{dentro}}{n} \qquad \text{(Equação 3.5)}$$

Onde $s_r^2 e\, s_L^2$ são as estimativas de variância dentro dos frascos e entre os frascos, respectivamente; n é o número de replicatas e p, o número de frascos. MS_{dentro} e MS_{entre} são as média quadráticas da tabela da ANOVA.

A interpretação de dados obtidos em programa interlaboratorial pode ser feita inicialmente através do estudo estatístico entre duas variáveis, utilizando a técnica do gráfico de Youden, que está baseada na elaboração de um diagrama de dispersão dos resultados, associados a uma região de confiança. Esta técnica permite que uma interpretação dos resultados seja feita por meio de uma visualização simples e rápida, embora não forneça os parâmetros de repetitividade e reprodutibilidade. Para cada uma das propriedades analisadas em um programa interlaboratorial é feito o diagrama, onde cada laboratório é representado por um ponto, cuja abcissa é a média das medições obtidas pelo laboratório para a amostra A e a ordenada é a média das medições do mesmo laboratório para a amostra B (LOPES, 2003). Através do gráfico de Youden é possível visualizar laboratórios cujos resultados são considerados extremos e passíveis de serem eliminados (NIST e SEMATECH, 2009).

3.5.7.2 – Atribuição de valores certificados

Os resultados obtidos nos testes de homogeneidade, de estabilidade e de caracterização dos analitos de interesse fornecem incertezas que contribuirão para as incertezas padrão associadas aos valores de concentração U_{MRC}:

$$U_{MRC} = k\sqrt{u_{car}^2 + u_{ef}^2 + u_{elp}^2 + u_{ecp}^2} \qquad \text{(Equação 3.6)}$$

Nesta equação u_{car} é a incerteza padrão devida à caracterização dos elementos, u_{ef} é a incerteza padrão devida à estabilidade (entre frascos), u_{elp} é a incerteza padrão devida à estabilidade a longo prazo e u_{ecp} é a incerteza padrão devida à estabilidade a curto prazo. Essas contribuições de incerteza são reunidas para se estimar as incertezas padrão combinadas associadas aos valores de concentração, u_{MRC}. Tomando-se um fator de abrangência k = 2 e

multiplicando k por u_{MRC}, se obtém a estimativa de U_{MRC}, conforme a equação 3.6 (ISO GUIDE 35, 2006):

4 Resultados

Os resultados aqui descritos se referem às análises do candidato a MRC após o processamento e envase.

4.1 – Análise Quantitativa dos elementos presentes no Solo

A tabela 4.1 mostra o resultado da análise por ICP-MS do conteúdo de 2 frascos do solo candidato a material de referência

Tabela 4.1: Concentração de elementos presentes no solo candidato a material de referência

Elemento	Média (mg/Kg)	DP	DPR
Na	645,6	19,0	2,9
Mg	1352,4	33,7	2,5
Al	224323,4	4803,0	2,1
K	46374,5	1311,2	2,8
Sc	1,9	0,2	11,5
Ti	9893,8	253,0	2,6
V	218,1	1,3	0,6
Cr	30,6	0,9	3,0
Mn	1702,5	40,6	2,4
Co	3,6	0,03	0,8
Ni	8,3	0,01	0,2
Cu	23,7	0,2	0,6
Zn	219,2	2,8	1,3
Ga	76,5	1,4	1,8
As	22,6	0,5	2,3
Rb	161,0	1,7	1,1
Sr	204,8	2,9	1,4
Y	71,1	0,2	0,3
Mo	30,4	0,3	0,8
Cd	0,3	0,036	12,5
Sb	1,8	0,010	0,5
Cs	3,3	0,0003	0,01
Ba	201,5	2,8	1,4
La	536,5	10,1	1,9
Ce	889,9	20,0	2,2
Nd	152,3	3,1	2,0
Sm	17,1	0,1	0,4
Eu	4,9	0,01	0,3
Ho	2,4	0,001	0,03
Yb	7,6	0,0002	0,002
W	31,3	0,8	2,6
Pb	51,8	0,5	1,0
Th	63,1	0,3	0,5
U	78,6	0,9	1,1

4.2 Determinação da umidade residual

A determinação da umidade foi realizada por gravimetria a 105 ºC utilizando amostras em triplicatas. A tabela 4.2 mostra os resultados:

Tabela 4.2 – Resultados da determinação da umidade residual

Média de umidade (%)	**Desvio Padrão**	**DPR (%)**
3,0	0,1	4,0

4.3 Determinação do pH

A tabela 4.3 mostra o resultado obtido na determinação do pH do solo em água e em KCl 1 mol/L

Tabela 4.3 – Resultados da determinação do pH do solo com H_2O e KCl

Meio da Solução	**pH**	**DPR (%)**
H_2O	6,46	0,46
KCl	6,21	0,16

4.4 – Determinação da matéria orgânica residual

Para se ter apenas uma estimativa de matéria orgânica residual, esta foi determinada por calcinação a 400 ºC utilizando amostras em triplicatas. A tabela 4.2 mostra os resultados:

Tabela 4.4 – Resultados da determinação da matéria orgânica residual

Média da matéria orgânica (%)	**Desvio Padrão**	**DPR (%)**
2,2	0,3	13,7

4.5 – Homogeneidade Bruta

A técnica empregada de análise por ativação neutrônica estima a precisão do tório em 1 % e a precisão do urânio em 2 %. A tabela 4.5 mostra o resultado de análise da

concentração média de urânio e tório para as posições correspondentes ao topo, meio e base do homogeneizador.

Tabela 4.5 – Concentração média de urânio e tório nas posições do homogeneizador

Posição do homogeneizador	**Conc. média urânio (mg U/kg)**	**Conc. média tório (mg Th/kg)**
Topo	75,9	76,5
Meio	74,9	75,8
Base	75,4	75,9
Média	75,8	76,1
Desvio Padrão	0,5	0,4
DPR	0,6	0,5

De acordo com os valores da tabela 4.5 vê-se que os desvios padrões relativos para as concentrações médias de tório e urânio são, respectivamente, 0,5 e 0,6 %, valores abaixo da dispersão estimada desses elementos para a técnica empregada (1 e 2%). Portanto, pode-se dizer que a princípio o material está homogêneo para esses dois analitos. Uma confirmação de homogeneidade é feita no próprio teste de homogeneidade.

4.6 - Caracterização granulométrica

A avaliação da distribuição granulométrica do solo foi feita com uma porção de 118 g do material através de peneiramentos sucessivos com diversas de tamanhos de malhas. Utilizou-se um peneirador vibratório com peneiramento úmido com tempo de peneiramento de 60 minutos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 4.6 e no anexo I.

Tabela 4.6 – Distribuição granulométrica por peneiramento úmido

Fração de Tamanho (mm)	**Fração(g)**	**Fração (%)**	**Acumulado (%)**	**Passante (%)**
+0,150	0,00	0,0	0,0	100,0
-0,150 + 0,106	0,00	0,0	0,0	100,0

-0,106 + 0,075	0,00	0,0	0,0	100,0
-0,075 + 0,53	4,82	4,2	4,2	95,8
-0,53 + 0,045	7,34	6,4	10,5	89,5
-0,045 + 0,038	7,48	6,5	17,0	83,0
-0,038	95,86	83,0	100,0	0,0

Em complemento à caracterização granulométrica convencional foi realizada também a técnica de granulometria por difração de laser empregando-se o analisador de tamanho de partículas Malvern, modelo Mastersize hydro 2000 do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os resultados dessa análise são apresentados na figura 4.1, onde pode-se ver que todas as partículas são menores que cerca de 120 µm, com predominância do número de partículas em torno de 30 µm.

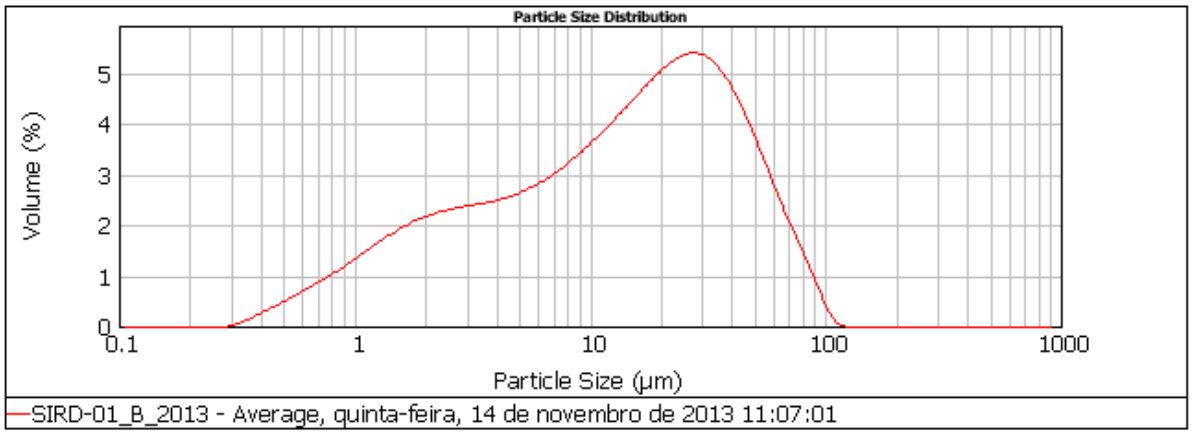

Figura 4.1 – Caracterização granulométrica Malvern

4.7 – Teste de tendência

O teste de tendência para detectar aumento ou diminuição de concentração dos analitos durante o envasamento foi feito uma única vez. Foram utilizados 10 frascos escolhidos aleatoriamente em ordem crescente de envasamento. As concentrações dos elementos urânio e tório foram determinadas por ativação neutrônica em triplicata e tomou-se a média dos resultados como valor representativo..

