

Comissão 2.3 - Mineralogia do solo

DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS EM PRESENÇA DE FERRO: ANÁLISE DE SOLO POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL⁽¹⁾

Leonardo Alves da Costa⁽²⁾ & Maria Ângela de Barros Correia Menezes⁽³⁾

RESUMO

A técnica analítica nuclear de ativação neutrônica é multielementar, precisa, exata e, além de outras características, tem sido indicada como técnica primária na determinação elementar principalmente de solo. Entretanto, ao ser aplicada, não está isenta de interferências inerentes à técnica, como a ocorrência de reações de interferências primárias, cuja contribuição depende das características do fluxo de nêutrons do reator, do local de irradiação, etc. Essas reações ocorrem durante a irradiação, quando a amostra é submetida ao fluxo de nêutrons no reator no qual há contribuição de nêutrons de diversas energias. Uma interferência que pode ser significativa é a determinação de Mn em presença de Fe, pois a formação extra do ⁵⁶Mn poderá não permitir afirmar se a concentração de Mn determinada deve-se à interferência do Fe ou não. Para verificar se essa interferência é significativa, ao analisar amostras com elevada concentração de Fe no reator TRIGA MARK I IPR-R1 do CDTN/CNEN, foi realizado este estudo, visando determinar o Mn em solo do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil, no qual há ocorrência de minérios com teores da ordem de 40 a 60 % em Fe. Os resultados mostraram que na reação de ⁵⁶Fe com nêutrons rápidos a formação de ⁵⁶Mn é pouco significativa, não havendo necessidade de aplicar a correção da interferência.

Termos de indexação: solo, Quadrilátero Ferrífero, interferências nucleares.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 20 de janeiro de 2011 e aprovado em 28 de fevereiro de 2012.

⁽²⁾ Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, CDTN/CNEN. Caixa Postal 941, CEP 30161-970 Belo Horizonte (MG). E-mail: leonardobelial@yahoo.com.br

⁽³⁾ Pesquisador Titular III, Laboratório de Ativação Neutrônica, Serviço de Reator e Técnicas Analíticas – CDTN/CNEN. E-mail: menezes@cdtn.br

SUMMARY: DETERMINATION OF MANGANESE IN THE PRESENCE OF IRON: SOIL ANALYSIS BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION

The nuclear analytical technique of neutron activation is a multielemental, accurate and precise technique. Aside from other characteristics, the method is particularly suitable for element determination, mainly in soil. However, in the case of irradiation, samples can be influenced by primary nuclear interferences. The contribution of these interferences depends on the characteristics of the neutron flux, irradiation site, etc. These reactions occur during irradiation, when the sample is exposed to the neutron flux in the reactor with contribution of neutrons with different energies. The interference can be significant when determining Mn in the presence of Fe, due to the extra production of ^{56}Mn that can make it difficult to affirm whether the Mn concentration determined was due to Fe interference or not. The purpose of this study was to verify whether this interference is significant in the analysis of Fe-rich samples in the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor of the CDTN, a center for nuclear technology development of the Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN. Soil samples from Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil, with Fe concentrations from 40 to 60 % were analyzed by determining Mn. Results indicated that the production of ^{56}Mn by the reaction of ^{56}Fe with fast neutrons is not significant, so no correction factor had to be applied to correct the interference.

Index terms: soil, Iron Quadrangle, nuclear interference

INTRODUÇÃO

O Quadrilátero Ferrífero é uma região que se estende por uma área de 7.000 km² na porção central do Estado de Minas Gerais, Brasil, e representa uma formação geologicamente importante do Pré-Cambriano brasileiro e do mundo. Essa importância está relacionada com a ocorrência de grandes jazidas minerais, destacando-se o Au, o Mn e, principalmente, o Fe. Essa riqueza mineral torna a região responsável por cerca de 60 % da extração de minério de Fe e 40 % da produção nacional de Au, sendo ela considerada fundamental para o desempenho da balança comercial brasileira; assim, diversas mineradoras, de relevância nacional e internacional, atuam na exploração mineral do Quadrilátero Ferrífero (Cruz, 2002; Ferreira et al., 2009). Por outro lado, é crescente o interesse, do ponto de vista ambiental, em conhecer a composição química do solo dessa região (Deschamps et al., 2002).

Diversas técnicas analíticas estão disponíveis para a análise de solos, como a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Milagres et al., 2007), a espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) (Milagres et al., 2007) e a espectrofotometria de absorção atômica (AAS) (Windmüller et al., 2007); entre essas está a análise por ativação neutrônica (AAN) (De Soete et al., 1972; Alfassi, 2000). A escolha de uma ou outra técnica depende das características do analito, como limites de detecção, exatidão e precisão. A AAN

destaca-se nesse grupo, pois, além de apresentar características similares ou melhores quanto às propriedades anteriores, tem a vantagem adicional de analisar a amostra em seu estado sólido, sem preparo químico prévio, condição essa *sine qua non* para as técnicas de análise supramencionadas (De Soete et al., 1972; Alfassi, 2000; Da Costa, 2007).

