

Q-AN-34

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Determinação de Elementos-Traço em Rochas Graníticas por
Espectrofotometria de Absorção Atômica

Autor: José Soares Castelo Branco

Maputo, Outubro de 1997

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Determinação de Elementos-Traço em Rochas Graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atómica

| |
|----------------------------------|
| U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA |
| BIBLIOTECA |
| R. E. 37-T.L.D. |
| DATA 14.10.96 |
| AQUISIÇÃO D.F.ERTA |
| COTA..... |

Autor: José Soares Castelo Branco

Supervisor: Prof. Doutora Fung Dai Kin

Maputo, Outubro de 1997

DEDICATORIA

Dedico esta obra à minha filha Tália.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos 17 de Outubro de 1997

O autor

José Soares Castelo Branco
(José Soares Castelo Branco)

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à Prof. Doutora Fung Dai Kin pela gentileza e utilidade de certas sugestões referentes ao trabalho.

Quero aproveitar a oportunidade para agradecer a todos amigos e colegas pelo estímulo que deles recebi.

O meu, muito obrigado

Resumo

O presente trabalho está integrado no projecto de investigação em curso no Departamento de Química para a análise química de materiais geológicos, principalmente, a análise de rochas graníticas de Moçambique. Com este trabalho, pretende-se mostrar a possibilidade de determinação de Ba, Be, Co, Cu, Pb, e Sr em 30 amostras de rochas graníticas por espectrofotometria de absorção atómica (EAA). Os granitos analisados localizam-se nas províncias de Zambézia e Nampula.

As amostras foram dissolvidas por uma mistura de ácidos concentrados HF-HNO₃-HClO₄. Após a optimização e calibração do aparelho, procederam-se às determinações de elementos-traço nas amostras e posteriormente, foi feito o tratamento estatístico de dados.

A exactidão do método foi controlada por comparação dos valores obtidos e recomendados de materiais de referência, os granitos GH, GA e G2; ela traduz-se, quantitativamente, por cálculos de erros relativos. A exactidão do método foi boa para Ba, Cu e Sr nos granitos GA e G2; e Be no granito GH e G2; e foi má para Co e Pb nos granitos GH, GA e G2; Ba, Cu e Sr no granito GH; e Be no granito G2.

Os desvios padrão relativo médios das amostras foram: 20.9 % (Ba), 19.9 % (Be), 28.1 % (Co), 8.3 % (Cu), 23.8 % (Pb) e 5.1 % (Sr). Os resultados obtidos das amostras por EAA foram comparados através de dois métodos: espectrografia de emissão (EE) e fluorescência de raios X (FRX), usando métodos estatísticos baseados no teste-t de dados emparelhados e método de regressão linear. Entretanto, os resultados obtidos pelos dois métodos são concordantes para o Sr, mas, discordantes para os restantes elementos.

| Índice | Páginas |
|--|---------|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objectivos | 1 |
| 3. Metodologia de trabalho | 2 |
| 4. Enquadramento geológico | 3 |
| 4.1. Geologia da região | 3 |
| 4.2. Caracterização geoquímica dos granitos analisados | 3 |
| 5. Espectrofotometria de absorção atômica com chama | 4 |
| 5.1. História | 4 |
| 5.2. Princípio básico do método | 4 |
| 5.2.1. Transições espectrais | 4 |
| 5.2.2. Distribuição da população atômica | 5 |
| 5.2.3. Lei de Lambert-Beer | 6 |
| 5.3. Aparelhagem | 6 |
| 5.3.1. Componentes básicos de um espectrofotômetro de absorção atômica | 6 |
| 5.3.1.1. Fonte de radiação | 8 |
| 5.3.1.2. Célula de absorção | 8 |
| 5.3.1.3. Monocromador. Fotodectetor. Amplificador e Registador | 8 |
| 5.4. Tipos de chama usados em absorção atômica | 9 |
| 5.5. Processos de atomização | 10 |
| 5.5.1. Nebulização | 10 |
| 5.5.2. Evaporação da solução na chama | 10 |
| 5.5.3. Fusão e vaporização | 11 |
| 5.5.4. Dissociação térmica | 11 |
| 5.5.5. Ionização | 12 |
| 6. Interferências | 12 |
| 6.1. Interferências espectrais | 13 |
| 6.2. Interferências físicas | 13 |
| 6.3. Interferências químicas | 14 |
| 6.4. Interferências de ionização | 15 |

| | |
|--|----|
| 6.5. Interferências de fundo | 15 |
| 7. Sensibilidade e limite de detecção | 15 |
| 8. Métodos de calibração | 16 |
| 9. Vantagens e desvantagens do método de EAA com chama | 17 |
| 10. Métodos de dissolução de amostras | 17 |
| 11. Parte Experimental | 18 |
| 11.1. Reagentes e materiais | 18 |
| 11.2. Materiais de referência | 18 |
| 11.3. Amostragem | 19 |
| 11.4. Instrumentação | 19 |
| 11.5. Eliminação de interferências | 20 |
| 11.6. Procedimentos | 20 |
| 11.6.1. Dissolução das amostras | 20 |
| 11.6.2. Preparação das soluções padrão | 21 |
| 11.6.3. Preparação do branco | 21 |
| 11.7. Determinações por EAA | 22 |
| 11.7.1. Condições experimentais e analíticas | 22 |
| 11.7.2. Curvas de calibração | 22 |
| 11.7.3. Determinação dos teores dos elementos-traço na amostra | 23 |
| 11.8. Resultados e tratamento estatístico de dados | 24 |
| 11.9. Interpretação e discussão | 30 |
| 12. Conclusões e recomendações | 32 |
| 13. Bibliografia | 33 |
| 14. Anexos | |

1. Introdução.

Este trabalho está integrado no projecto de investigação em curso no Departamento de Química para a análise química de materiais geológicos, principalmente, a análise de rochas graníticas de Moçambique. O projecto tem o suporte da Swedish Agency for Research Cooperation (SAREC).

O estudo dos elementos-traço nas rochas, tem adquirido importância crescente em geoquímica. São utilizados como indicadores das mineralizações e na avaliação das anomalias geoquímicas. O interesse na pesquisa e utilização industrial desses elementos, conduziu ao aperfeiçoamento das técnicas e métodos de análise química.

O presente trabalho pretende determinar os elementos-traço Ba, Be, Co, Cu, Pb e Sr em rochas graníticas pelo método de espectrofotometria de absorção atómica (EAA), e estabelecer as condições óptimas de análise. O método de EAA é largamente usado em análises geoquímicas, devido à sua rapidez, sensibilidade, simplicidade e selectividade.

Para a realização deste trabalho, foram seleccionadas 30 amostras de granitos, fornecidas pela Direcção Nacional de Geologia (DNG). As amostras foram colhidas nas províncias da Zambézia e Nampula. Após o tratamento para a análise e determinação por EAA os resultados obtidos foram posteriormente comparados através de dois métodos: fluorescência de raios X (FRX) e espectrografia de emissão (EE). As análises por EE e FRX foram feitas na Alemanha. A análise do elemento Sr foi realizada pelo "Institut für Nichteisenmetalle", Freiberg, pelo método de fluorescência de raios X (FRX), os restantes elementos-traço foram determinados por espectrografia de emissão (EE) no Departamento de Mineralogia e Geoquímica, Academia de Minas de Freiberg [9].