4.7.1 – Teste de tendência para o elemento urânio

As concentrações médias de urânio para cada frasco são apresentadas na tabela 4.7:

Tabela 4.7 – Média da concentração de urânio em cada frasco

Frasco	Média conc. (mg/kg)	Desvio Padrão
4	68,1	1,1
29	66,1	4,0
36	66,3	4,5
96	67,0	5,8
154	63,8	4,8
203	68,5	9,2
235	64,2	4,8
284	66,1	5,1
301	67,4	3,5
317	68,7	5,0

O gráfico da figura 4.2 mostra a concentração do urânio em função do ordenamento crescente dos frascos, conforme os dados da tabela 4.7:

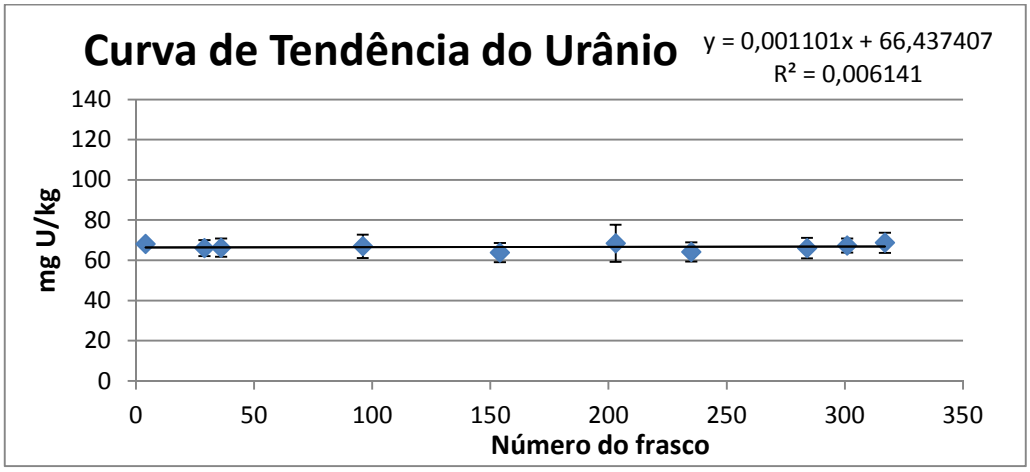

Figura 4.2 – Concentração de urânio em função da ordem de envasamento

Após a entrada de dados para a análise de regressão, o programa envia como resultados alguns parâmetros da regressão. Dentre eles, os mais importantes no nosso caso são: o coeficiente angular e sua incerteza; o coeficiente linear e sua incerteza; e o coeficiente de correlação entre outros. Para os valores de Y representados pela concentração de urânio e para os valores de X representados pelos números dos frascos, a função PROJ.LIN do Excel emitiu os valores apresentados na tabela 4.7.2:

Tabela 4.8 – Parâmetros de regressão para o urânio

Coeficiente angular	0,001052
Incerteza do coef. angular	0,004945
Coeficiente linear	66,46222
Incerteza do coef. linear	0,993008
Coeficiente de Correlação	0,005621
Graus de liberdade da Regressão	9
Valor calculado de t	0,21
Valor crítico de t	2,26

O valor calculado de t é obtido pela divisão entre o coeficiente angular e sua incerteza, assim t calculado = 0,001052/0,004945 = 0,21.

O valor crítico de t é determinado levando-se em consideração os graus de liberdade do sistema, (ver tabela A1 no anexo 1) e a estatística utilizada (0,05). Para essas condições numa tabela t encontra-se o valor de t crítico = 2,26.

O teste de análise de regressão (função PROJ.LIN do Excel) para os coeficientes de regressão linear aplicado aos dados da tabela 4.7, com nível de significância de 95 %, mostrou que não há tendência de aumento ou diminuição da concentração do U em função da ordem de envasamento do material, pois o valor do teste t é menor que o valor crítico, conforme pode ser visto na tabela 4.8.

4.7.2 – Teste de tendência para o elemento tório

As concentrações médias de urânio para cada frasco são apresentadas na tabela 4.9:

Tabela 4.9 – Média da concentração de tório em cada frasco

Frasco	Média conc. (mg/kg)	Desvio Padrão
4	65,4	1,6
29	67,7	2,4
36	62,5	5,2
96	62,9	6,8
154	68,1	4,5
203	67,8	7,7
284	67,2	6,1
301	65,0	5,4
317	65,4	3,5

O gráfico da figura 4.3 mostra a concentração do tório em função do ordenamento crescente dos frascos, conforme os dados da tabela 4.9:

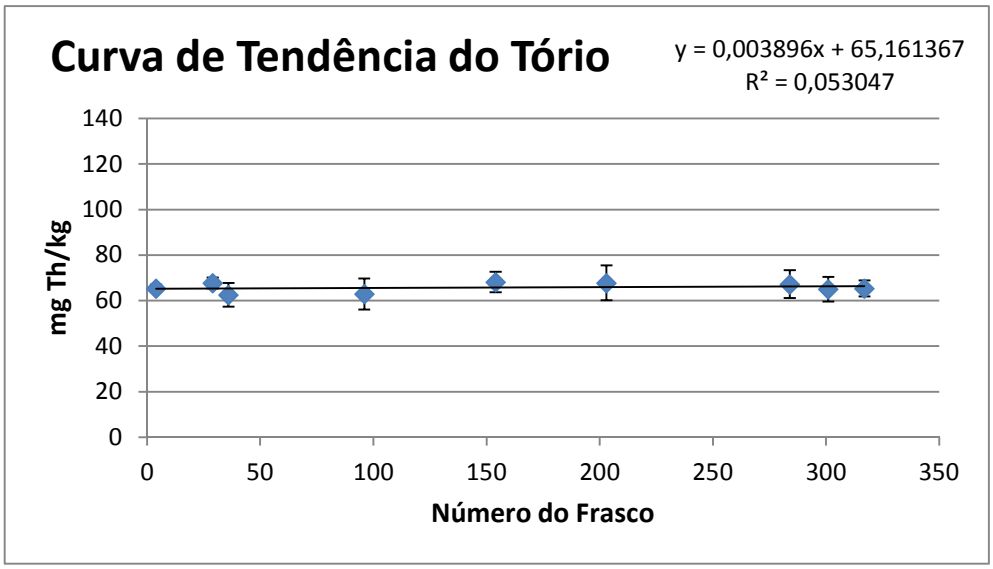

Figura 4.3 – Concentração do tório em função da ordem de envasamento

A análise de regressão fornece algumas informações importantes para analisar a tendência da reta, dentre elas, as mais importantes, no nosso caso, são: o coeficiente angular e sua incerteza; o coeficiente linear e sua incerteza; e o coeficiente de correlação entre outros. Para os valores de Y representados pela concentração de tório e para os valores de X representados pelos números dos frascos, a função PROJ.LIN do Excel dá como resultado os valores apresentados na tabela 4.10:

Tabela 4.10 – Parâmetros de regressão para o tório

Coeficiente angular	0,003581
Incerteza do coef. angular	0,007818
Coeficiente linear	65,07417
Incerteza do coef. linear	1,537469
Coeficiente de Correlação	0,209773
Graus de liberdade da Regressão	8
Valor calculado de t	0,45
Valor crítico de t	2,30

O teste de análise de regressão para os coeficientes de regressão linear aplicado aos dados da tabela 4.9, com nível de significância de 95 %, seguido do cálculo de t, mostrou que não há tendência de aumento ou diminuição da concentração do tório em função da ordem de envasamento do material, pois o valor do teste t é menor que o valor crítico, conforme pode ser visto na tabela 4.10.

4.7 – Teste de homogeneidade

O teste de homogeneidade foi realizado utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica em triplicatas. Foram utilizados 10 frascos escolhidos aleatoriamente em ordem crescente

4.7.1 – Teste de homogeneidade para o elemento urânio

As concentrações de urânio para cada frasco são apresentadas na tabela 4.11:

Tabela 4.11 – Concentração de U em mg/kg em 3 replicatas em cada frasco

Frasco	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3
4	69	66,9	68,5
29	67,2	61,7	69,5
36	69,5	61,2	68,2
96	70,8	60,3	69,9
154	62,1	69,3	60,1
203	79	61,8	64,8
235	69	59,5	64,2
284	70,6	60,6	67,1
301	65,3	71,4	65,4
317	66,7	74,4	65,1

Partindo do princípio que as amostras são independentes, aleatórias e seguem uma distribuição normal (o teste é paramétrico), foi feita uma análise de variância (ANOVA) nos dados da tabela 4.11 para avaliar as médias obtidas para a concentração de urânio. Essa análise tem como objetivo verificar se existe uma diferença significativa entre as médias das concentrações de urânio em cada frasco, comparando todas elas a um só tempo. A figura 4.4 mostra os resultados da ANOVA para o urânio.

Anova: fator único						
RESUMO						
Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*		
4	3	204,4	68,13333	1,203333		
29	3	198,4	66,13333	16,06333		
36	3	198,9	66,3	19,93		
96	3	201	67	33,87		
154	3	191,5	63,83333	23,41333		
203	3	205,6	68,53333	84,41333		
235	3	192,7	64,23333	22,56333		
284	3	198,3	66,1	25,75		
301	3	202,1	67,36667	12,20333		
317	3	206,2	68,73333	24,72333		
ANOVA						
Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	75,563	9	8,395889	0,317866	0,959426	2,392814
Dentro dos grupos	528,2667	20	26,41333			
Total	603,8297	29				

Figura 4.4 – Análise de Variância para o teste de homogeneidade do urânio

Cálculos da Análise da Variância aplicados aos dados da tabela 4.11 mostraram que com 99,5 % de nível de confiança o material preparado é homogêneo, pois o valor do teste F calculado (0,31) é menor que o valor Crítico (2,39), conforme pode ser visto na figura 4.4. Isto significa que não há diferenças significativas entre as concentrações dentro dos frascos e as concentrações entre os frascos para o elemento U.

A incerteza padrão devida à homogeneidade, nesse caso é calculada pela fórmula

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MQ_{dentro}}}} \qquad \text{(Equação 4.1)}$$

Uma vez que o valor de MQ dentro dos grupos é maior que MQ entre grupos, LISINGER (2001) sugere que se utilize a expressão apresentada na equação 4.1 para se estimar a incerteza padrão devida a homogeneidade entre frascos com método de repetitividade insuficiente, u'_{bb}, que está sob influência da variância de repetitividade.

O valor da incerteza u'_{bb} calculado com a equação 4.1 e dados da ANOVA para o urânio foi de 2,9.