A ativação neutrônica é uma técnica analítica que determina a composição química elementar. Baseia-se na irradiação de uma amostra com nêutrons e subsequente medida da radioatividade induzida. A forma mais efetiva de irradiação é utilizando um reator nuclear, e a medida é realizada por meio da espectrometria gama. A probabilidade de ocorrência dessa reação nuclear depende de características do nuclídeo-alvo, como da secção de choque a determinada energia de nêutrons, da sua abundância isotópica e da meia-vida do radionuclídeo produzido. A técnica apresenta sensibilidade, seletividade, especificidade e capacidade de análise multielementar, determinando elementos químicos que se encontrem na amostra em concentração de traços (ng kg⁻¹) a percentagem (g kg⁻¹). Essas propriedades tornam a AAN uma poderosa ferramenta analítica, sendo classificada como técnica primária por ser rastreável e recomendada na certificação de materiais de referência (De Soete et al., 1972; De Corte, 1986; Alfassi, 2000; Tian et al., 2001; International Atomic Nuclear Agency, 2001). A técnica determina cerca de 70 % dos elementos químicos da Tabela Periódica, e a maioria é passível de ser ativada por nêutrons térmicos.

Quando uma amostra é submetida ao fluxo de nêutrons no reator, há contribuição de nêutrons de diversas energias, podendo ocorrer reações de interferência primárias, as quais foram estudadas por diversos pesquisadores, como Alfassi (2000), Allaf et al. (2004) e Moreira et al. (2005). É importante ressaltar que as reações anteriores podem ocorrer em maior ou menor grau, dependendo da configuração do reator, do local de irradiação, além da concentração do elemento químico que participa de uma reação interferente (De Soete et al., 1972; Alfassi, 2000; Chao et al., 2005).

Um dos casos de interferência primária é a formação de Mn quando há presença de concentração elevada de Fe. O procedimento usual de análise é irradiar a amostra sob o espectro total de energia de nêutrons e calcular a concentração de Mn baseando-se no radioisótopo ^{56}Mn produzido com a absorção de nêutrons térmicos (n_t) por núcleos de ^{55}Mn , segundo a reação $^{55}\text{Mn}(n_t, g)^{56}\text{Mn}$. O ^{56}Mn , de 2,58 h de meia-vida, decai por emissão de energias gama características de 847 (70 %) e 1811 (20 %) keV. Entretanto, se houver Fe na amostra, também ocorrerá a reação $^{56}\text{Fe}(n_r, p)^{56}\text{Mn}$, pois haverá a reação por nêutrons rápidos (n_r) e, por decaimento de próton (p), será produzido o ^{56}Mn (De Soete et al., 1972; Da Costa, 2007). Dessa forma, não será possível distinguir o ^{56}Mn originado do ^{55}Mn daquele proveniente do ^{56}Fe . Em consequência, a concentração final calculada de Mn será correspondente ao Mn presente na amostra mais uma quantidade devido à interferência do Fe, que poderá ser desprezível ou não.

No caso específico de análise de solo, de acordo com Rosière & Chemale Jr. (2000), nos solos do Quadrilátero Ferrífero ocorrem minérios de Fe com teores da ordem de 40 a 60 % em Fe, ou mais. Isso significa que, ao se determinar Mn em solo por AAN, em presença de Fe, o resultado poderá ser atribuído ao Mn produzido pela reação interferente e não ao Mn presente na amostra.

No Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear, CDTN/CNEN, em Belo Horizonte, encontra-se o reator nuclear de pesquisa TRIGA MARK I IPR-R1, que há 50 anos vem sendo utilizado como ferramenta essencial na aplicação da técnica analítica nuclear de ativação neutrônica, determinando elementos químicos em amostras provenientes de pesquisas do CDTN e de outras instituições, assim como atendendo a solicitações de análises químicas de clientes de todo o Brasil (Menezes et al., 2003; 2006; Menezes & Jaćimović, 2006; 2008). A técnica tem sido aplicada a todo tipo de matriz, principalmente em solo; entretanto, no caso específico de amostras de solo em que a presença de Fe era da ordem de percentagem e era necessária a determinação de

Mn, esta era evitada em razão da possibilidade de erro na determinação devido a interferências primárias. Com o objetivo de analisar amostras de solo provenientes do Quadrilátero Ferrífero com concentração elevada de Fe determinando a concentração de Mn, foi desenvolvido este estudo, verificando se havia contribuição da reação de interferência primária do Fe na determinação do Mn por análise por ativação neutrônica.

O método adotado baseou-se em três procedimentos: I – objetivou verificar a formação dos radionuclídeos de acordo com as reações do quadro 1, por nêutrons térmicos e rápidos, utilizando-se padrões dos elementos; II – visou verificar a interferência do Fe sobre o Mn em amostras de referência certificadas; e III – aplicado para confirmar a eficiência do método adotado por meio da análise de amostras de solo do Quadrilátero Ferrífero, com concentração elevada e característica de Fe de 10 a 60 %.

MATERIAL E MÉTODOS

Na parte experimental, todas as amostras foram irradiadas, uma a uma, no reator nuclear de pesquisa TRIGA MARK I IPR-RI, localizado no CDTN/CNEN. O tempo de irradiação foi de cinco minutos na posição IC-40 da mesa giratória, sendo o fluxo de nêutrons térmicos de $6,69 \times 10^{11}$ nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, estando o reator operando a 100 kW (Menezes & Jaćimović, 2006).

Após um tempo de decaimento de alguns minutos, os espectros gama foram obtidos em um detector coaxial HPGe, com 15 % de eficiência nominal, modelo GC 1519 CANBERRA, associado a um programa de aquisição de espectros GENIE-PC - CANBERRA. A resolução do sistema de detecção é de 1,66 keV no pico de energia de 1.332 keV do ^{60}Co . As contagens foram realizadas nas energias gama características do radioisótopo produzido (Quadro 1). Para determinar a área do pico de energia gama característica, foi usado o programa HyperLab (Institute of Isotopes, 2002), específico para análise de espectro; no cálculo da concentração elementar foi usado o programa KAYZERO/SOLCOI® (DSM Research, 2002).