2. Objectivos.

O presente trabalho tem como objectivos:

- optimização dos parâmetros instrumentais
- determinação de elementos-traço em rochas graníticas por EAA
- comparação dos resultados obtidos por EAA, FRX e EE

3. Metodologia de trabalho

O trabalho foi realizado em três etapas:

- 1) Pesquisa bibliográfica
- 2) Trabalho experimental
- 3) Tratamento estatístico de dados e discussão dos resultados

1) Pesquisa bibliográfica

Consistiu na pesquisa:

- da literatura básica sobre EAA
- de artigos científicos e relatórios

2) Trabalho experimental

O trabalho experimental incluiu:

- treino com o EAA
- ataque das amostras e dos materiais de referência
- preparação das soluções padrão de calibração
- otimização dos parâmetros instrumentais e calibração do aparelho
- determinação dos teores dos elementos

3) Tratamento estatístico de dados e discussão dos resultados

Incluiu:

- cálculo de desvio padrão, desvio padrão relativo, erro relativo e coeficiente de correlação
- teste-t de dados emparelhados e método de regressão linear

4. Enquadramento geológico

4.1. Geologia da região

Os granitos analisados localizam-se a norte do rio Zambeze, na parte Sul Moçambique belt. O baseamento desta região é de constituição geológica muito antiga (arcaica ou proterozoica e integra as seguintes unidades estruturais:

- Metil mobile belt
- Bloco de Nampula
- Lúrio-Lugenda mobile belt

O bloco de Nampula bem como outras unidades situadas mais a norte (blocos de Mueda, Marrupa, Lichinga, Fingoé) representam provavelmente restos de núcleos arcaicos do tipo "Granite- greenstones". Os mobile belts são zonas relativamente estreitas (do tipo "graben" ou "rift") que foram tectonicamente reactivadas em diferentes tempos geológicos. No Metil mobile belt distingue-se ainda o Namama belt com a forma de um carreamento. Nele ocorre uma grande parte de mineralizações em metais raros. Petrográficamente o sul do Moçambique belt é constituído por leucognaisses, gnaisses biotítico-muscovíticos, gnaisses biotítico-hornblendicos, micaxistos, quartzitos, rochas básicas e ultrabásicas bem como granitóides. Os granitos são pré-Kibarianos (idade superior a 1000 M.a.), póstectónicos com a orogenia Kibariana (cerca de 1000 M.a.) ou pan-africanos (cerca de 500 M.a.) [9].

4.2. Caracterização geoquímica dos granitos analisados

Os granitos analisados são de três tipos: granitos altamente diferenciados, granitos normais e granitos anómalos. Resumidamente, as características destes granitos, considerando o comportamento geoquímico relativo de Rb, Ba e Sr, são:

- granitos altamente diferenciados: enriquecimento em Rb e empobrecimento em Ba.
- granitos normais: distribuição normal dos três elementos (teores elevados de Ba, baixos de Rb e mais ou menos uniforme de Sr).
- granitos anómalos: distribuição "anormal" dos três elementos, distinguindo-se dos granodioritos por teores de Rb mais elevados que são, no entanto, mais baixos que os dos granitos normais. Este grupo inclui granitos metassomatizados ou granitizados [9].

5. Espectrofotometria de absorção atômica com chama.

5.1. História

Wollaston (1802) foi quem primeiro observou riscas de absorção muito nítidas no espectro solar (posteriormente investigadas intensivamente e denominadas depois riscas de Fraunhofer) e a partir destas observações Kirchoff (1859) concluiu que o sódio está presente na atmosfera solar. Este foi o primeiro exemplo de análise qualitativa por absorção atômica. Porém, as vantagens da absorção atômica para análise quantitativa só foram reconhecidas após os trabalhos de Walsh em 1955 [6].

5.2. Princípio básico do método.

5.2.1. Transições espectrais

A transição entre o nível de energia E_0 (estado fundamental) para o nível de energia E_1 (estado excitado de mais baixa energia) num átomo, está representado na figura 1.

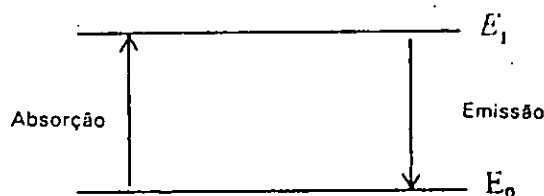


Fig.1- absorção e emissão de radiação.

Esta transição é produzida como resultado da absorção de energia radiante correspondente a uma dada frequência. O regresso do electrão do nível de energia superior para o nível inferior é acompanhado de emissão de energia radiante. A quantidade de energia absorvida é determinada pela equação:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz, λ o comprimento de onda da e h a constante de Planck [4].

A radiação de um comprimento de onda exacto deve ser usada para excitar os átomos de um elemento específico. A radiação correspondente à transição do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia, chama-se *risca de ressonância*, que é caracterizada por uma força de oscilador elevada (número médio de electrões por átomo que pode ser excitado) e uma maior sensibilidade [17].

O método de EAA consiste, fundamentalmente, na absorção de uma fracção da radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco do elemento, pelos átomos livres do elemento a dosear no estado fundamental, produzidos por dissociação térmica. O ponto crítico do método é a produção de átomos no estado fundamental [21].

5.2.2. Distribuição da população atómica.

A relação entre a população de átomos existentes em dois estados de energia em equilíbrio térmico a uma dada temperatura, pode ser determinada pela lei de Boltzmann [8]:

$$\frac{N_1}{N_0} = \left(\frac{g_1}{g_0}\right) \exp -\frac{\Delta E}{kT} \quad (2)$$

onde;

N_1 = número de átomos no estado excitado

N_0 = número de átomos no estado fundamental

g_1/g_0 = razão entre os pesos estatísticos dos estados excitado e fundamental

ΔE = energia de excitação

K = constante de Boltzmann

T = temperatura em Kelvin

A relação N_1/N_0 depende da energia de excitação ΔE e da temperatura T . Às temperaturas da chama, a razão N_1/N_0 é extremamente pequena, como mostram os dados da tabela 1.

Tabela 1. População relativa de átomos de nível fundamental e de nível excitado dos átomos de Ba, Cu e Sr, no equilíbrio térmico a T = 2000K, 2500K e 3000K ([17]).

| Elemento | λ (nm) | ΔE (ev) | g_1/g_0 | N_1/N_0 | | |
|----------|-------------------|--------------------|-----------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | 2000K | 2500K | 3000K |
| Ba | 553.6 | 2.239 | 3 | 6.83×10^{-6} | 3.19×10^{-5} | 5.19×10^{-4} |
| Cu | 324.7 | 3.817 | 2 | 4.82×10^{-10} | 4.04×10^{-8} | 6.65×10^{-7} |
| Sr | 460.7 | 2.690 | 3 | 4.99×10^{-7} | 1.13×10^{-5} | 9.07×10^{-3} |

5.2.3. Lei de Lambert-Beer.

A absorvância (A) é dada pela expressão matemática da lei de Lambert-Beer [8]:

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = KLC \quad (3)$$

onde;

I_0 = luz incidente

I_1 = luz transmitida

C = concentração de átomos na chama

L = percurso óptico

K = absorptividade

A equação (3) mostra que a absorvância é directamente proporcional à concentração do elemento na solução. A baixa concentração, existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração, mas, a concentração elevada, a relação não é linear e pode introduzir erros[8].

5.3. Aparelhagem

5.3.1. Componentes básicos de um espectrofotómetro de absorção atómica

a) Fonte de radiação

b) Célula de absorção- dispositivo envolvido na produção de átomos neutros por dissociação térmica das moléculas

c) Monocromador - dispositivo utilizado para isolar a risca desejada das restantes riscas emitidas pela fonte

d) Fotodetector, amplificador e registador - elementos electrónicos para a conversão dos fótons da luz num sinal eléctrico que pode ser amplificado e medido.