4.7.2 – Teste de homogeneidade para o elemento tório

As concentrações de tório para cada frasco utilizado no teste são apresentadas na tabela 4.12:

Tabela 4.12 – Concentração de Th em mg/kg em 3 replicatas em cada frasco

Frasco	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3
4	66,9	65,5	63,7
29	68,8	69,4	65
36	56,7	66,6	64,3
96	58,1	59,4	71,1
154	71,1	71,1	62,2
203	74,4	69,3	59,7
284	55,6	67,7	62,6
301	72,2	65,7	63,8
317	66,8	64,1	64,1

A figura 4.5 mostra os resultados da ANOVA para o estudo de homogeneidade do tório.

Anova: fator único						
RESUMO						
Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*		
4	3	196,1	65,36667	2,573333		
29	3	203,2	67,73333	5,693333		
36	3	187,6	62,53333	26,84333		
96	3	188,6	62,86667	51,26333		
154	3	204,4	68,13333	26,40333		
203	3	203,4	67,8	55,71		
284	3	185,9	61,96667	36,90333		
301	3	201,7	67,23333	19,40333		
317	3	195	65	2,43		
ANOVA						
Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	145,863	8	18,23287	0,722179	0,67041	2,510158
Dentro dos grupos	454,4467	18	25,24704			
Total	600,3096	26				

Figura 4.5 – Análise de Variância para o teste de homogeneidade do tório

Cálculos da Análise da Variância aplicados aos dados da tabela 4.12 mostraram que com 99,5 % de nível de confiança o material preparado é homogêneo, pois o valor do teste F calculado (0,72) é menor que o valor Crítico (2,5), conforme pode ser visto na Figura 4.5. Isto significa que não há diferenças significativas entre as concentrações dentro dos frascos e as concentrações entre os frascos para o elemento tório.

A incerteza padrão devida a homogeneidade, $u'_{bb} = 4,3$, foi calculada de acordo com a fórmula da equação 4.1

4.8 – Teste de estabilidade

A estabilidade do material preparado foi testada em relação ao tempo e a temperatura. As concentrações dos elementos urânio e tório foram determinadas por análise por ativação de nêutrons em triplicatas.

4.8.1 – Teste de estabilidade a curto prazo (até 60 dias) para o elemento urânio a 20 °C e 60 °C

4.8.1.1 – Estabilidade do urânio a 20 ºC

As três amostras de controle mantidas a -20ºC e depois analisadas apresentaram a concentração de U de 69,7 mg/kg com desvio padrão de 2,4 mg/kg.

A tabela 4.13 mostra a concentração de urânio nos frascos estudadas à temperatura de 20 ºC em função do tempo decorrido.

Tabela 4.13 – Concentração de urânio em cada frasco em função do tempo a 20 ºC

Dias	conc. (mg/kg)	Desvio Padrão
7	71,3	0,3
14	71,9	0,4
21	65,5	0,4
28	66,0	0,3
60	69,6	0,3

A tabela 4.14 mostra as razões Q_T para o urânio com suas incertezas calculadas de acordo com a equação 3.1:

Tabela 4.14 – Razão Q_T na estabilidade do urânio a 20 ºC

Dias	Q_T	Desvio Padrão
7	1,02	0,2
14	1,03	0,2
21	0,94	0,2
28	0,95	0,2
60	0,99	0,2

Os dados obtidos da tabela 4.14 foram colocados em gráfico obtendo-se a figura 4.6, que mostra a estabilidade do urânio a curto prazo na temperatura de 20 ºC, usando a razão Q_T.

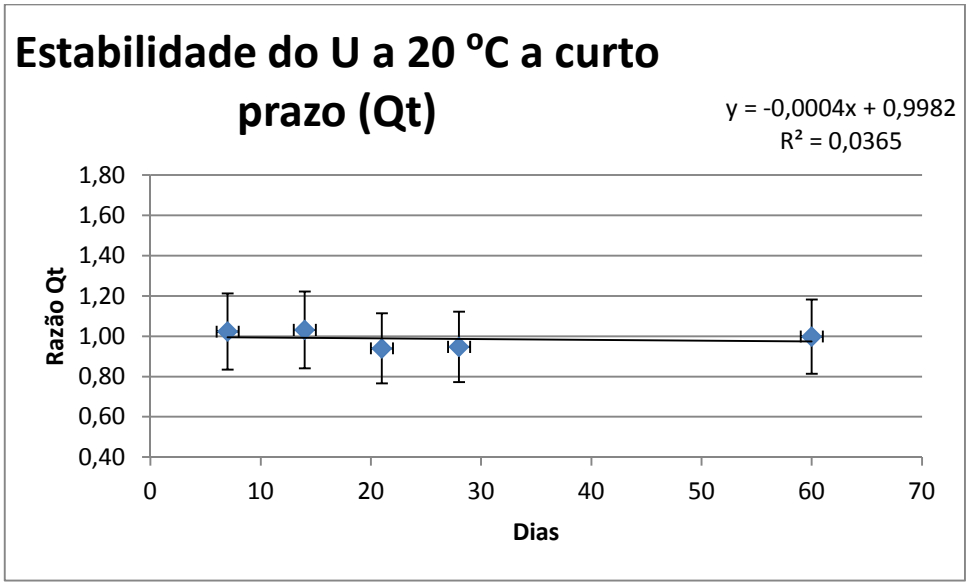

Figura 4.6 – Curva de estabilidade do urânio a curto prazo a 20 ºC com razão Q_T

Uma curva semelhante também é obtida quando se coloca em gráfico os dados da tabela 4.13 (conc. x tempo), conforme mostra a figura 4.7:

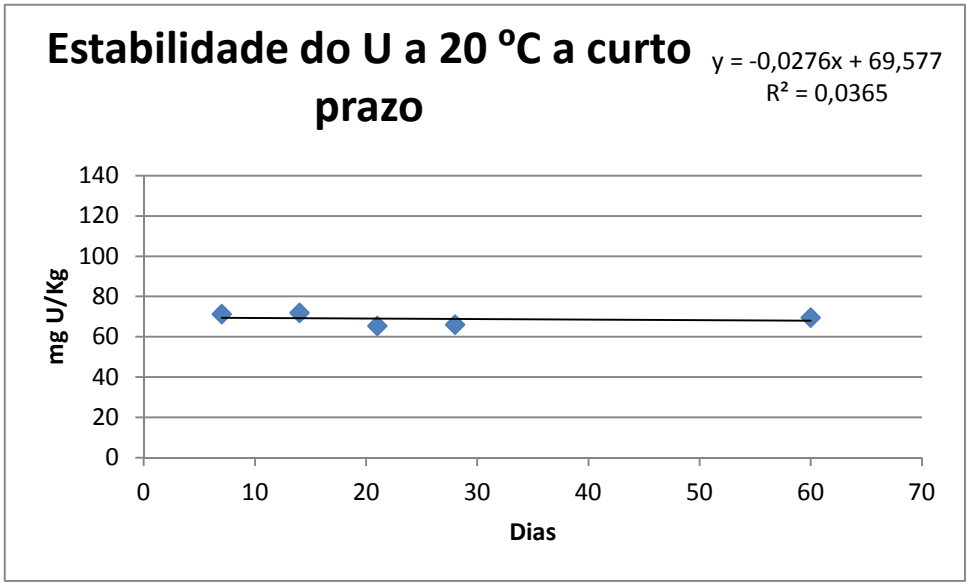

Figura 4.7 – Curva de estabilidade do urânio a curto prazo a 20 ºC com as concentrações

Também para os testes de estabilidades foi utilizada a análise de regressão. A tabela 4.15 mostra os principais parâmetros da regressão linear aplicados aos dados da tabela 4.14:

Tabela 4.15 – Parâmetros de regressão para o urânio a 20 °C

Coeficiente angular	-0,0004
Incerteza do coef. angular	0,001174
Coeficiente linear	0,998234
Incerteza do coef. linear	0,037373
Coeficiente de Correlação	0,036492
Graus de liberdade da Regressão	4
Valor calculado de t	0,33
Valor crítico de t	2,77

Com os valores do coeficiente angular e sua incerteza foi calculado o valor de t, que se encontra na tabela 4.15 bem como o valor crítico de t.

Uma vez que o valor calculado de t é menor que o valor crítico conclui-se que não há variações significativas nas concentrações de urânio ao decorrer do tempo estudado na temperatura de 20 ºC.

4.8.1.2 – Estabilidade do urânio a 60 ºC

A tabela 4.186 mostra a concentração de urânio nos frascos estudadas à temperatura de 60 ºC em função do tempo decorrido.

Tabela 4.16 – Concentração de urânio em cada frasco em função do tempo a 60 ºC

Dias	conc. (mg/kg)	Desvio Padrão
7	65,5	0,2
14	68,7	0,4
21	66,5	0,4
60	68,9	0,3

A tabela 4.17 mostra a razão Q_T na estabilidade do urânio a 60 ºC:

Tabela 4.17 – Razão Q_T na estabilidade do urânio a 60 ºC

Dias	Q_T	Desvio Padrão
7	0,93	0,04
14	0,99	0,04
21	0,95	0,04
60	0,99	0,04

Os dados obtidos da tabela 4.17 foram colocados em gráfico obtendo-se a figura 4.8, que mostra a estabilidade do urânio a curto prazo na temperatura de 60 ºC, usando a razão Q_t.