Procedimento I: verificação da formação de ^{56}Mn sob o fluxo total de nêutrons utilizando padrões de Fe e de Mn

O objetivo deste procedimento foi verificar se haveria reação de interferência primária do ^{56}Fe na análise de Mn, em uma irradiação curta, de rotina, no reator TRIGA MARKI IPR-R1. Para isso, foram

Quadro 1. Dados nucleares para as reações de interferência estudadas (De Soete et al., 1972)

Elemento	Isótopo alvo	Reação	Radionuclídeo	Meia-vida ($t_{1/2}$)	Energia gama (keV)
Mn	^{55}Mn	$^{55}\text{Mn}(n, g)^{56}\text{Mn}$	^{56}Mn	2,58 h	847; 1811
Fe	^{56}Fe	$^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$			

n_t: nêutrons térmicos; n_r: nêutrons rápidos; p: próton; h: hora.

utilizadas amostras líquidas de Fe e Mn preparadas a partir de soluções-estoque padronizadas de Fe e Mn, de 1.000 mg L⁻¹. As amostras, analisadas em duplicata, foram pesadas diretamente em tubos de polietileno e levadas à estufa a 60 °C para secagem. As massas de Fe utilizadas foram de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 mg, e as de Mn, de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; e 10,0 µg.

As amostras de Fe e as de Mn foram irradiadas obtendo-se a atividade nos picos gama de maiores intensidades do ^{56}Mn produzido. As atividades foram corrigidas para o tempo final da irradiação para cada amostra, por meio da equação de decaimento radioativo – equação 1 (De Soete et al., 1972; Da Costa, 2007):

$$A_0 = A e^{(0,693 / t_{1/2}) t} \quad (1)$$

em que A_0 é a atividade do radionuclídeo de interesse ao final do tempo de irradiação; A, a atividade do radionuclídeo de interesse no tempo t; $t_{1/2}$, o tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado; e t, o tempo entre o final da irradiação e o início da contagem.

Os gráficos da atividade do ^{56}Mn versus massa de Fe e do Mn foram construídos para as reações principais e interferentes investigadas neste trabalho e, assim, obtidas as respectivas equações das curvas. Por meio dessas equações, foram calculadas as massas correspondentes às reações interferentes. O cálculo teórico das interferências também foi efetuado, utilizando a equação 2, dada por De Soete et al. (1972), com o objetivo de comparar com o obtido experimentalmente:

$$\frac{M \theta' \varphi_r \sigma_r}{M' \theta \varphi_t \sigma_t} \quad (2)$$

Na equação 2, M e M' são os pesos atômicos dos núclídeos de interesse e do interferente; θ e θ' são as abundâncias isotópicas dos núclídeos de interesse e do interferente; φ_t e φ_r são os fluxos de nêutrons térmicos e rápidos; e σ_t e σ_r são as secções de choque a nêutrons térmicos e rápidos, respectivamente. No quadro 1 são mostradas as reações nucleares que levam à formação do ^{56}Mn .

Procedimento II: verificação da interferência do Fe sobre o Mn em amostras de referência

Neste procedimento, o objetivo foi determinar a concentração de Mn sem interferência do Fe (Alfassi, 2000; Chao et al., 2005). A concentração de Mn corrigida, sem a contribuição do ^{56}Fe , foi determinada por meio de duas irradiações consecutivas, sendo uma delas sem filtro de Cd (ativação por nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos) e outra com filtro de Cd (ativação por nêutrons epitérmicos e rápidos). Para o cálculo da concentração de Mn sem interferência do Fe, foram utilizadas duas equações matemáticas, e cada uma inclui a contribuição do ^{55}Mn e do ^{56}Fe na atividade final do ^{56}Mn (Chao et al., 2005):

$$C = F \cdot f_{\text{Fe}} + M \cdot f_{\text{Mn}} \quad (3)$$

$$C_E = F_E \cdot f_{\text{Fe}} + M_E \cdot f_{\text{Mn}} \quad (4)$$

Nessas equações, C, F e M são as taxas de contagem no pico de 847 keV: C refere-se a um grama de amostra irradiada; F, a um grama de Fe puro irradiado; e M, a um grama de Mn puro irradiado. O subscrito E indica que a irradiação ocorreu com filtro de Cd. Fe significa ferro, e Mn, manganês. A fração em peso de Fe na amostra é f_{Fe} , e a fração em peso de Mn é f_{Mn} . Os parâmetros F, F_E , M e M_E foram obtidos por irradiações de ligas de Mn e Fe, enquanto C e C_E foram fornecidos pelas atividades de cada amostra irradiada com e sem Cd, respectivamente. O valor para f_{Mn} é encontrado pela solução das equações 2 e 3; assim, o conteúdo em Mn para uma dada amostra será dado por (Alfassi, 2000; Chao et al., 2005):

$$f_{\text{Mn}} = \frac{C \cdot F_E - C_E \cdot F}{\Delta} \quad (5)$$

em que $\Delta = F_E \cdot M - F \cdot M_E$

As análises com e sem filtros de Cd foram denominadas de ativação neutrônica corrigida (AAN corrigida) e convencional (AAN convencional), respectivamente. As concentrações de Mn foram obtidas com auxílio do programa KAYZERO/SOLCOI (DSM Research, 2002).