A figura 2 mostra esquematicamente um EAA.

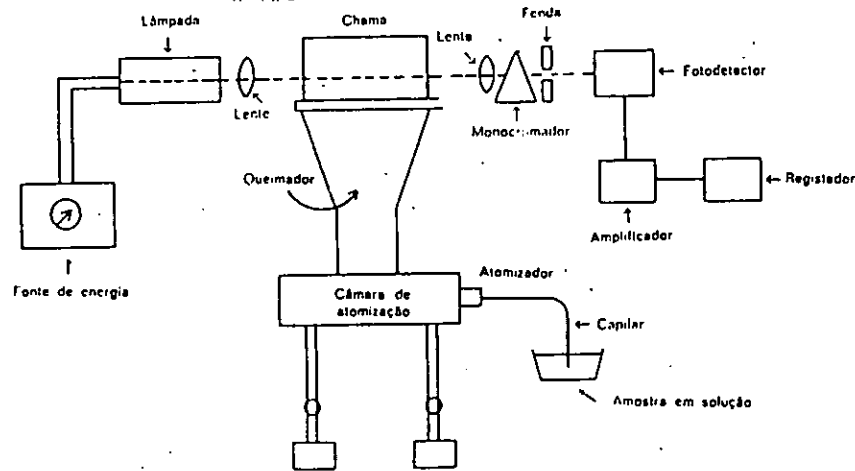


Fig.2- Esquema de um AAS[6]

A figura 3 mostra o que se passa em absorção atómica. Pretende ilustrar o espectro de emissão da lâmpada e o efeito que o vapor atómico e o monocromador produzem na risca de ressonância.

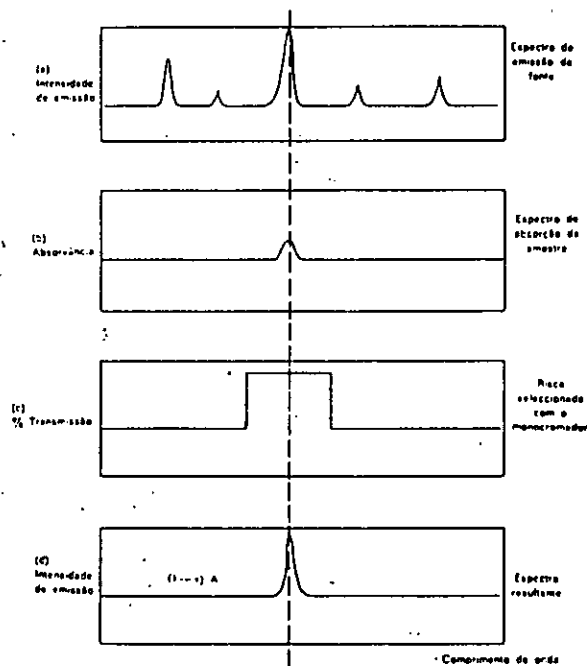


Fig. 3 - Esquema do que se passa em absorção atómica[6]

5.3.1.1. Fonte de radiação.

A fonte de radiação usada em absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco, que emite um espectro que contém várias linhas espectrais de elevada intensidade e de estreita largura de banda do elemento em estudo. São utilizadas lâmpadas para um elemento ou para multielementos [6].

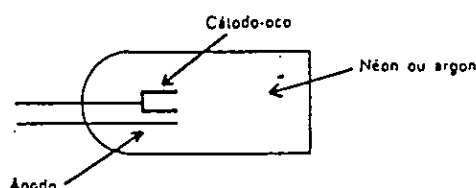


Fig.4 - Representação esquemática de uma lâmpada de cátodo oco[6]

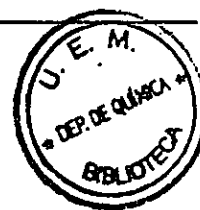
Os componentes activos na lâmpada de cátodo oco são o cátodo (feito do metal em estudo) e o ânodo, o interior é cheio do gás neônio ou argônio. A intensidade da corrente eléctrica usada varia entre 5 - 100 mA e pode ser optimizada. As lâmpadas de cátodo oco necessitam de aquecimento, 15 - 30 minutos, para se estabilizarem. O tempo de vida é geralmente 2000 horas [17].

5.3.1.2. Célula de absorção

O principal componente da célula de absorção é o vapor atómico que vai absorver parte da energia emitida pela fonte[6].

5.3.1.3. Monocromador. Fotodetector. Amplificador e Registador.

O monocromador é uma rede de difracção, utilizada para isolar a linha de ressonância. O fotodetector detecta os fótons e converte-os num sinal eléctrico que é amplificado e apresentado em unidades de absorção ou de concentração se o aparelho estiver calibrado [8].

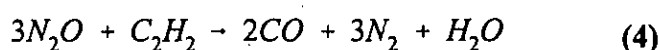


5.4. Tipos de chama usados em absorção atômica

As chamas mais vulgarmente usadas em absorção atômica são: ar-acetileno, óxido nitroso-acetileno. No entanto, a chama mais utilizada em absorção atômica é a de ar-acetileno (2300°C). Com efeito, para a maioria dos elementos tem uma temperatura apropriada para a sua atomização, só em alguns casos ocorre a ionização (metais alcalinos e alcalinos terrosos). A chama é completamente transparente numa larga gama espectral, além de que a sua emissão é baixa. Normalmente esta chama é usada com os gases numa relação próxima da estequiometria, ou fracamente oxidante, podendo no entanto usar-se razões combustível-comburente noutras gamas, o que aumenta a sua aplicabilidade. A combinação de gases ar-acetileno não é suficientemente quente para dissociar a maioria dos compostos formados nas chamas. Um problema adicional é o dos elementos refractários que formam rapidamente óxidos estáveis [6].

A chama mais quente, de óxido nitroso-acetileno (2750°C) é vantajosa para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilização é inibida por outras espécies presentes na amostra nebulizada [22]. Esta chama que geralmente se usa com um ligeiro excesso de combustível (chama redutora) permite a determinação de cerca de 30 elementos, que não se conseguiam analisar numa chama ar-acetileno, em boas condições, por se formarem óxidos muito estáveis [6].

A reacção que ocorre na chama é a seguinte:



com a correcta selecção dos parâmetros da chama as interferências desaparecem ou são largamente reduzidas [21].

5.5. Processo de atomização.

De modo geral no processo de produção de átomos livres temos a considerar:

1. Nebulização
2. Evaporação da solução na chama
3. Fusão e vaporização
4. Dissociação térmica
5. Ionização

5.5.1. Nebulização.

Quase todos os espectrofotômetros de chama baseiam-se na nebulização pneumática da amostra líquida; o aerossol é, assim, enviado, em corrente constante, para a chama, onde se realiza a atomização. O líquido é arrastado ao longo de um capilar, e é ejetada na câmara através de um venturi, colidindo com uma esfera de vidro forma um aerossol constituído por gotículas de diferentes dimensões. As gotas de diâmetro superior a 20 μm são rejeitadas e drenadas, as restantes misturam-se com os gases da chama [22].

5.5.2. Evaporação da solução na chama.

A evaporação do solvente na chama é um processo rápido onde se obtêm partículas sólidas. A eficiência na evaporação do solvente depende de quatro factores [3].

- a) O tamanho das gotas - a evaporação é rápida na presença de gotas pequenas e uniformes.
- b) A natureza química do solvente - solventes voláteis evaporam mais rapidamente.
- c) A temperatura da chama - a velocidade de evaporação do solvente é tanto maior quanto maior for a temperatura da chama.
- d) A velocidade de aspiração da solução amostra.