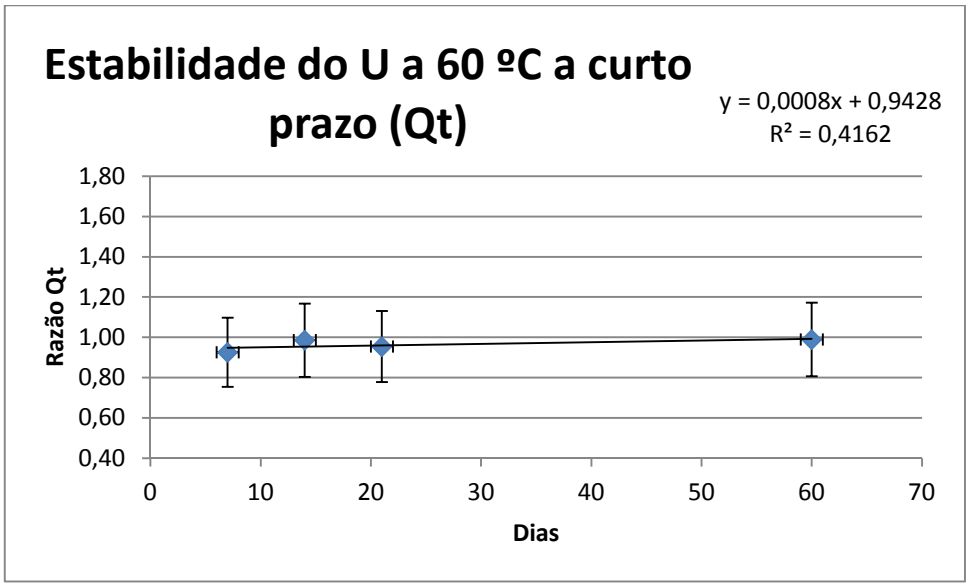

Figura 4.8 – Curva de estabilidade do urânio a curto prazo a 60 ºC com razão Q_t

Uma curva semelhante a da figura 4.8 também é obtida quando se coloca em gráfico os dados da tabela 4.16, conforme mostra a figura 4.9:

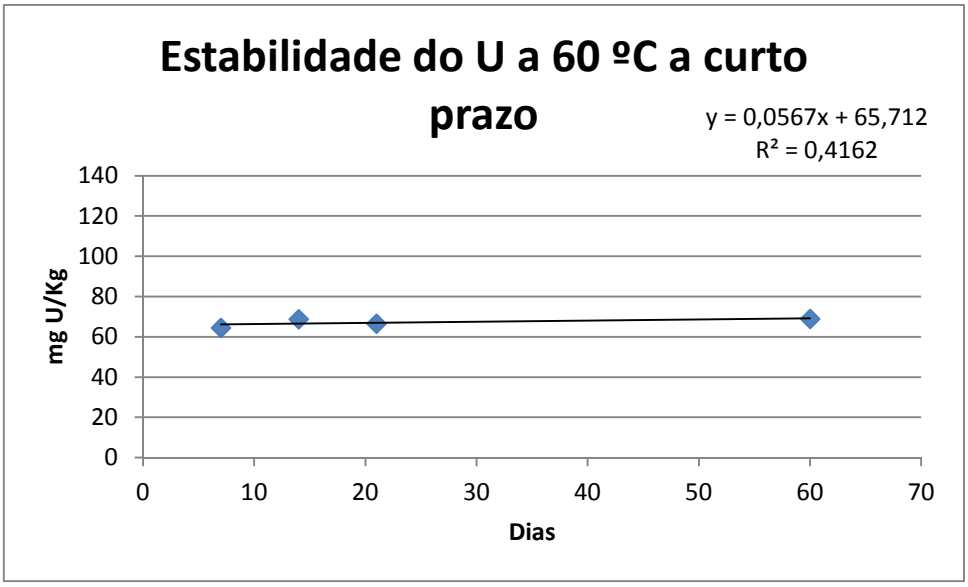

Figura 4.9 – Curva de estabilidade do urânio a curto prazo a 60 ºC com as concentrações

A Tabela 4.18 mostra os principais parâmetros da análise de regressão para a estabilidade do urânio a 60 ºC aplicados nos dados da tabela 4.17:

Tabela 4.18 – Parâmetros de regressão para o urânio a 60 °C

Coeficiente angular	0,000813
Incerteza do coef. angular	0,000681
Coeficiente linear	0,942779
Incerteza do coef. linear	0,022301
Coeficiente de Correlação	0,416158
Graus de liberdade da Regressão	3
Valor calculado de t	1,19
Valor crítico de t	3,18

Com os valores do coeficiente angular e sua incerteza foi calculado o valor de t, que se encontra na tabela 4.18, bem como o valor crítico de t.

Uma vez que o valor calculado de t é menor que o valor crítico conclui-se que não há variações significativas nas concentrações de urânio ao decorrer do tempo estudado na temperatura de 60 ºC.

4.8.2 – Teste de estabilidade a curto prazo (até 60 dias) para o elemento tório a 20 °C e 60 °C

4.8.2.1 – Estabilidade do tório a 20 ºC

As três amostras de controle mantidas a -20 ºC e depois analisadas apresentaram a concentração de tório de 73,0 mg/kg com desvio padrão de 1,0 mg/kg.

A tabela 4.19 mostra a concentração de tório nos frascos estudadas à temperatura de 20 ºC:

Tabela 4.19 – Concentração de tório em cada frasco em função do tempo a 20 ºC

Dias	conc. mg/kg	Desvio Padrão
7	68,3	0,5
14	71,0	0,9
21	76,0	1,3
28	64,0	0,7
60	68,0	0,7

A tabela 4.20 mostra as razões Q_T para o tório com suas incertezas calculadas de acordo com os cálculos da equação 3.1:

Tabela 4.20 – Razão Q_T na estabilidade do tório a 20 ºC

Dias	Razão Q_T	Desvio Padrão
7	0,94	0,11
14	0,97	0,11
21	1,04	0,12

28	0,88	0,10
60	0,93	0,11

Os dados obtidos da tabela 4.20 foram colocados em gráfico obtendo-se a figura figura 4.10, que mostra a estabilidade do tório a curto prazo na temperatura de 20 ºC, usando a razão Q_T.

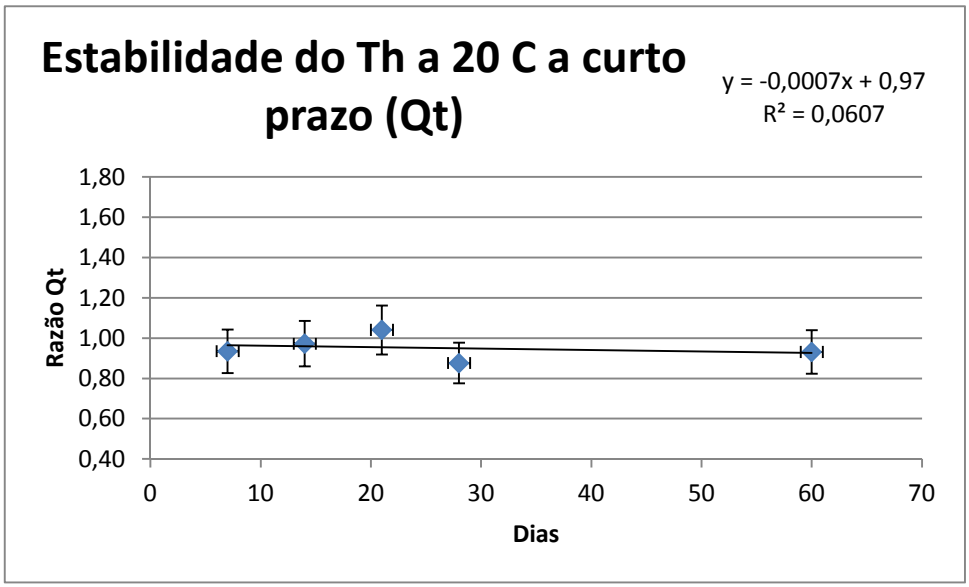

Figura 4.10 – Curva de estabilidade do tório a curto prazo a 20 ºC com razão Q_T

Uma curva semelhante a da figura 4.10 também é obtida quando se coloca em gráfico os dados da tabela 4.19 conforme mostra a figura 4.11:

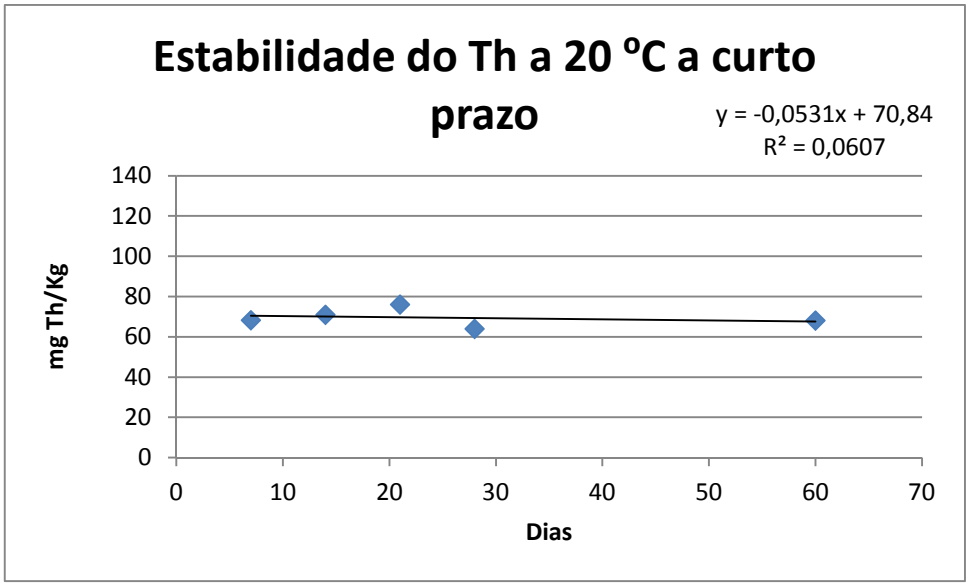

Figura 4.11 – Curva de estabilidade do tório a curto prazo a 20 ºC com as concentrações

A Tabela 4.21 mostra os principais parâmetros da análise de regressão para a estabilidade do Th a 60 ºC aplicados nos dados da tabela 4.20:

Tabela 4.21 – Parâmetros de regressão para o tório a 20 °C

Coeficiente angular	- 0,00073
Incerteza do coef. angular	0,001651
Coeficiente linear	0,969968
Incerteza do coef. linear	0,052558
Coeficiente de Correlação	0,060702
Graus de liberdade da Regressão	4
Valor calculado de t	0,44
Valor crítico de t	2,77

Com os valores do coeficiente angular e sua incerteza foi calculado o valor de t, que se encontra na tabela 4.21, bem como o valor crítico de t.

Uma vez que o valor calculado de t é menor que o valor crítico conclui-se que não há variações significativas nas concentrações de tório ao decorrer do tempo estudado na temperatura de 20 ºC.