Os materiais de referência certificados (1573a, folhas de tomate; BCR 176, cinzas; GBW 07301, sedimento de rio; GBW 08301, sedimento de rio; GBW 07401, solo; GXR-3, solo; GXR-6, solo; e IAEA/SOIL 7, solo), fio de Fe (99,9 % Fe – pureza analítica) de 0,5 mm de diâmetro e liga de Mn (99 % Mn – pureza analítica) foram analisados, tendo sido irradiados com cobertura de Cd (espessura de 1 mm) e sem cobertura. O intuito, ao analisar os materiais de referência, foi avaliar e validar o método proposto, além de demonstrar a sua exatidão (De Soete et al., 1972; De Corte, 1986; Da Costa, 2007).

Para verificar se realmente não é significativa a diferença entre a análise por ativação neutrônica convencional e a chamada corrigida neste estudo, foi aplicado o teste *u-score* (Brookes et al., 1979; Shakhshiro et al., 2006). Esse teste avalia o desempenho do método, enquanto inclui as incertezas das medidas experimentais, assim como as dos valores certificados nos cálculos.

Neste estudo, as seguintes equações foram usadas nos cálculos:

Teste *u-score*:

$$u_{score} = \frac{|Valor_{Experimental} - Valor_{Certificado}|}{\sqrt{u^2_{Certificado} + u^2_{Experimental}}} \quad (6)$$

em que $u_{experimental} = 2 u_{expandido}$. O desempenho do método é dado como satisfatório se $u < 1,96$ ($P = 95 \%$ ou $\pm 2\sigma$).

Procedimento III: determinação de Mn em amostras do Quadrilátero Ferrífero

Amostras de solo da região do Quadrilátero Ferrífero foram analisadas neste procedimento, com o objetivo de verificar se houve interferência do

Fe na determinação de Mn. Elas foram coletadas durante o desenvolvimento do Projeto de Palmieri (2006). Todas as amostras, com granulometria $< 0,074$ mm, foram mantidas em dessecador durante aproximadamente 24 h. Após esse período, uma massa em torno de 0,1 g de cada amostra foi pesada, sendo acondicionada em tubo de polietileno. As amostras foram irradiadas com cobertura de Cd (espessura de 1 mm) e sem cobertura. A análise corrigida foi aplicada e comparada com a convencional, estimando assim essa interferência nuclear. Os valores de C e C_E foram determinados por meio da irradiação de cada amostra de solo com e sem cobertura de Cd.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Procedimento I: verificação da formação de ^{56}Mn sob o fluxo total de nêutrons utilizando padrões de Fe e de Mn

Os gráficos das atividades de Fe e de Mn em função das massas desses elementos foram construídos e correspondem às reações (n_r, p) e (n_t, g) mostradas no quadro 1 para as contagens do radioisótopo ^{56}Mn obtido nas diversas irradiações. As atividades, em cpm (contagem por minuto), foram corrigidas para o tempo final da irradiação. A figura 1 apresenta os gráficos obtidos, os quais foram utilizados na investigação da reação de interferência do Fe na análise de Mn.

Os gráficos da figura 1 apresentam os coeficientes de determinação, R^2 , muito próximos da unidade (0,989 a 0,999), indicando a linearidade dos

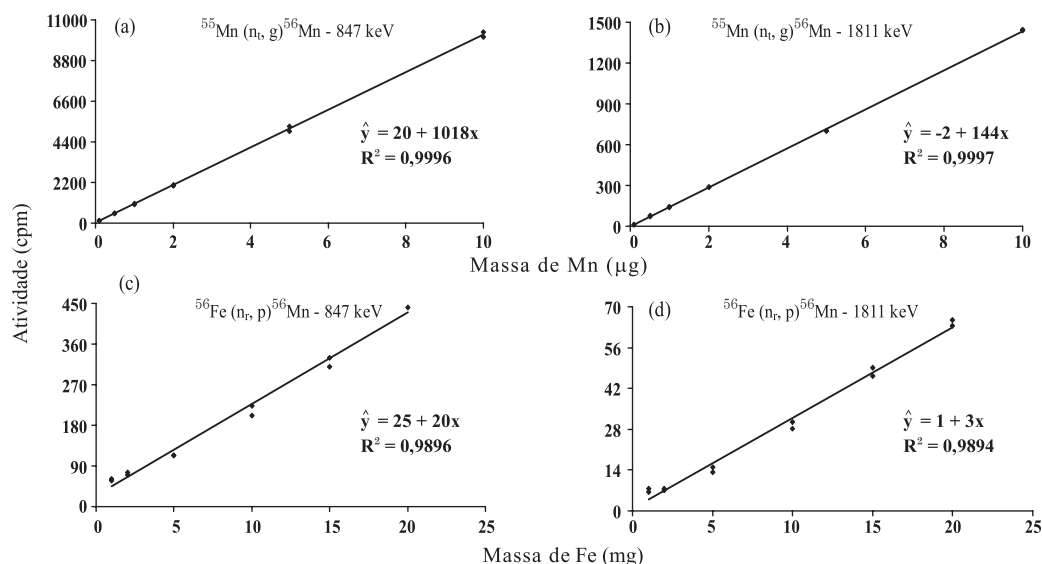


Figura 1. Atividades (cpm) do ^{56}Mn obtidas de padrões de Mn (a, b) e de Fe (c, d).

pontos. Tendo por base a equação que descreve o comportamento das atividades em função das massas, é possível quantificar o produto da reação de interferência estudada. Assim, a massa aparente formada do analito em estudo foi calculada por meio dessas curvas, a partir de um grama do elemento interferente (mg g^{-1}) (Quadro 2). A análise de ^{56}Mn foi feita nos dois picos gama de maior intensidade do radionuclídeo, sendo a massa aparente dada como a média dos resultados em ambos os picos. No quadro 2, o resultado experimental para a massa aparente (coluna A), calculado a partir da figura 1, é comparado com os cálculos teóricos – equação 2 (coluna B).