5.5.3. Fusão e vaporização.

Após a evaporação da solução as partículas sólidas são calcinadas e posteriormente fundidas e vaporizadas (ou volatilizadas). Durante a calcinação do sólido as propriedades físico-químicas alteram-se devido à presença de elementos concomitantes e os gases da chama. A evaporação e fusão são processos rápidos devido ao facto do ponto de ebulição do solvente e ponto de fusão do sólido serem muito mais baixos do que a temperatura da chama. A fase mais demorada é a vaporização ou volatilização do sólido. Muitas das causas de interferências químicas ocorrem durante esta fase[3].

5.5.4. Dissociação térmica

Em absorção atómica, geralmente é a chama que fornece a energia necessária para a dissociação das moléculas. Se a energia fornecida for suficiente, as moléculas dissociam-se em átomos livres. O processo de dissociação pode ser representado por uma equação hipotética de equilíbrio:



caracterizado por uma constante de equilíbrio K_d ,

$$K_d = \frac{P_M P_A}{P_{MA}} \quad (6)$$

quando a pressão parcial de MA aumenta (vaporização) a dissociação é favorecida [17]. Entretanto, o equilíbrio da reacção (5) pode ser alterado por três factores que afectam a concentração de átomos do metal na chama:

- a) O anião com o qual o átomo do metal está associado
- b) A temperatura da chama
- c) Composição dos produtos de combustão, reacções secundárias e ionização.

5.5.5. Ionização

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a ionização de átomos livres num vapor atômico pode considerar-se um mecanismo de dissociação dum átomo M num ião positivo e num electrão:



Elementos que possuem um potencial de ionização baixo são susceptíveis de se ionizarem, pelo que se deve adicionar um elemento com baixo potencial de ionização (Na ou K, por exemplo), que servem de tampão, deslocando o equilíbrio da reacção de ionização no sentido de átomos neutros [6].

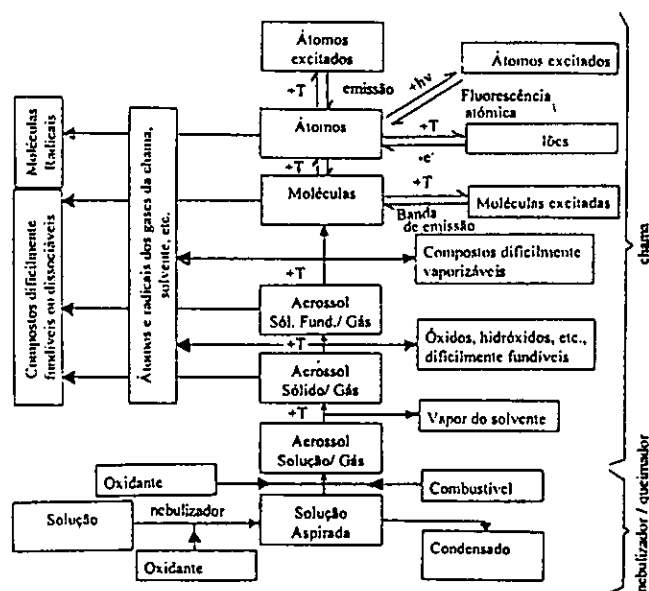


Fig. 5 - Representação esquemática das reacções na chama [21]

6. Interferências

Como o método de absorção atômica é relativo, as determinações quantitativas só se podem fazer por comparação com padrões, pelo que qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções de referência pode conduzir a uma interferência. Dependendo das suas

causas, as interferências podem ser espectrais, físicas, químicas, ionização e de fundo. A seguir pormenorizam-se os vários modos de interferências, as razões do seu aparecimento e as possibilidades gerais de as eliminar.

6.1. Interferências espectrais

Este tipo de interferências é praticamente impossível em absorção atômica, devido à modulação do feixe emitido pela lâmpada de cátodo-oco e ao facto de o amplificador estar sintonizado para aquela modulação de frequência. Contudo, pode verificar-se se se usarem lâmpadas de multielementos com combinações não muito apropriadas, de modo que o monocromador do aparelho em questão não seja apropriado para separar a risca seleccionada do elemento em estudo, de riscas mais próximas de outros elementos presentes [6].

6.2. Interferências físicas

Várias propriedades físicas da solução afectam o valor da absorvância medida; em especial, a pressão de vapor e a tensão superficial influenciam o tamanho das gotas. A adição de sais e ácidos pode impedir a evaporação do solvente; gotas maiores resultam numa diminuição da quantidade de aerossol que atinge o queimador, uma vez que se depositam mais facilmente nas paredes da câmara de condensação. De igual modo, todos os factores que provoquem um aumento da tensão superficial da solução contribuem para a produção de partículas nebulizadas mais pequenas, o que faz aumentar o caudal de aspiração na chama. A viscosidade também influencia a velocidade com que o aerossol atinge a chama por aspiração. É essencial que a viscosidade dos padrões se aproxime, tanto quanto possível, do valor para a amostra [6].

Em princípio as interferências físicas podem ser eliminadas diluindo a amostra ou transferindo a matriz da amostra para os padrões, o que nem sempre é possível. Também se pode usar o método de adição de padrão. As substâncias orgânicas, dum modo geral, são capazes de aumentar o valor da absorvância [6].

6.3. Interferências químicas.

Interferência química é qualquer formação de um composto, que impede a atomização quantitativa do elemento em estudo. Influencia de uma forma positiva ou negativa o número total de átomos livres formados na chama [21]. Em princípio podem considerar-se duas razões principais para as interferências químicas:

- a conversão da amostra em átomos não ser quantitativa, devido a dificuldades em fundir e vaporizar o composto.
- as moléculas não serem completamente dissociadas, ou os átomos livres reagirem espontaneamente com outros átomos, ou radicais.

As interferências químicas na chama são principalmente provocadas pela formação de óxidos e hidróxidos, ou ocasionalmente por carburetos e nitrilos. Por vezes nas chamas aparecem interações de alguns elementos com outros, interações devidas à formação de óxidos duplos [6].

Além das interferências químicas provocadas pela chama, ou pelo método de atomização em geral, há as que são provenientes das espécies presentes na solução matriz e que podem influenciar a atomização das espécies em estudo, em relação a uma solução de referência [6].

Há dois factores que têm uma grande importância nas interferências químicas, como o tamanho das gotas do aerossol e a velocidade de queima da chama. Além destes dois factores, há outros importantes, como sejam a temperatura da chama, que se for muito baixa não decompõe em quantidades apreciáveis as moléculas em átomos neutros, e a vizinhança química que se não for apropriada pode deslocar o equilíbrio entre os átomos e as moléculas para a formação destas [6].

Muitas interferências químicas podem ser eliminadas aumentando a temperatura da chama ou alterando a vizinhança química dos átomos. Se estes métodos não são práticos ou desejáveis, estas interferências podem ser eliminadas quimicamente ou por adição da espécie interferente às soluções padrão, ou formando uma ligação química do anião interferente com um outro catião adicionado em excesso à amostra, ou ainda protegendo o catião a determinar, por complexação [6].

6.4. Interferência de ionização

Trata-se de um tipo especial de interferências químicas em que se dá a ionização duma dada percentagem de átomos na chama. Uma chama de óxido nitroso-acetileno possui energia suficiente para ionizar, por exemplo, os metais alcalinos e alcalino-terrosos. Consequentemente, há uma diminuição no número de átomos neutros disponíveis que podem absorver radiação ao comprimento de onda seleccionado [6].

Uma maneira de evitar esta interferência é baixando a temperatura da chama que poderá, no entanto, aumentar as interferências químicas. Pode também adicionar-se ao elemento em estudo uma substância mais facilmente ionizável, o que faz aumentar a pressão parcial dos electrões, deslocando o equilíbrio para a formação dos átomos neutros [6].