4.8.2.2 – Estabilidade do Th a 60 ºC

A tabela 4.22 mostra a concentração de tório nos frascos estudadas à temperatura de 20 ºC

Tabela 4.22 – Concentração de tório em cada frasco em função do tempo a 60 ºC

Dias	conc. mg/Kg	Desvio Padrão
7	76,4	1,0
14	67,1	0,9
21	66	0,7

A tabela 4.23 mostra as razões Q_T para o tório com suas incertezas calculadas de acordo com os cálculos da equação 3.1

Tabela 4.23 – Razão Q_T na estabilidade do tório a 60 ºC

Dias	Razão Q_T	Desvio Padrão
7	1,05	0,12
14	0,92	0,11
21	0,90	0,10

Os dados obtidos da tabela 4.23 foram colocados em gráfico, obtendo-se o gráfico da figura 4.12 que mostra a estabilidade do tório a curto prazo na temperatura de 60 ºC, usando a razão Q_T.

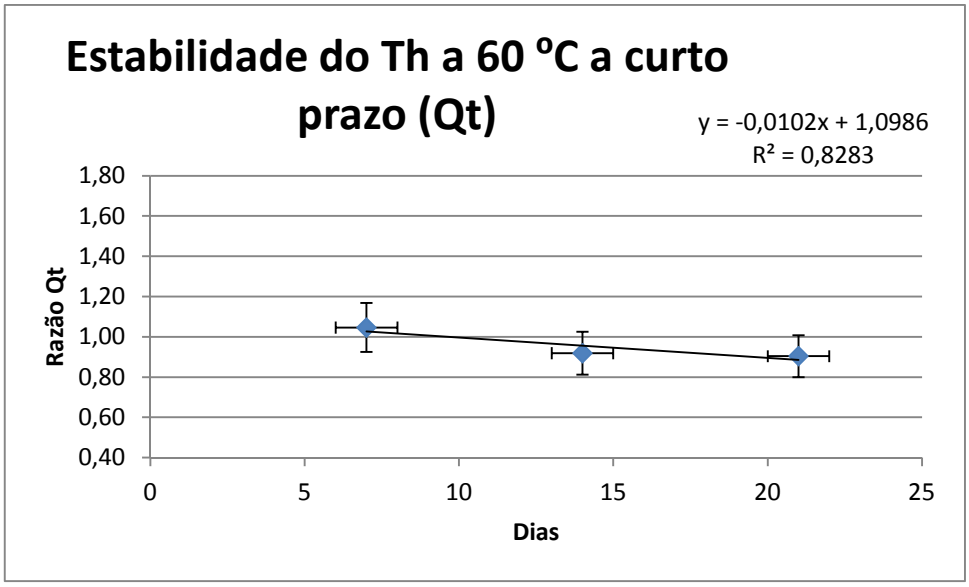

Figura 4.12 – Curva de estabilidade do tório a curto prazo a 60 ºC com razão Q_T

Uma curva semelhante a da figura 4.12 também é obtida quando se coloca em gráfico os dados da tabela 4.22, conforme mostra a figura 4.13:

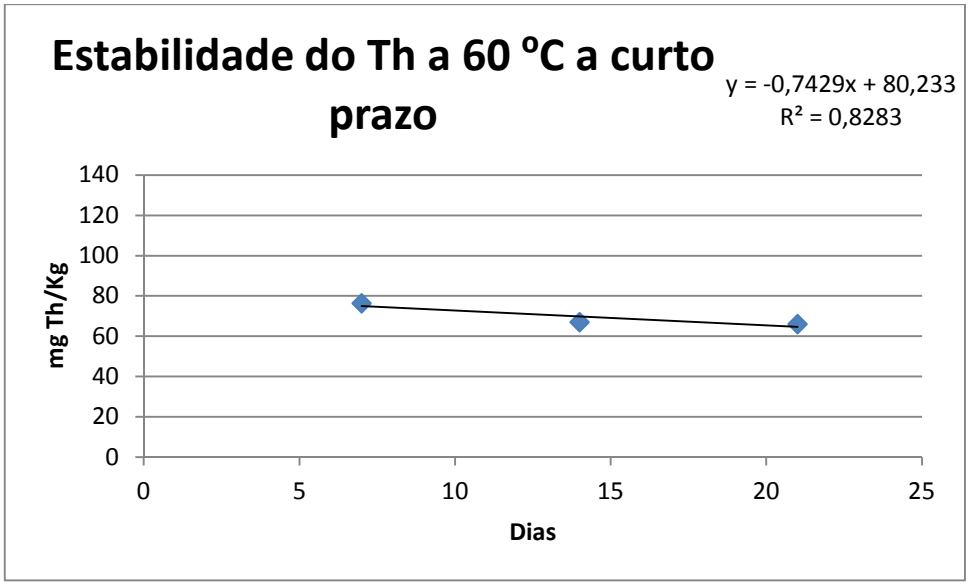

Figura 4.13 – Curva de estabilidade do tório a curto prazo a 60 ºC com as concentrações

A tabela 4.24 mostra os principais parâmetros da análise de regressão para a estabilidade do tório a 60 ºC aplicados nos dados da tabela 4.23:

Tabela 4.24 – Parâmetros de regressão para o tório a 60 ºC

Coeficiente angular	-0,01017
Incerteza do coef. angular	0,00463
Coeficiente linear	1,098585
Incerteza do coef. linear	0,070017
Coeficiente de Correlação	0,828347
Graus de liberdade da Regressão	2
Valor calculado de t	2,19
Valor crítico de t	12,70

Pela razão entre o coeficiente angular e sua incerteza calculou-se o valor de t, conforme mostra a tabela 4.24.

Uma vez que o valor calculado de t é menor que o valor crítico conclui-se que não há variações significativas nas concentrações de tório ao decorrer do tempo estudado na temperatura de 60 ºC.

A análise de regressão linear com 95 % de nível de confiança para os coeficientes da equação mostrou que não há tendência de aumento ou diminuição da concentração do tório em função do tempo estudado, pois o valor do teste t calculado é menor que o valor crítico.

4.8.3 – Teste de estabilidade a longo prazo

Não foi possível finalizar o teste de estabilidade a longo prazo uma vez que o reator do IPEN apresentou problemas e teve que ser desligado, com previsão de retorno em Maio de 2014. A obrigatoriedade de repetitividade (usar a mesma técnica, mesmos instrumentos, mesmos analistas, etc) é essencial no processo de análise química para os testes de estabilidade (ISO GUIDE 35, 2006) e com o desligamento do reator, que é o principal componente da análise por ativação neutrônica, os testes tiveram que ser interrompidos. Não se pode substituir o procedimento de análise por outra técnica analítica devido à repetitividade requerida. Deste modo, a estimativa da conclusão dos testes para estabilidade a longo prazo ficou adiada para Maio de 2014.

4.9 – Programa Colaborativo

A tabela 4.25 mostra o resumo dos resultados enviados pelos laboratórios para as concentrações de U e Th em mg/kg, bem como as técnicas analíticas empregadas. Uma vez que poucos laboratórios informaram suas incertezas expandidas, decidiu-se representar o resultado com incerteza com 95 % de nível de confiança.

Os dados reportados pelos laboratórios tanto para o analito urânio como para o tório apresentaram uma distribuição normal com nível de significância de 95 % no teste de Kolmogorov-Smirnov, que é o mais apropriado para avaliar hipóteses de distribuição normal quando se tem dados ordenados e quando a variável tem distribuição contínua, sem perda de graus de liberdade.

Tabela 4.25 – Resultados reportados em mg/kg pelos participantes do Programa Colaborativo

	Lab. 1	**Lab. 2**	**Lab. 3**	**Lab. 4**	**Lab. 5**	**Lab. 6**
	Espectrofot.	**INAA**	**INAA**	**ICP-MS**	**FRX**	**ICP-OES**
U	74,2 ± 6,6 77,6 ± 2,6	73,7 ± 3,5 73,3 ± 4,0	76,3 ± 2,2 76,7 ± 1,7	79,2 ± 1,0 78,0 ± 3,9	77,3 ± 1,8 102,6 ± 1,6	40,8 ± 1,2 38,5 ± 0,5
Th	48,6 ± 6,6 52,2 ± 2,6	73,8 ± 3,5 71,7 ± 4,0	76,5 ± 2,2 76,1 ± 1,7	63,4 ± 1,0 62,9 ± 3,9	80,5 ± 1,8 88,5 ± 1,6	36,1 ± 1,2 36,0 ± 0,5

4.10 – Valor de Consenso

Pode se ver pela Tabela 4.25 que a diferença entre os resultados reportados por dois laboratórios (Lab. 5 e Lab. 6) para o urânio diferem muito entre si e dos demais resultados.

Uma visão melhor desse afastamento é obtida quando usamos o gráfico de Youden, (KONIECZKA e NAMIESNIK, 2009) que é mostrado na figuras 4.14:

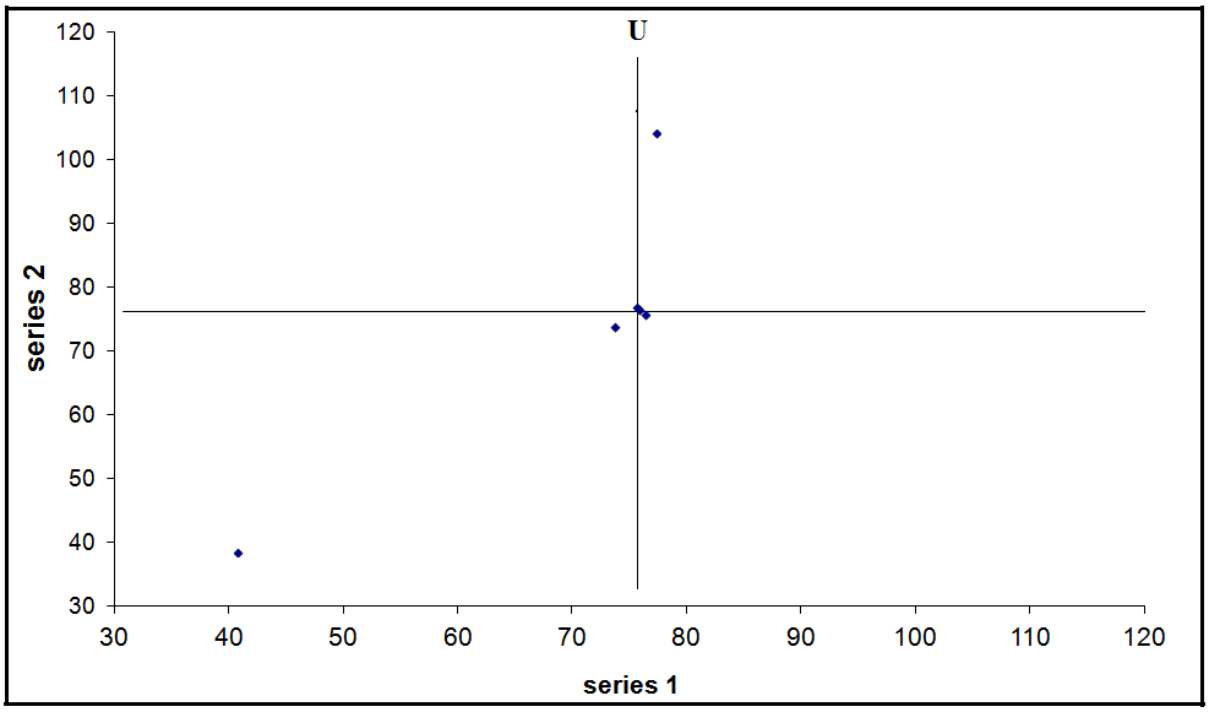

Figura 4.14 – Gráfico de Youden para o urânio

O gráfico de Youden para o urânio não deixa dúvida que o resultado do Laboratório 6 (40,8 e 38,5) está demasiado afastado dos eixos do interior do gráfico, que demonstra um erro sistemático na técnica empregada. A posição do resultado correspondente ao Laboratório 5 (77,3 e 102,6), no terceiro quadrante e afastado ao longo da linha que passa pelo eixo central indica uma grande dispersão entre seus resultados, o que não ocorreu com os demais Laboratórios.

Esta interpretação foi corroborada pelo resultado do teste de Hampel em planilha Excel (KONIECZKA e NAMIESNIK, 2009) aplicado aos valores das médias reportadas pelos laboratórios. O teste mostrou que os valores desses dois laboratórios são considerados outliers, conforme resultados apresentados na figura 4.10.

Hampel testOutlier rejectionNumber of results - 3-100								
	data					|ri|	data	outlier or not
lab 1	75,9					0,3	75,9	OK
lab 2	73,5		$4.5 \cdot Me_{\|r_i\|}$		11,4	2,7	73,5	OK
lab 3	76,5					0,3	76,5	OK
lab 4	78,6					2,4	78,6	OK
lab 5	89,7					13,5	89,7	outlier!!!
lab 6	39,6					36,6	39,6	outlier!!!

Figura 4.15 – Resultado do teste de Hampel para os 6 laboratórios que reportaram as concentrações de urânio.

Em vista dessas análises, os resultados dos laboratórios 5 e 6 não foram considerados nos cálculos para certificação da concentração de urânio no candidato a MRC. Pode-se observar também na figura 4.14 que os quatro outros laboratórios apresentaram resultados muitos próximos uns dos outros.

Já o gráfico de Youden na figura 4.16 para o tório evidencia uma dispersão bem maior dos resultados do que no caso do urânio. Pode-se observar que o resultado do laboratório 6 (36,1 e 36) está afastado dos eixos no interior de gráfico, o que demonstra mais uma vez um erro sistemático na técnica de análise utilizada. Apesar do teste de Hampel não haver detectado o resultado do Laboratório 6 como outlier, seus resultados não foram considerados para determinação do valor da grande média. Uma análise da mediana do resultado do Laboratório 6 mostrou que sua mediana é 47 % menor do que o valor da mediana do resultado de todos os laboratórios e segundo THOMPSON e col. (2006), devem ser excluídos dados fora do intervalo de ± 50 %.

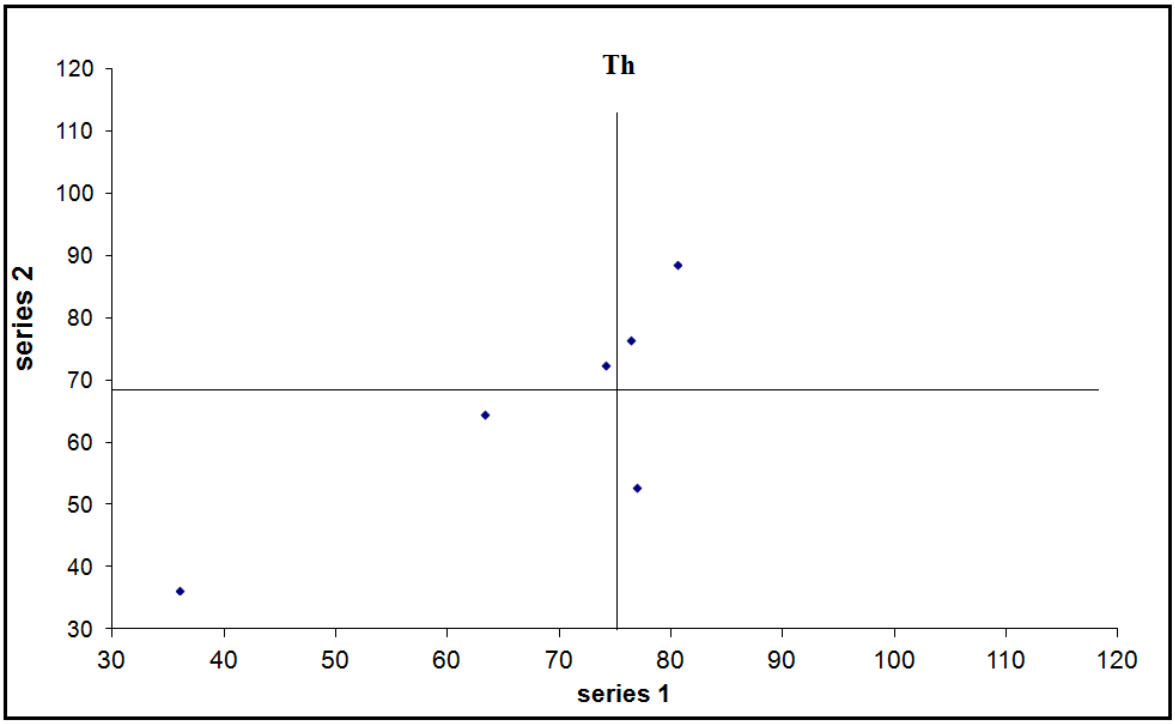

Figura 4.16 – Gráfico de Youden para o tório

4.8.1 – Atribuição de valores certificados

A caracterização das propriedades de interesse (concentrações de U e Th) do solo candidato a material de referência foi feita usando a análise de variância (ISO GUIDE 35, 2006). Dois dos quatro laboratórios que tiveram seus resultados aceitos para atribuição do valor de consenso não analisaram as seis alíquotas propostas por frasco e sim três e quatro alíquotas, respectivamente. Neste caso, na tabela para o cálculo da análise de variância os espaços vazios foram preenchidos com as médias de suas concentrações. Este procedimento não altera a grande média. No caso das incertezas da ANOVA, o efeito será baixo porque os desvios padrão dos resultados desses laboratórios são muito baixos, 2 e 1 % para o urânio e 1 e 0,8 % para o tório.

A tabela 4.26 apresenta os valores reportados por quatro laboratórios que tiveram seus valores aproveitados para o estudo colaborativo para a concentração do analito urânio:

Tabela 4.26 – Resultados reportados por 4 laboratórios para a concentração do urânio para o programa colaborativo de caracterização

Resultados Experimentais de conc. de U em mg/kg							**Média (mg/kg)**	**DP (mg/kg)**	**DPR (%)**
Lab 1	76,6	70,2	77,3	80,5	74,9	76,0	75,9	3,4	4,4
Lab 2	74,8	74,7	71,4	73,3	73,5	73,5	73,5	1,2	1,7
Lab 3	76,1	77,4	76,0	76,5	76,5	76,5	76,5	0,5	0,8
Lab 4	64,4	64,0	64,3	59,4	63,0	63,6	63,1	1,9	3,0

Com os resultados da concentração de urânio reportados por quatros laboratórios, segundo a tabela 4.26 procedeu-se à Análise da Variância para a determinação da grande média e sua incerteza. Os resultados da ANOVA para o urânio são apresentados na figura 4.17. Através desses dados e com a equação 4.2 pode-se calcular a grande média

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p}\bar{x}_i \qquad \text{(Equação 4.2)}$$

Onde p = número de frascos e $\bar{\bar{x}} = \frac{75,9+73,5+76,5+63,1}{6} = 72,3$

	U		
ANOVA			
Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*
Entre grupos	697,5782	3	232,5261
Dentro dos grupos	83,24676	20	4,162338
Total	780,8249	23	

Figura 4.17 – Resultado para a análise de variância obtido com os valores da concentração de urânio

Através da Figura 4.17 e das equações 4.3 e 4.4 pode-se ter o valor s_r^2, que é a variância associada à repetibilidade, e pode-se calcular também a variância referente aos frascos, s_L^2:

$$s_r^2 = MS_{dentro} \qquad \text{(Equação 4.3)}$$

$$s_r^2 = 4.16$$

$$s_L^2 = \frac{MS_{entre} - MS_{dentro}}{n} \qquad \text{(Equação 4.4)}$$

Sendo n = número de replicatas: $s_L^2 = 38{,}06$

Com uso da equação 4.5 pode-se calcular a incerteza padrão de caracterização associada à concentração do analito urânio no solo candidato a MRC:

$$u(\bar{\bar{x}}) = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{n.p}} \qquad \text{(Equação 4.5)}$$

Sendo p = número de frascos: $u(\bar{\bar{x}}) = u_{car} = 3{,}1$

A tabela 4.27 apresenta os valores reportados por 5 laboratórios que tiveram seus valores aceitos para o estudo colaborativo para a concentração do analito tório:

Tabela 4.27 – Resultados reportados por 5 laboratórios para a concentração do tório para o programa colaborativo de caracterização

Resultados Experimentais de conc. de Th em mg/kg							**Média mg/kg**	**DP mg/kg**	**DPR %**
Lab 1	57,3	50,4	47,4	50,1	46,5	50,8	50,4	3,8	7,5
Lab 2	73,7	72,9	72,5	72,0	72,8	72,8	72,8	0,5	0,7
Lab 3	75,8	77,0	76,1	76,3	76,3	76,3	76,3	0,4	0,5
Lab 4	75,1	74,6	75,8	78,5	86,9	80,6	78,6	4,7	5,9
Lab 5	87,6	92,2	88,1	90,7	89,7	89,9	89,7	1,7	1,9

A determinação da grande média e incertezas para o tório foi determinada usando os mesmos procedimentos utilizados para se calcular a grande média do U e suas incertezas.