A interferência do Fe observada na análise de Mn não foi significativa, devido a diversos fatores, como: a intensidade do fluxo de nêutrons rápidos na posição de irradiação não ser elevada; e a secção de choque a nêutrons rápidos (s_r) do ^{56}Fe ser pouco significativa. A secção de choque representa a probabilidade de interação nêutron-núcleo; assim, uma probabilidade significativa acarretaria uma interferência de maior relevância. Isso pode ser observado no trabalho de Alfassi (2000), que relatou interferência de $3,8 \text{ mg g}^{-1}$ na reação $^{28}\text{Si}(n_r, p)^{28}\text{Al}$ na análise de alumínio. Allaf et al. (2004) estudaram a reação interferente $^{27}\text{Al}(n_r, p)^{27}\text{Mg}$ na análise de Mg, relatando uma massa aparente de $15,9 \text{ mg g}^{-1}$. Ambas as reações apresentam s_r com valores de 4,0 e 3,5 mb, respectivamente.

No quadro 2, comparando o resultado experimental, proveniente da figura 1 (coluna A), com valor da coluna B, cálculo teórico obtido da equação 2, pode-se dizer que são coerentes, uma vez que o objetivo era verificar se havia produção

de Mn – resultado qualitativo – como resultado da reação por nêutrons rápidos paralelamente à reação principal com nêutrons térmicos. Essa etapa experimental será repetida, visando resultados mais precisos, em outro estudo com mais detalhes, no qual outras interferências primárias (Alfassi, 2000) também serão avaliadas e as incertezas associadas serão calculadas. Em conclusão, pode-se dizer que, para cada 1 g de Fe, há formação de $20 \mu\text{g}$ de Mn devido à reação de interferência primária.

Procedimento II: verificação da interferência do Fe sobre o Mn em amostras de referência

As ligas metálicas e materiais de referência certificados foram irradiados com e sem cobertura de Cd. Os parâmetros desconhecidos na equação 5 foram determinados por meio da irradiação de ligas de Fe e Mn, sendo encontrados os valores no quadro 3.

Usando os parâmetros F, F_E , M e M_E , foi possível calcular a razão de atividades induzidas com e sem filtros de Cd – a razão de Cd. O valor de M/M_E obtido para a reação $^{55}\text{Mn}(n, g)^{56}\text{Mn}$ foi de 14,86, e para a reação $^{56}\text{Fe}(n_r, p)^{56}\text{Mn}$, F/F_E , de 2,18. Isso demonstrou que os filtros de Cd têm forte influência na reação principal (n, g). A razão de Cd próximo de 2, obtida para a liga de Fe, pode ser atribuída a uma possível impureza de Mn na liga (Alfassi, 2000).

A reação de interferência foi quantitativamente estimada por meio da massa aparente, representada pela razão F_E/M . Foi calculada uma massa aparente de $20 \mu\text{g g}^{-1}$. Esse valor é exatamente igual ao obtido no Procedimento I para a interferência do Fe em Mn ($20 \mu\text{g g}^{-1}$), indicando maior confiabilidade nos resultados experimentais.

Quadro 2. Massa aparente (mg g^{-1}) do analito formada pela reação de interferência

Interferente	Analito	Reação	σ_r (mb)	Massa aparente	
				A	B
Fe	Mn	$^{56}\text{Fe}(n_r, p)^{56}\text{Mn}$	0,9	0,02	0,01

A: Valores obtidos dos gráficos de sensibilidade específica (Figura 1). B: Valores teóricos calculados utilizando a equação 2. Os parâmetros relativos a peso atômico, abundância isotópica e secção de choque nuclear foram coletados de De Soete et al. (1972), e os fluxos de nêutrons, de Menezes & Jaćimović (2006). s_r : Secção de choque a nêutrons rápidos, dada por De Soete et al. (1972), para o interferente.

Quadro 3. Taxa de contagem específica para ligas de Fe e Mn no pico de 847 keV do ^{56}Mn

Contagem específica	F	F_E	M	M_E
Valor médio (com g^{-1})	$2,47 \times 10^5$	$1,13 \times 10^5$	$5,73 \times 10^9$	$3,85 \times 10^8$
Desvio-padrão (%)	2,0	2,0	2,0	2,0

Com os parâmetros dependentes das ligas (equação 5) determinados, foi possível calcular as concentrações de Mn nos materiais de referência certificados via AAN corrigida. A análise desses materiais foi muito importante na verificação dos resultados obtidos e validação do método de análise corrigida. Os valores de C e C_E foram determinados por meio da irradiação de cada material de referência com e sem cobertura de Cd, sendo a incerteza em cada valor de C e C_E de 2 %. No quadro 4 são mostrados os valores das concentrações de Mn obtidas pelas AAN convencional e corrigida, além dos valores certificados e razão de Fe/Mn. Observa-se que ambas as análises (AAN convencional e corrigida) apresentaram incertezas menores ou iguais a 5 %.