6.5. Interferências de fundo

Há duas razões fundamentais para este tipo de interferências: a dispersão da luz por partículas sólidas na chama e a verdadeira absorção por moléculas ou radicais provenientes principalmente da matriz da amostra. Este tipo de interferência provoca um aumento do sinal, portanto da absorvância. As interferências de fundo podem ser evitadas usando um corrector de lâmpada de deutério [6].

7. Sensibilidade e limite de detecção

A sensibilidade é a relação entre a absorvância (A) e a concentração (C) de um elemento e é descrita pela curva de calibração. Em qualquer ponto da curva a sensibilidade é definida como [21]:

$$S = dA/dC$$

A sensibilidade depende geralmente da concentração do elemento presente. Quando a curva de calibração obedece à lei de Lambert-Beer, a sensibilidade é independente da concentração do elemento. A sensibilidade recíproca S_i é definida como:

$$S_i = dC/dA$$

que é a concentração do elemento (em $\mu\text{g/ml}$) que dá uma absorvância de 0.0044(1% absorção).

Limite de detecção é a concentração do elemento que dá um sinal igual ao sinal do branco, mais três desvios padrão do branco, numa série de 10 determinações [21].

8. Métodos de calibração

Em AAS, são usadas duas técnicas de calibração, a adição padrão e a calibração normal. No método de adição padrão as leituras de absorvância são feitas em várias soluções, todas elas contendo a mesma parte alíquota de solução amostra e concentrações diferentes do padrão adicionado. Quando se representa o valor da absorvância em função da concentração de padrão adicionado, a recta obtida não passa pela origem, a absorvância para a concentração nula de padrão adicionado corresponde ao valor de amostra. A concentração de amostra é determinada por extrapolação [6]. A desvantagem do método de adição padrão, reside no facto de cada curva ser válida na determinação de um elemento para uma única amostra e exigir quantidades substanciais de amostra.

O método de calibração normal é mais prático, pode ser usado na determinação de um dado elemento em várias amostras e exige-se no mínimo 10 ml de solução. Esta técnica é usada quando é conhecida a matriz da amostra. As soluções padrão (usualmente três a cinco), assim como o branco, são preparadas para estabelecer uma curva que cobre o intervalo de concentração do elemento em estudo. A curva de calibração é obtida mediante a leitura das soluções padrão e a concentração da amostra é determinada por interpolação. A curva obtida pode ser linear ou parcialmente encurvada [12]. A fig. 6, mostra um gráfico de calibração, absorvância versus concentração.

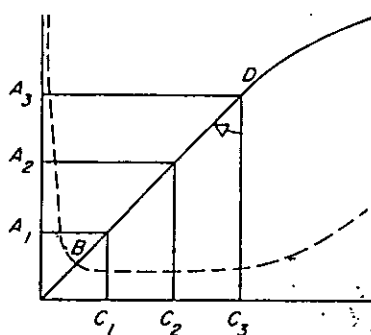


Fig. 6 - Curva de calibração[12]

A porção da curva BD dá melhores resultados, a curva neste intervalo é linear [6].

9. Vantagens e desvantagens do método de EAA com chama

O método de espectrofotometria de absorção atômica tem a vantagem de ser simples, rápido, selectivo, preciso e sensível. Apresenta uma técnica de introdução de amostras muito simples. Entretanto, existem alguns inconvenientes, como por exemplo, a produção de átomos no estado fundamental é governada por muitas variáveis tais como a temperatura da chama, interferências químicas, extensão de dissociação da molécula etc.. Os gases da chama produzem distintas bandas de absorção e emissão que causam interferências e ruído de fundo[6,20].

10. Métodos de dissolução de amostras

Existem dois métodos de dissolução de amostras: dissolução por via húmida e por via seca. A dissolução por via húmida consiste no ataque com ácidos minerais (HNO_3 , HF, HClO_4 , HCl, etc.), apresenta muitas vezes, a vantagem de permitir a eliminação relativamente fácil do excesso do reagente ou das substâncias da matriz, mediante a volatilização, e apresenta menor perigo de contaminação e interferências do que nos processos de fusão [22].

A dissolução por via seca consiste na decomposição por fusão mediante fundentes apropriados (NaOH , Na_2CO_3 , NaHSO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, etc.).

Para a dissolução de rochas graníticas foi escolhido o método de dissolução por via húmida, pelas vantagens que o método apresenta [22].

11. Parte experimental

11.1. Reagentes e materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes:

| | | | |
|-----------------------------------|----------|------|-------------------|
| HNO ₃ | 72% | p.a. | (BDH) |
| HCl | 37% | p.a. | (Merck) |
| HClO ₄ | 72% | p.a. | (Fluka) |
| HF | 40% | p.a. | (Merck) |
| KCl | cristais | p.a. | (Riedel- de Haen) |
| Al(NO ₃) ₃ | cristais | p.a. | (H&W) |
| Fe(NO ₃) ₃ | cristais | p.a. | (Merck) |
| NH ₄ F | cristais | p.a. | (H&W) |
| EDTA | cristais | p.a. | (Fluka) |

Todos os materiais utilizados foram lavados com 20% (V/V) HCl e 20% (V/V) HNO₃ e passados à água destilada [20].

11.2. Materiais de referência

Foram utilizados os seguintes materiais de referência:

Granitos GH e GA do CRPG (Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques)

Granito G2 do USGS (United States Geological Survey)

Tabela 2. Valores recomendados de elementos-traço nos materiais de referência[7]

| Materiais de referência | Ba (µg/g) | Be (µg/g) | Co (µg/g) | Cu (µg/g) | Pb (µg/g) | Sr (µg/g) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| GH | 20 | 5.5 | 0.3 | 3 | 45 | 10 |
| GA | 840 | 3.6 | 5 | 16 | 30 | 310 |
| G2 | 1882 | 2.5 | 4.6 | 11 | 30 | 478 |

11.3. Amostragem

As amostras de granitos foram fornecidas pela Direcção Nacional de Geologia, Maputo, após trituração e redução até uma granulometria de 0.045mm. Trata-se de 30 amostras de diferentes regiões das províncias da Zambézia e Nampula (figura 7). A escolha foi feita com base nos teores que cada elemento apresenta, segundo dados publicados em trabalhos anteriores [9]. As amostras foram secas a 80°C, durante 24 horas numa estufa equipada com um regulador automático de temperatura [9].

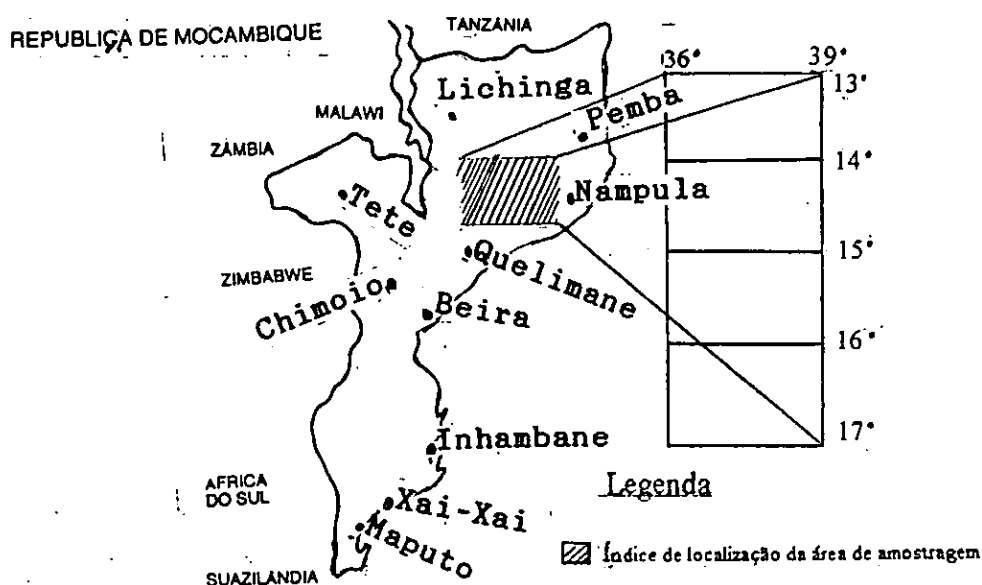


Fig.7- Mapa de localização da área de amostragem

11.4. Instrumentação

Todas as determinações foram efectuadas num espectrofotómetro de absorção atómica Varian-Thectron Spectra AA-10/20 Plus, utilizando lâmpadas de cátodo oco dos elementos a determinar, queimador laminar de ar-acetileno e de óxido nitroso-acetileno, nebulizador variável e leitor digital.