X =73,5

A Figura 4.18 mostra o resultado da ANOVA para o tório:

	Th		
ANOVA			
Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*
Entre grupos	4982,733	4	1245,683
Dentro dos grupos	196,1072	25	7,844288
Total	5178,84	29	

Figura 4.18 – Resultado para a análise de variância obtido com os valores da concentração de tório

$$s_r^2 = 7{,}84$$

$$s_L = 206{,}31$$

$$u(\bar{\bar{x}}) = u_{car} = 7{,}2$$

Com o conhecimento da grande média e sua incerteza padrão, u_{car}; da incerteza devido à homogeneidade (entre frascos), u_{ef}, e da incerteza devido à estabilidade a longo prazo, u_{elp}, pode-se determinar a incerteza de caracterização u_{MRC}, segundo a equação 4.6:

$$u_{MRC} = \sqrt{u_{car}^2 + u_{ef}^2 + u_{elp}^2 + u_{ecp}^2} \qquad \text{(Equação 4.6)}$$

A incerteza devido a estabilidade a curto prazo, u_{ecp}^2, é desprezada uma vez que se supõe que o transporte do MRC do produtor ao consumidor será efetuado em condições apropriadas (ISO GUIDE 35, 2006).

Tomando-se um fator de abrangência k = 2 e multiplicando k por u_{MRC}, se obtém a estimativa de U_{MRC}, segundo a equação 4.7:

$$U_{MRC} = k\sqrt{u_{car}^2 + u_{ef}^2 + u_{elp}^2 + u_{ecp}^2} \qquad \text{(Equação 4.7)}$$

A tabela 4.28 resume os valores obtidos para a caracterização dos analitos urânio e tório:

Tabela 4.28 – Valores das grandes médias e incertezas associadas

Elemento	**Grande Média**	$\mathbf{u_{car}}$	$\mathbf{u_{bb}}$	$\mathbf{u_{lts}}$	$\mathbf{u_{MRC}}$	$\mathbf{U_{MRC}}$	$\mathbf{U_{MRC}}$ **%**
U	72,2	3,1	2,9	?	> 4,2	> 8,4	>11,6
Th	73,6	7,2	4,3	?	>8,4	>16,8	>22,8

A estabilidade a longo prazo ainda não foi realizada, assim que não se dispõe do valor de sua incerteza u_{elp}. Os valores de U_{MRC} mostrados na Tabela 4.28 não levam em consideração u_{elp} e por isso acrescentou-se o sinal “maior que”. A tabela 4.29 mostra a concentração de U e Th no solo candidato a MRC.

Tabela 4.29 – Concentração de urânio e tório no solo

Elemento	**Concentração em mg/Kg**	$\mathbf{U_{MRC}}$ **%**
U	72,2 ± >8,4	11,6
Th	73,6 ± >16,8	22,8

Nas figuras 4.19 e 4.20 são apresentados os resultados fornecidos pelos participantes do programa colaborativo em forma gráfica para os elementos U e Th, respectivamente, bem como os valores de média e a incerteza padrão expandida associada à caracterização, com fator de abrangência k = 2.

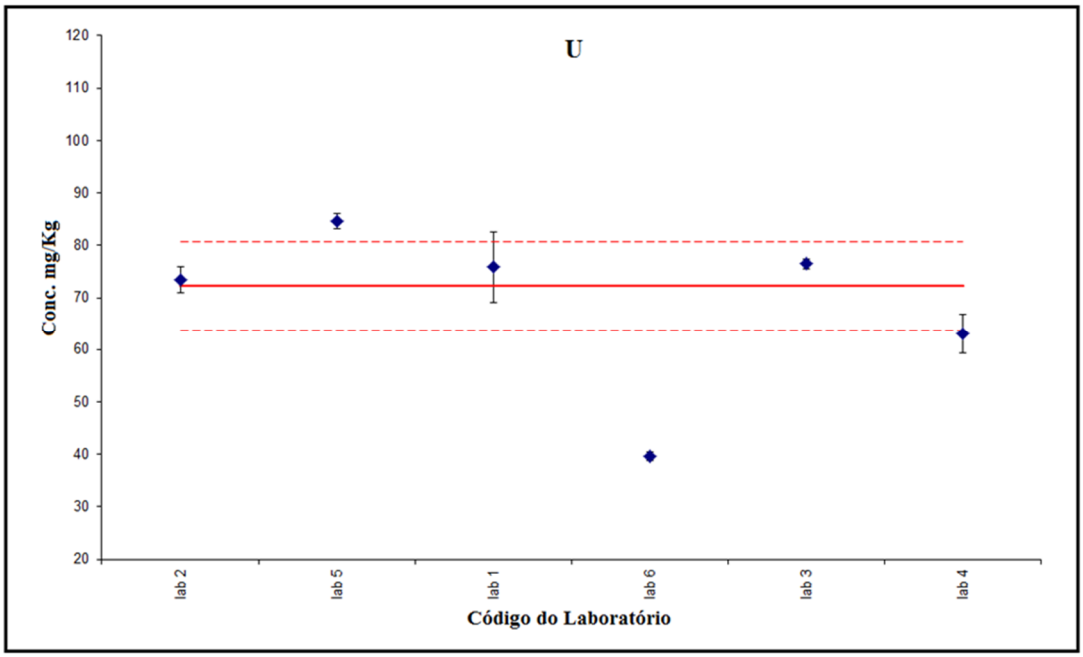

Figura 4.19 – Resultados fornecidos pelos participantes do teste colaborativo para o urânio

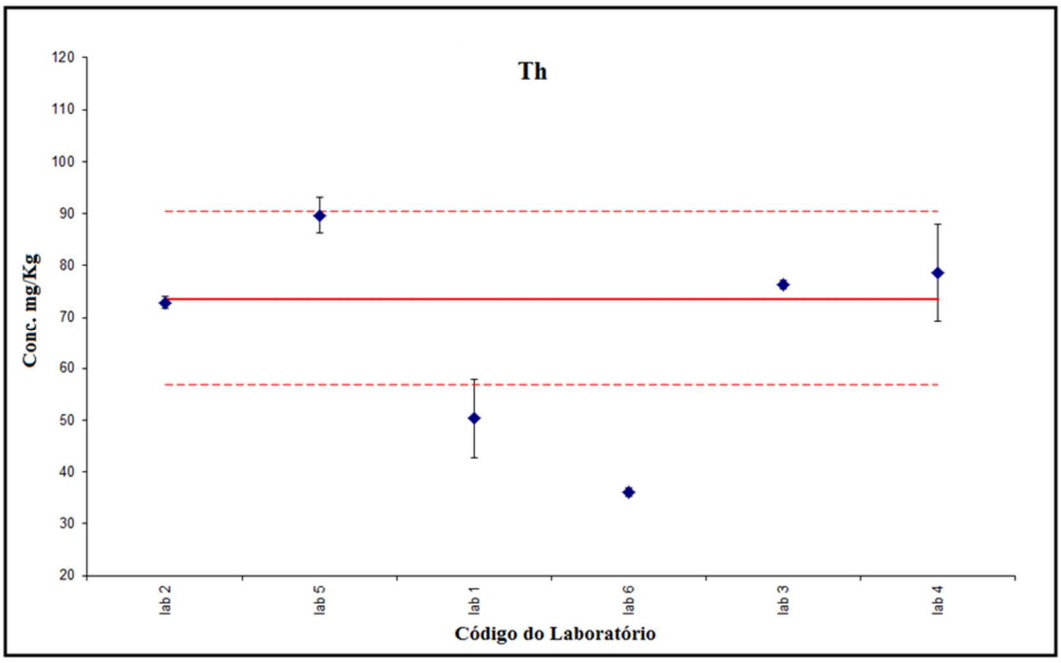

Figura 4.20 – Resultados fornecidos pelos participantes do teste colaborativo para o tório

4.8.2 Atribuição dos valores de propriedade

Para atribuição dos valores de propriedade dos valores certificados para os elementos urânio e tório optou-se pela seguinte metodologia levando em consideração os valores obtidos de concentrações e incerteza (MOREIRA, 2010):

a) Valores Informativos são valores para os quais há pouca confiabilidade metrológica dos resultados.

b) Valores de referência são valores para os quais há maior confiabilidade nos dados, mas para os quais essa confiabilidade não é suficiente para que se recomende essa certificação.

c) Valores de Referência Certificados são valores com maior confiabilidade metrológica para os quais a certificação é considerada possível

Uma decisão final sobre a atribuição dos valores de propriedade só pode ser tomada com a conclusão do teste de estabilidade a longo prazo. Também para essa decisão deve-se levar em conta o número de técnicas diferentes que foram usadas para certificar os elementos e o número de laboratórios que ajudaram na certificação do programa colaborativo.

Analisando os valores obtidos e considerando que a matriz de solo do candidato a MRC é bem estável acredita-se que a contribuição da incerteza na homogeneidade a longo prazo não será elevada e o solo candidato a MRC possa ser enquadrado em Valores de Referência ou Valores de Referência Certificados para os analitos urânio e tório, no entanto até se efetuar o teste de estabilidade a longo prazo o solo candidato a MRC deve ser enquadrado como Valor Informativo.

5 Conclusão

Foi concluída a maioria das etapas para o preparo de um material de referência de um solo radioativo para a determinação química de urânio e tório. Foram determinadas algumas propriedades informativas do solo, como principais minerais presentes, concentração de elementos em altas e baixas concentrações, umidade residual, matéria orgânica residual e pH. Foram seguidas as orientações internacionalmente aceitas para os estudos de homogeneidade, de estabilidade e de caracterização química do candidato a material de referência. A etapa de estabilidade a longo prazo ainda não foi concluída.