Para comparar os resultados experimentais com os valores certificados, a incerteza expandida foi calculada. Assim, os dados experimentais

foram normalizados em relação ao certificado, e as incertezas também foram consideradas – figura 2 (valores experimentais convencionais) e 3 (valores experimentais corrigidos).

Observando as figuras 2 e 3, verifica-se que, com exceção da análise corrigida da amostra GBW 07401, os outros resultados encontram-se dentro do intervalo de confiança de 95 % dos valores certificados. Isso significa que não foi observada interferência significativa do Fe na determinação de Mn na análise dos materiais de referência certificados. Esses dados foram, então, usados para validação do método de AAN corrigida.

No quadro 5 são mostrados os valores experimentais obtidos por meio dos métodos de análise de ativação neutrônica convencional e corrigida para os materiais certificados, bem como os resultados do teste u -score. Considerando os valores da coluna

Quadro 4. Concentrações de Mn (mg kg^{-1}) nos materiais de referência certificados: valores experimentais convencionais, corrigidos e certificados e razão de $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$

Material de referência certificado	Valor Experimental		Valor Certificado	Razão $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$
	AAN Convencional	AAN Corrigida		
1573a	247 ± 9	235 ± 9	246 ± 8	1,5
BCR 176	1382 ± 49	1333 ± 36	1394 ± 56	15,3
GBW 07301	955 ± 35	878 ± 26	920 ± 16	55,9
GBW 07401	1754 ± 62	1601 ± 47	1760 ± 98	20,6
GBW 08301	989 ± 35	919 ± 27	975 ± 34	40,4
GXR - 3	22030 ± 780	20129 ± 1067	22300 ± 2400	8,5
GXR - 6	1098 ± 39	965 ± 29	1040 ± 50	53,6
IAEA / SOIL 7	691 ± 24	648 ± 18	631 ± 60	40,7

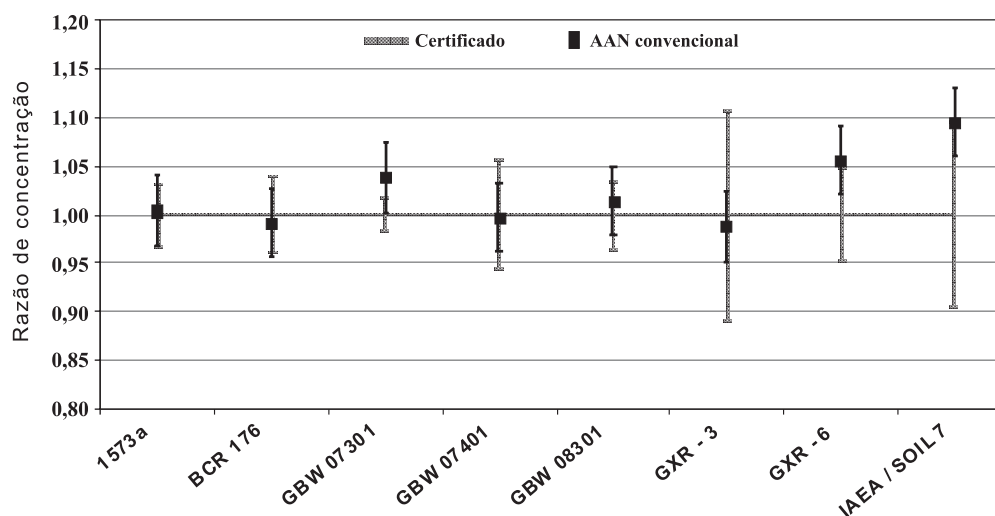


Figura 2. Mn: comparação entre os valores experimentais convencionais e os valores certificados. As barras verticais são as incertezas associadas.

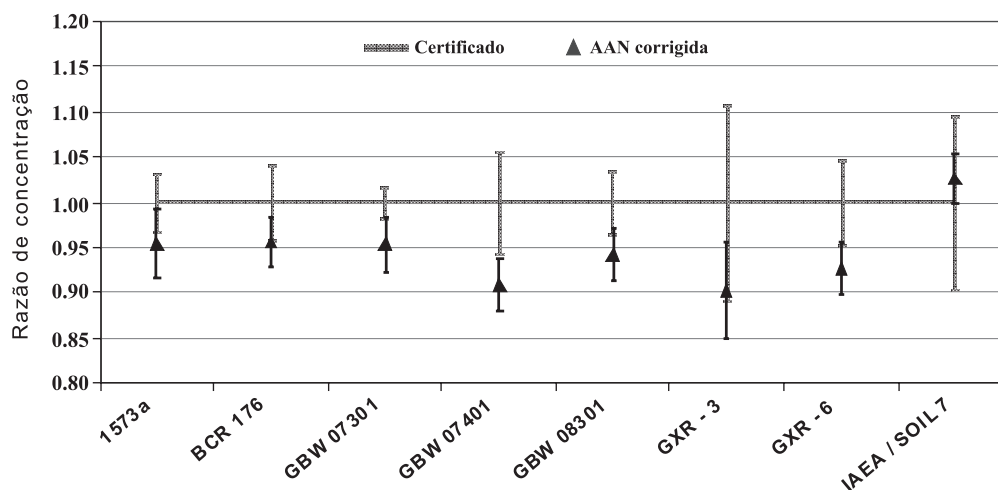


Figura 3. Mn: comparação entre os valores experimentais corrigidos e os valores certificados. As barras verticais são as incertezas associadas.