11.5. Eliminação das Interferências

Os elementos Ba e Sr ionizam-se parcialmente na chama de óxido nitroso-acetileno (os potenciais de ionização de Sr e Ba são baixos 5.7 e 5.2 volts, respectivamente), pelo que se deve adicionar K nas soluções padrão de calibração e amostras, para evitar as interferências [2,4].

Co e Cu, praticamente, não apresentam interferências na chama ar-acetileno [19]. Al diminui a absorvância em 25% na determinação do Be, e um excesso de 1000 g/l de Na e Si diminuem consideravelmente a absorção do Be, a presença de 1.5 g/l de NH_4F suprime essa interferência [5,10,18].

Fosfatos, carbonatos, iodetos e fluoretos diminuem significativamente a absorvância do Pb, a concentrações de dez vezes maior do que este; a adição de 0.01M de EDTA elimina essas interferências [11, 19].

11.6. Procedimentos

11.6.1. Dissolução das amostras

Foi estudada a solubilidade da amostra 1 segundo a técnica apresentada por [1]. O ataque revelou-se rápido e eficaz. O procedimento referido foi usado para a dissolução das amostras e dos materiais de referência: Aproximadamente, 0,5g de rocha foi humedecida com 1 ml de água bidestilada num copo de teflon de 30ml, a que se juntou 20ml de HF e 10ml de HNO_3 . Deixou-se em digestão durante 2 horas. Adicionou-se 2ml de HClO_4 concentrado e levou-se até a secura. Juntou-se 5ml de HCl concentrado e aqueceu-se até à dissolução completa. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml e perpez-se o volume com água bidestilada. As soluções foram guardadas em frascos de polietileno.

11.6.2. Preparação das soluções padrão

Para todos os elementos, as soluções padrão foram preparadas por diluição da solução stock de 1000 μ g/ml. Os padrões usados foram fornecidos por Alfa Products Thiokol/Ventron division, especialmente para análises por EAA.

Foram introduzidos nas soluções padrão de cada elemento os elementos maiores (Al - 737.5, Fe - 170.6, Ca - 82.1, Mg - 28.2, Na - 199.6 e K - 425 μ g/ml), com concentrações aproximadas da matriz da amostra [9], e os seguintes reagentes:

- a) Ba e Sr - 1.8 M de HCl + 2000 μ g/ml de K.
- b) Co e Cu - 1.8 M de HCl
- c) Be - 1.8 M de HCl + 2000 μ g/ml de K + 1.5 μ g/ml de NH₄F
- d) Pb - 1.8 M de HCl + 0.01 M EDTA

11.6.3. Preparação do branco

A solução do branco contém as mesmas quantidades dos reagentes utilizados na preparação das amostras.

Para os elementos:

- a) Ba e Sr - 1.8M de HCl + 2000 μ g/ml de K
- b) Co e Cu - 1.8M de HCl
- c) Be - 1.8M de HCl + 2000 μ g/ml de K + 1.5 μ g/ml de NH₄F
- d) Pb - 1.8M de HCl + 0.01M de EDTA

11.7. Determinações por EAA

11.7.1. Condições experimentais e analíticas

Todas as determinações foram feitas com o modo da concentração e o tempo de integração de 2 segundos. A velocidade de aspiração, a razão oxidante/combustível e a posição do queimador relativamente ao eixo óptico foram previamente optimizadas.

Para cada elemento fixaram-se (tabela 3):

- o comprimento de onda da risca mais sensível
- a largura da fenda do monocromador
- a intensidade da lâmpada

Tabela 3. Parâmetros instrumentais.

| Parâmetros instrumentais | Ba | Be | Co | Cu | Pb | Sr |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Comprimento de onda(λ , nm) | 553.6 | 234.9 | 240.7 | 324.7 | 217.0 | 460.7 |
| Intensidade (I, mA) | 20 | 5 | 7 | 4 | 25 | 10 |
| Fenda (mm) | 0.5 | 1.0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 0.5 |
| Acetileno (l/min) | 5.8 | 5.8 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 5.8 |
| Ar (l/min) | - | - | 12 | 12 | 12 | - |
| Óxido nítrico (l/min) | 10 | 10 | - | - | - | 10 |
| Veloc. de aspiração (V, ml/min) | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 10 | 6.0 |
| Altura do queimador (H, mm) | 5 | 5 | 5 | 4 | 10 | 5 |

11.7.2. Curvas de calibração

Para a calibração do EAA, foram obtidas curvas de calibração normal correspondentes a uma série de soluções padrão, tendo em conta a zona linear de trabalho para cada elemento e intervalos das concentrações dos elementos na amostra [9].

As leituras das absorvâncias foram feitas utilizando as condições analíticas previamente optimizadas. Com base nos valores de absorvância medidos, obtiveram-se os gráficos de absorvância versus concentração para cada elemento.

11.7.3. Determinação dos teores dos elementos-traço na amostra

As quantidades de granitos não foram suficientes para se efectuarem três ataques independentes em cada amostra. Em 30 amostras de granitos disponíveis foram feitos três ataques independentes em 17 amostras, dois em sete e um em seis. Em materiais de referência (GH, GA e G2) foram feitos dois ataques independentes. As leituras foram feitas em triplicado.

Após a optimização do aparelho ajustou-se o zero do instrumento com o controle de supressão do zero e em seguida fizeram-se as leituras do branco e das soluções padrão de calibração. Após a obtenção da curva de calibração, procederam-se às leituras das absorvâncias de elementos-traço nas soluções de materiais de referência e amostras.

A concentração de cada elemento foi determinada por interpolação na respectiva curva de calibração e o teor do elemento em $\mu\text{g/g}$ foi deduzido através da seguinte expressão:

$$\mu\text{g/g} = \frac{\mu\text{g/ml} \times V}{m}$$

Onde: $\mu\text{g/ml}$ = concentração do elemento na solução amostra

V = volume inicial da solução

m = massa da amostra em gramas

11.8. Resultados e tratamento estatístico de dados

Na tabela 4 vêm representados os resultados das absorvâncias das soluções padrão, e na tabela 5 os dados referentes à sensibilidade e os limites de detecção de cada elemento. A sensibilidade foi calculada com base na inclinação da curva de calibração e os limites de detecção foram determinados a partir de cinco leituras do branco de cada elemento.

Foram utilizados o teste-t de dados emparelhados e o método de regressão linear para a comparação dos métodos. Para a aplicação dos referidos testes, considerou-se os métodos FRX e EE como os mais precisos. Para testar ao nível de significância de 0.05, adoptou-se a hipótese nula acerca da igualdade das médias e a hipótese alternativa acerca da diferença das médias.