Os valores de consenso foram atribuídos por meio de um estudo colaborativo aplicando-se a análise de variância e suas incertezas de medição. O baixo número de laboratórios participantes do programa colaborativo causou um aumento nas incertezas das caracterizações.

Participaram do Programa Colaborativo seis laboratórios nacionais.

Além do IRD/CNEN, seis Instituições públicas foram parceiras desde a etapa inicial de preparação até a caracterização químicas dos elementos de interesse.

A conclusão desse estudo através da produção de um material de referência possibilitará a análise de urânio e tório presentes em solos ou matrizes semelhantes.

6 Anexos

Tabela A1 – Valores críticos de t com probabilidade de 0,05

Tabela t para probabilidade de 0,05		
Graus de liberdade	t	
1,0	12,7062	
2,0	4,302653	
3,0	3,182446	
4,0	2,776445	
5,0	2,570582	
6,0	2,446912	
7,0	2,364624	
8,0	2,306004	
9,0	2,262157	

7 Referências Bibliográficas

ALENCAR, M.E.G. ***Origem dos Elementos - Seara da Ciência/Universidade Federal do Ceará.*** Disponível em: < http://www.seara.ufc.br/donafifi/elementos/elementos.htm>. Acesso em 13/03/2014.

ATKINS, P., JONES, L.; ***Princípios de Quimica***. Bookman Editora, Porto Alegre; 2005, p. 258 e 259.

AZEMARD, S.; de MORA, S.J.; GUITARD, C.; WYSE, E.; ***World-wide intercomparison exercise for the determination of trace elements and methylmercury in fish flesh homogenate IAEA-436.*** Monaco, 2006.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S.; ***Métodos de Analise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas.*** Campinas, Instituto Agronômico, 2009. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CENA, CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA. ***Divulgação da tecnologia de irradiação de alimentos e outros materiais.*** Disponível em <http://www.cena.usp.br/irradiacao/outrosmateriais.htm>. Acesso em 17/02/2014.

CETEM, CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. ***Programa Materiais de Referência Certificados (PMRC).*** Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/pdi/programas-e-projetos/em-curso/pmrc>. Acesso em 08/10/2013.

CLAIN, A.F.; BRAGANÇA, M.J.C.S.; AZEREDO, A.M.G.F.; TAUHATA, L.; CONCEIÇÃO, C.C.S.; BERNARDES, E.M.O. Preparation of a soil reference material with high thorium concentration for determination of radionuclides from thorium and uranium natural series. ***XVIII IMEKO World Congress***, 2006, Rio de Janeiro. Book of Sumaries. Rio de Janeiro: Letra Capital Editora, 2006. v. 1.

CRISTIANO, B.F.G.; ***Implementação do método de titulação portenciométrica automatizado para urânio total no Laboratório de Salvaguardas da CNEN***. (2010) Tese de Mestrado – Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro.

CURRIE, L.A.; Detection and quantification limits: origin and historical overview. ***Anal. Chem. Acta***, v. 391, 1999, p. 127-134.

CURRIE, L.A.; Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. ***Anal. Chem. Acta***, v. 391, 1999, p. 105-126.

DAVIES, B.E.; Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. ***Soil Sci. Soc. Am. Proc.***, v. 38, 1974, p. 347-353.

DELGADO, J.U.; ***Probabilidades de emissão X e gama determinadas por espectrometria em regiões complexas***. (2000) Tese de Doutorado – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

DOUGLAS, D. J.; HOUK, R. S.; ***Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)***, Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., v. 8, 1985, p. 1-18.

ERDTMANN, G.; PATRI,H.; ***Nuclear activaction analysis: fundamental and techniques***. Ed. John Wiley & Sons, 1986, p. 56.

EURACHEM/CITAC. TRACEABILITY IN CHEMICAL MEASUREMENT. ***A guide to achieving comparable results in chemical measurements.*** 1st ed., 2003.

FILBY, R.H.; OLSEN, S.D.; A comparison of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry for trace element determination in petroleum Geochemistry, ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 180, n. 2, 1994, p. 285-294.

GODOY, L.C.; BITTENCOURT, A.V.L.; SANTOS, L.J.C.; CORDEIRO, L.J.; FERREIRA F.J.F.; ***Comportamento dos radionuclídeos potássio, urânio e tório em relação à granulação dos depósitos cenozóicos que capeiam o granito Serra do Carambeí.*** Terr@Plural, Ponta Grossa, v. 4, n. 1, jan./jun. 2010, p. 95-111.

GOMES, C.B.; ***Técnicas analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia;*** Ed. Edgar Blucher; 1984, p. 218.

GONÇALVES, M.L.S.S.; ***Métodos Instrumentais para Análise de Soluções***. Fundação Calouste Gulbenkian, Imprensa de Coimbra; 1983, p. 13-29.

HOUK, R. S.; ***Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas***; Analytical Chemistry, v. 58, 1986, p. 97a.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Practical aspects of operating a neutron activation analysis***. IAEA-TECDOC-564; Viena; 1990, p. 34.

INCQS, INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE. ***Materiais de Controle de Qualidade.*** Disponível em: <http://www.incqs.fiocruz.br/index.php?option=com_content&view=article&id=966&Itemid=163>. Acesso em 08/10/2013.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. ***Orientação para a seleção e uso de materiais de referência.*** Revisão 02, Rio de Janeiro: INMETRO, 2010 (DOQ-CGCRE-016) – Tradução oficial do ILAC-G9:2005 – ***Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials***.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. ***VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados.*** 1ª ed., Rio de Janeiro: INMETRO, 2009.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/>. Acesso em 08/10/2013.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. ***Catálogo de Materiais de Referência.*** Disponível em: <http://www.ipt.br/nmr.htm>. Acesso em 08/10/2013.

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Termos e definições relacionados com materiais de referência.*** 1ª ed., 1999 (ABNT ISO Guia 30: 1999).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Conteúdo de certificados de materiais de referência.*** 2ª ed., 2000 (ABNT ISO Guia 31: 2004).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados.*** 1ª ed., 2000 (ABNT ISO Guia 32: 2000).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Uses of reference materials.*** 2nd ed., 2000 (ISO Guide 33: 2000).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Quality system guidelines for the production of reference materials.*** 3rd ed., 2009 (ISO Guide 34: 2009).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Termos e definições relacionados com materiais de referência.*** 3rd ed., 2006 (ISO Guide 35: 2006).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.*** 2ª ed., 2005 (ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2005).

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ***Avaliação de Conformidade – Requisitos gerais para ensaios de Proficiência.*** 2ª ed., 2011 (ABNT NBR ISO/IEC 17043: 2011).

IWAHARA, A.; SILVA, C.J.; BERNARDES, E.M.O.; SALATI, I.P.A.; DELGADO, J.U.; TAUHATA, L.; DI PRINZIO, M.A.R.R.; CRUZ, P.A.L.; POLEDNA, R.; ***Metrologia de Radionuclídeos***. Divisão de Metrologia de Radionuclídeos – IRD/CNEN, Rio de Janeiro; 2006.

KONIECZKA, P; NAMIESNIK, J.; ***Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory***; Analytical Chemistry Series; CRC Press; 2009.

KRAMER, K.J.M.; KRAMER, G.N.; MUNTAU, H.; ***Practical manual for the production of laboratory reference materials***. Mermayde Publications, Bergen, Netherlands; 2001.

LAUL, J.C.; ***Neutron activation analysis in geological materials***. Pacific Northwest Laboratories Richland, Washington; 1977, p. 67.

LISINGER, T.P.J.; PAUWELS, J.; VEEN, A.M.H.; SCHIMMEL, H.; LAMBERT, A.; ***Homogeneity and stability of reference materials.*** Accred. Qual. Assur. (2001) 6:20–25; Q Springer-Verlag, 2001.

LOPES P. A.; ***Estatística Aplicada à Análise de Resultados de Ensaios de Proficiência na Avaliação de Laboratórios; caderno de atividades.*** ANVISA, Instituto Adolpho Lutz, 2003.

NASCIMENTO FILHO, V.F..; ***Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)***. Departamento de Ciências Exatas – Laboratório de Instrumentação Nuclear – CENA-ESALQ/USP, Piracicaba; 1999.

NIST/SEMATECH – NATINAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – SEMICONDUCTOR MANUFACTURING TECHNOLOGY CONSORTIUM. ***NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods***. Disponível em <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/, date>. Acesso em: 27/04/2009.

RADECKI, Z; TRINKL, ***A. Histo – Statistical tool for intercomparison exercises and procifiency tests,*** version 2.1, 2002.

ROSSBACH, M.; GROBECKER, K. H. Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA. ***Accred. Qual. Assur.*** v. 4, 1999, p. 498-503.

SANTOS, H.G. e col. ***Sistema Brasileiro de Classificação de Solos***, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2ª Ediçao, Brasíla, 2006.

SHAKASHIRO, A. ***Assignment of property value and associated uncertainty of reference materials***. In: REGIONAL TRAINING COURSE ON PREPARATION OF REFERENCE MATERIALS (Technical Cooperation Project RLA/2/014 – ARCAL XCVII, 2009-2011), 22-26 jun. 2009. Santiago, Chile.

SKOOG, D.A.; ***Principles of Instrumental Analysis***, Ed. Saunders College Publishing, 1984, p. 879.

SENAI, SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. ***Materiais de Referência para Laboratórios.*** Disponível em: <https://www.sc.senai.br/siteinstitucional/comunicacao/noticias/exibir/id/542/titulo/>. Acesso em 08/10/2013.

TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, M.A.R.R.; ***Radioproteção e Dosimetria***. Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CNEN, Rio de Janeiro; 2006.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R..; The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. IUPAC Technical Report, ***Pure Appl. Chem.***, v. 78, n. 1, 2006, p. 145-196.

WNA – WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Uranium-Resources/Supply-of-Uranium/>. Acesso em: 17/02/2014.

WONNACOTT, R.J.; WONNACOTT, T.H.; ***Fundamentos de Estatística***. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1985, p. 234-267.