Quadro 5. Valores experimentais de Mn obtidos por meio dos métodos de ativação neutrônica convencional e corrigida para materiais certificados

Material certificado	Valor certificados	Método de análise por ativação	Valor experimental	u-score
	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
1573a	246 ± 8	Convencional	247 ± 9	0,083
		Corrigida	235 ± 9	0,890
BCR 176	1394 ± 56	Convencional	1382 ± 49	0,161
		Corrigida	1333 ± 36	0,904
GBW 07301	920 ± 16	Convencional	955 ± 35	0,938
		Corrigida	878 ± 26	1,329
GBW 07401	1760 ± 98	Convencional	1754 ± 62	0,052
		Corrigida	1601 ± 47	1,435
GBW 08301	975 ± 34	Convencional	989 ± 35	0,289
		Corrigida	919 ± 27	1,260
GXR - 3	22300 ± 24	Convencional	22030 ± 780	0,107
		Corrigida	20129 ± 1067	0,811
GXR - 6	1040 ± 50	Convencional	1098 ± 39	0,933
		Corrigida	965 ± 29	1,272
IAEA/SOIL-7	631 ± 60	Convencional	691 ± 24	0,939
		Corrigida	648 ± 18	0,272

correspondente ao *u-score*, observa-se que todos os resultados atendem à hipótese $u < 1,96$, estando dentro do intervalo de confiança de 95 %, o que significa que o desempenho dos métodos – análise por ativação convencional e corrigida – é considerado satisfatório. Significa também que não há diferença significativa entre eles.

Procedimento III: determinação de Mn em amostras do Quadrilátero Ferrífero

Para este procedimento, foram irradiadas amostras de solo da região do Quadrilátero Ferrífero. No quadro 6 estão listados os valores das concentrações de Mn obtidos com as respectivas incertezas. Os

Quadro 6. Concentrações de Mn (mg kg^{-1}) obtidas por AAN convencional e corrigida e razão $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$ para as amostras do Quadrilátero Ferrífero

Amostra	AAN convencional	AAN corrigida	Razão $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$
1	2363 ± 85	2256 ± 63	109
2	986 ± 30	945 ± 27	118
3	11710 ± 487	11340 ± 323	18
4	1706 ± 60	1637 ± 44	119
5	2816 ± 103	2725 ± 89	96
6	6380 ± 220	6217 ± 164	67
7	3750 ± 135	3666 ± 93	81
8	723 ± 28	693 ± 18	429

valores de C e C_E foram determinados por meio da irradiação de cada amostra de solo com e sem cobertura de Cd. A incerteza em cada valor de C e C_E foi de 2%. Na figura 4 foi feito um estudo comparativo entre ambos os métodos de análise.

Verifica-se que os resultados dos métodos são similares, considerando o intervalo de incertezas em cada resultado (Figura 4). Dessa forma, a interferência do Fe na determinação de Mn nas amostras do Quadrilátero Ferrífero analisadas não é significativa, mesmo que a concentração de Fe seja 429 vezes maior do que a de Mn. Essa verificação está de acordo com o observado nas amostras de referência certificadas.

CONCLUSÕES

1. A reação de interferência primária $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ é pouco significativa nas análises por ativação neutrônica no reator TRIGA MARK I IPR-R1, quando as irradiações forem realizadas na mesa giratória, para uma razão de massas Fe/Mn menor do que 50.000. Assim, para as amostras analisadas com teor de 10 a 45% em Fe, a contribuição da interferência do Fe na análise de Mn é de apenas 2 a 9 μg de Mn para cada 1 g de amostra, respectivamente – contribuição que está dentro dos 95% de incerteza do método.

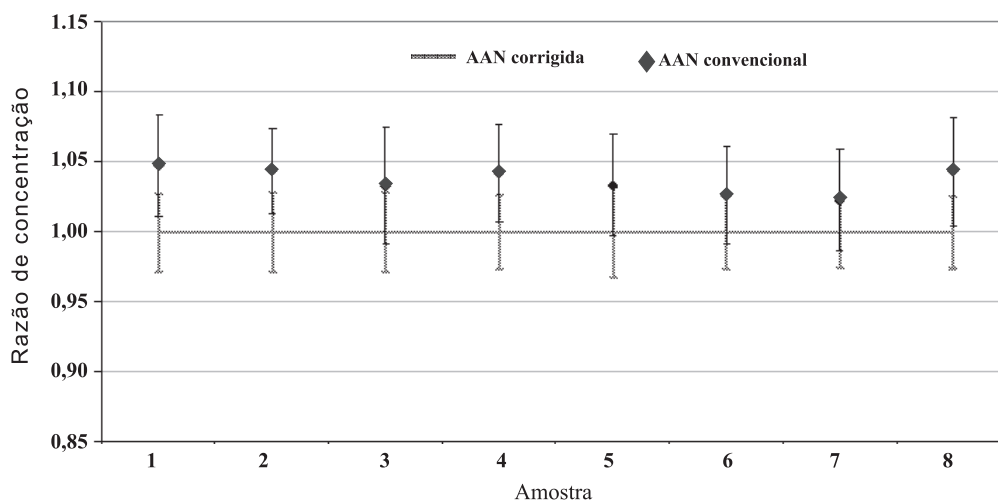


Figura 4. Mn: comparação entre os valores experimentais obtidos no método AAN corrigida e os valores da AAN convencional de amostras de solo do Quadrilátero Ferrífero. As barras verticais são as incertezas associadas.