O teste-t de dados emparelhados foi aplicado apenas para o Be, pelo facto de apresentar pequenas diferenças entre os valores obtidos pelos dois métodos. Para os restantes elementos as diferenças são grandes, o teste-t não é aplicável.

No que diz respeito ao método de regressão linear, foram determinados os valores de a (intersecção) e b (inclinação) e os respectivos limites de confiança, ao nível de significância de 0.05. Os resultados obtidos dos referidos testes vêm representados na tabela 6.

Na tabela 7 vêm representados os valores obtidos e recomendados de materiais de referência. As curvas de calibração e os diagramas comparativos das amostras vêm representados nas figuras 8 e 9 respectivamente.

Os valores das absorvâncias obtidas das amostras vêm representados nos anexos IA-C. Nos anexos IIA-F vêm representados os valores obtidos, o desvio padrão, o desvio padrão relativo, o erro relativo e os valores obtidos por FRX e EE das amostras. Os desvios padrão das amostras 25-30 foram determinados com base nas leituras feitas das absorvâncias.

Tabela 4. Resultados das absorvâncias das soluções padrão de calibração

| | | | | | |
|----|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ba | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 7.0 | 12.0 | 15.0 | 20.0 |
| | Absorvância média | 0.065 | 0.109 | 0.134 | 0.169 |
| Be | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 |
| | Absorvância média | 0.013 | 0.021 | 0.029 | 0.038 |
| Co | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 |
| | Absorvância média | 0.009 | 0.017 | 0.025 | 0.032 |
| Cu | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 |
| | Absorvância média | 0.011 | 0.021 | 0.050 | 0.097 |
| Pb | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 3.0 |
| | Absorvância média | 0.011 | 0.018 | 0.036 | 0.043 |
| Sr | Concentração $\mu\text{g/ml}$ | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| | Absorvância média | 0.105 | 0.194 | 0.285 | 0.457 |

Tabela 5. Dados referentes à sensibilidade e limites de detecção de elementos-traço

| Elemento | Sensibilidade S_i ($\mu\text{g/g} / 1\% \text{ Abs.}$) | Limite de detecção C_L ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|---|---|
| Ba | 55 | 33.8 |
| Be | 1.7 | 1.2 |
| Co | 55 | 112.5 |
| Cu | 4.4 | 2.4 |
| Pb | 36.7 | 50.0 |
| Sr | 4.9 | 6.7 |

Tabela 6. Dados estatísticos referentes às amostras

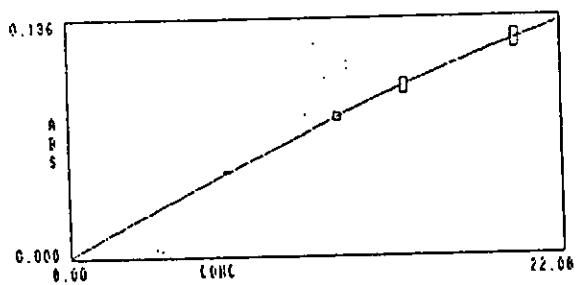
| Elemento | Intersecção a | Inclinação b | Erro padrão S _p | Desvio padrão da intersecção S _a | Desvio padrão da inclinação S _b | Limites de confiança a±t _α | Limites de confiança b±t _α | t _α | t _α | Coefficiente Correlação r |
|----------|------------------|-----------------|-------------------------------|---|--|--|---|----------------|----------------|---------------------------------|
| Ba | -2.018 | 1.612 | 0.204 | 0.493 | 0.168 | -2.018± 1.011 | 1.612± 0.344 | - | 2.05 | 0.88 |
| Be | 0.210 | 0.713 | 0.080 | 0.034 | 0.064 | 0.210± 0.071 | 0.713± 0.130 | 2.41 | 2.05 | 0.91 |
| Co | 2.096 | -0.113 | 0.104 | 0.070 | 0.074 | 2.096± 0.144 | -0.113± 0.152 | - | 2.06 | -0.29 |
| Cu | 0.379 | 0.717 | 0.233 | 0.106 | 0.087 | 0.379± 0.217 | 0.717± 0.178 | - | 2.05 | 0.84 |
| Pb | 1.397 | 0.194 | 0.063 | 0.041 | 0.031 | 1.397± 0.084 | 0.194± 0.064 | - | 2.05 | 0.76 |
| Sr | -0.127 | 1.050 | 0.094 | 0.119 | 0.052 | -0.127± 0.244 | 1.050± 0.107 | - | 2.05 | 0.97 |

Tabela 7. Resultados obtidos de elementos-traço em ataques independentes nos materiais de referência

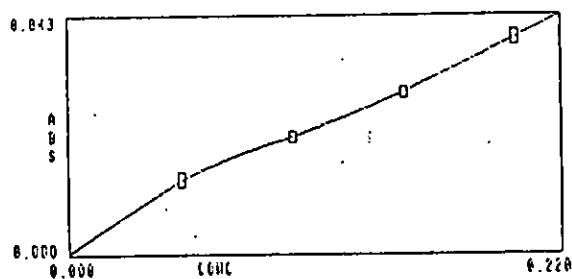
| Elemento | Mat.de ref. | Ataques independentes | | | Valores | | |
|----------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| | | A (µg/g) | B (µg/g) | Média ±s.d. (µg/g) | Desvio padrão relativo S _r (%) | Erro relativo E _r (%) | Valores recomendados [7] (µg/g) |
| Ba | GH | 36 | 31 | 33,5±3,5 | 10,4 | +68 | 20 |
| | GA | 827 | 788 | 808±27,6 | 3,4 | -3,8 | 840 |
| | G2 | 1782 | 1777 | 1780±3,5 | 0,2 | -5,4 | 1882 |
| Be | GH | 5,8 | 5,7 | 5,8±0,07 | 1,2 | +4,5 | 5,5 |
| | GA | 4,3 | 4,3 | 4,3±0,0 | 0,0 | +19,4 | 3,6 |
| | G2 | 3,2 | 3,7 | 3,5±0,35 | 10,0 | +40 | 2,5 |
| Co | GH | 36,4 | 36,4 | 36,4±0,0 | 0,0 | +12033 | 0,3 |
| | GA | 51,3 | 50,5 | 50,9±0,57 | 1,1 | +91,8 | 5 |
| | G2 | 95,5 | 92,7 | 94,1±1,97 | 2,1 | +1946 | 4,6 |
| Cu | GH | 13,1 | 15,2 | 14,2±1,5 | 10,6 | +373,3 | 3 |
| | GA | 15,9 | 16,5 | 16,2±0,42 | 2,6 | +1,3 | 16 |
| | G2 | 11,1 | 11,9 | 11,5±0,57 | 4,9 | +4,5 | 11 |
| Pb | GH | 77,7 | 70,0 | 73,9±5,4 | 7,3 | +64,2 | 45 |
| | GA | 61,5 | 70,7 | 66,1±6,5 | 9,8 | +120,3 | 30 |
| | G2 | 63,0 | 69,1 | 66,1±4,31 | 6,5 | +120,3 | 30 |
| Sr | GH | 13,9 | 14,0 | 14,0±0,07 | 0,5 | +40 | 10 |
| | GA | 353,4 | 335,0 | 344,2±13,0 | 3,8 | +11 | 310 |
| | G2 | 518,1 | 522,0 | 520,1±2,8 | 0,5 | +9 | 478 |