2. No caso específico das amostras do Quadrilátero Ferrífero, que usualmente apresentam concentrações elevadas tanto de Fe como de Mn, a contribuição da interferência é realmente insignificante.

3. Nas análises de rotina por ativação neutrônica em que se analisam 200 mg de amostra de solo e sedimento e de outros materiais geológicos em que haja Mn em presença de Fe, não há necessidade de aplicar correção da interferência.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN), o qual, por meio do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, possibilitou o desenvolvimento deste trabalho; e à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pela bolsa de estudos.

LITERATURA CITADA

- ALFASSI, Z.B. Instrumental neutron activation analysis. In: MEYERS, R.A., ed. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons, 2000. p.12497-12526.
- ALLAF, M.A.; SHAHRIARI, M. & SOHRABPOUR, M. Monte Carlo source simulation technique for solution of interference reactions in INAA experiments: A preliminary report. *Radiat. Phys. Chem.*, 69:461-465, 2004.
- BROOKES, C.J.; BETTELEY, I.G. & LOXTON, S.M. *Fundamentals of mathematics and statistics*. Chichester, John Wiley & Sons, 1979.
- CHAO, J.H.; SUN, Y.C.; CHEN, C.J.; TSENG, C.L. & YANG, M.H. Determination of trace Al in silicon carbide by epithermal neutron activation. *Appl. Radiat. Isot.*, 62:561-567, 2005.
- CRUZ, L.V. Avaliação geoquímica ambiental da estação ecológica do Tripuí e adjacências, sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 2002. 147p. (Tese de Mestrado)
- DA COSTA, L.A. Análise por ativação neutrônica: estudo de interferências primárias nas determinações de alumínio, magnésio, manganês e sódio. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear – CDTN/CNEN, 2007. 105p. (Tese de Mestrado)
- DE CORTE, F. The k_0 - standardisation method: a move to the optimisation of neutron activation analysis. *Gent, Rijksuniversiteit Gent*, 1986. 464p. (Tese de Doutorado)
- DE SOETE, D.; GIJBELS, R. & HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. London, Wiley-Interscience, 1972. 485p.
- DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V.S.T.; LANGE, F.T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B. & SCHMIDT, H. Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: The case of arsenic. *J. Soils Sediments*, 2:216-222, 2002.
- DSM RESEARCH. KAYZERO/SOLCOI®: for reactor neutron activation analysis (NAA) using the k_0 standardisation method, user's manual. Belgium, 2002.
- FERREIRA, J.D.; COSTA, L.M. & RODRIGUES, M. Aves de um remanescente florestal do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Biota Neotrop.*, 9:39-54, 2009.
- INSTITUTE OF ISOTOPES. HYPERLAB-PC V5.0, User's manual. Budapest, 2002. 57p.
- INTERNATIONAL ATOMIC NUCLEAR AGENCY. Use of research reactors for neutron activation analysis. IAEA-TECDOC-1215, 2001. 104p.
- MENEZES, M.A.B.C.; SABINO, C.V.S.; FRANCO, M.B.; KASTNER, G.F. & ROSSI, E.H. MONTROYA. k_0 -Instrumental Neutron Activation Analysis Establishment at CDTN, Brazil: A successful story. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 257:627-632, 2003.
- MENEZES, M.A.B.C. & JACIMOVIĆ, R. Validation of the k_0 -IAEA software using SMELLS material at CDTN/CNEN, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 278:607-611, 2008.
- MENEZES, M.A.B.C.; PALMIERI, H.E.L.; LEONEL, L.V.; NALINI JR., H.A. & JACIMOVIĆ, R. Iron Quadrangle, Brazil: Elemental concentration determined by k_0 -instrumental neutron activation analysis. Part I: Soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 270:111-116, 2006.
- MENEZES, M.Â.B.C. & JACIMOVIC, R. Optimised k_0 -instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 564:707-715, 2006.
- MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:237-245, 2007.
- MOREIRA, E.G.; VASCONCELLOS, M.B.A. & SAIKI, M. Instrumental neutron activation analysis applied to the determination of the chemical composition of metallic materials with study of interference. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 264:45-50, 2005.
- PALMIERI, H.E.L. Distribuição, especiação e transferência de Hg e As para a biota em áreas do sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006. (Tese de Doutorado)
- ROSIÈRE C.A. & CHEMALE JR., F. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. *Geonomos*, 8:27-43, 2000.

- SHAKHASHIRO, A.; AZEREDO, A.M.G.F.; SANSONE, U.; KIM, C.K.; KIS-BENEDEK, G.; TRINKL, A.; BENESCH, T. & SCHORN, R. IAEA, Report on the IAEA-CU-2006-05 proficiency test on determination of ^{137}Cs and ^{210}Pb in spiked soil, IAEA / AL /167, 2006.
- TIAN, W.; BANGFA, N.; WANG, P.; CAO, L. & ZHANG, Y. Metrological role of neutron activation analysis. IA. Inherent characteristics of relative INAA as a primary ratio method of measurement. *Accred Qual. Assur.*, 6:488-492, 2001.
- WINDMÖLLER, C.C.; SANTOS, R.C.; ATHAYDE, M. & PALMIERI, H.E.L. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Quim. Nova*, 30:1088-1094, 2007.