* Desvio padrão

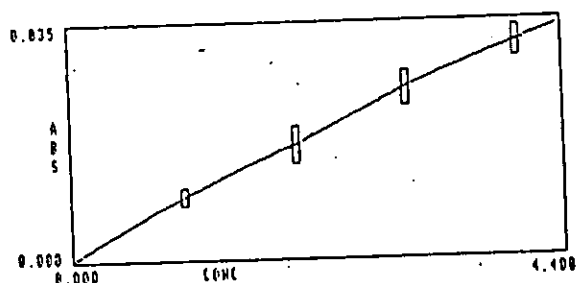
Autor : Castelo Branco



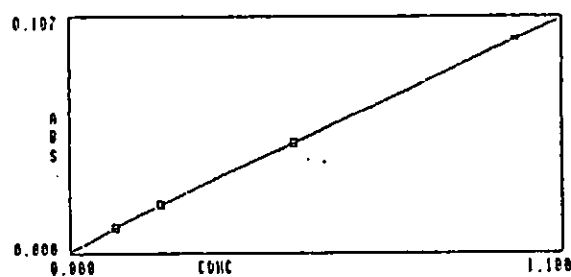
Ba



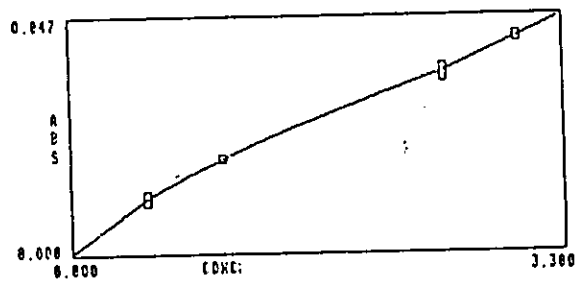
Be



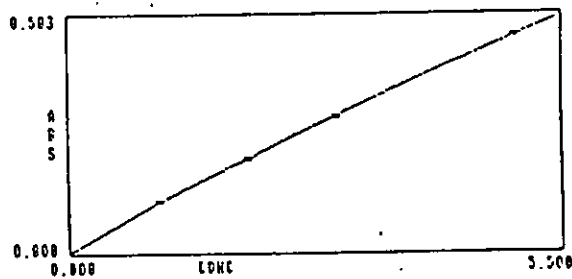
Co



Cu

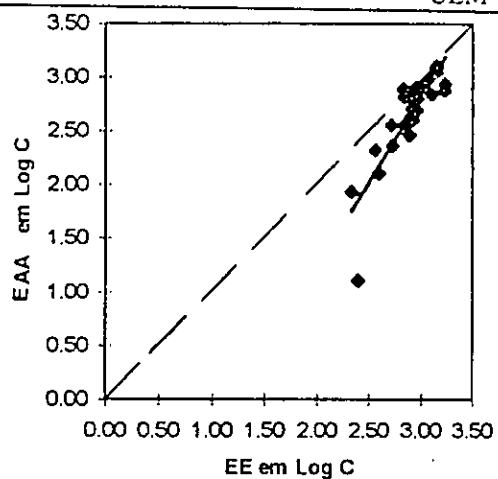


Pb

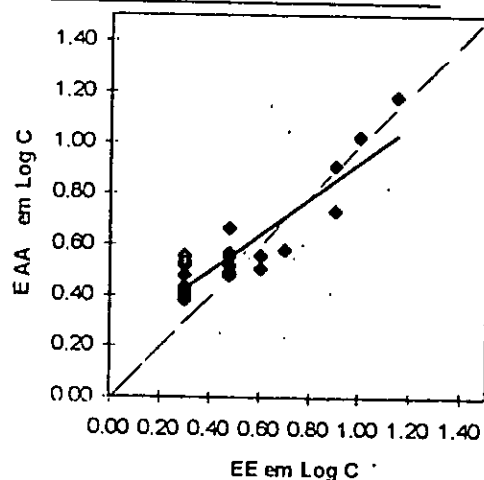


Sr

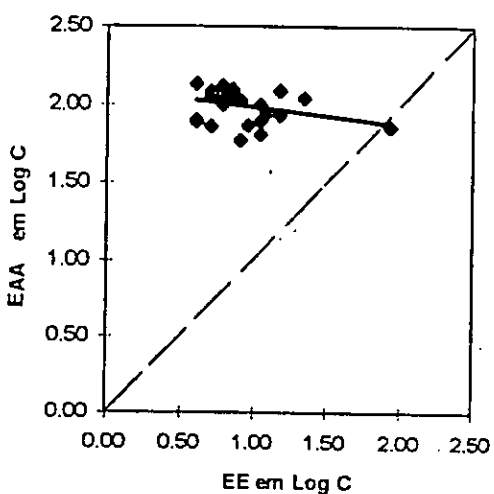
Fig. 8- Curvas de calibração



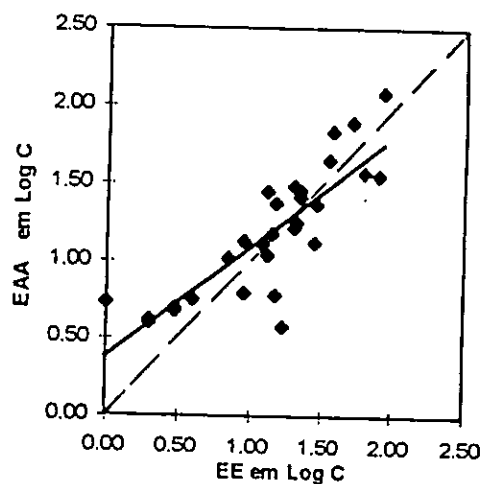
Ba



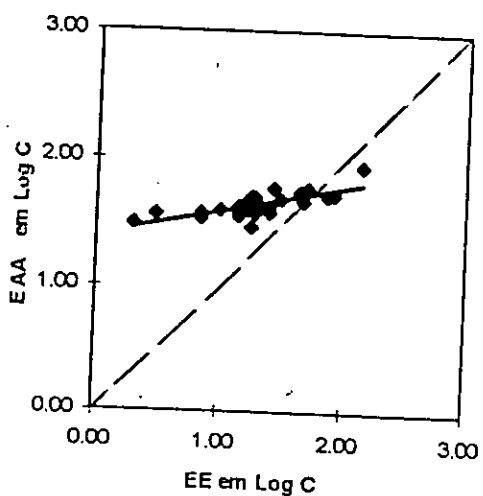
Be



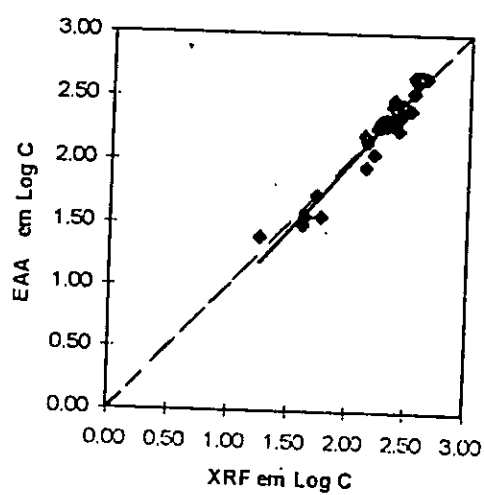
Co



Cu



Pb



Sr

Fig. 9- Diagramas comparativos das amostras

11.9. Interpretação e discussão

As curvas de calibração obtidas de Ba, Be, Cu, e Sr cobrem o intervalo de concentrações dos elementos nas amostras, com a excepção das curvas de calibração de Co e Pb, pelo facto das amostras apresentarem concentrações muito baixas. De um modo geral, as absorvâncias obtidas de Ba, Be, Co, Cu e Pb nas amostras foram baixas, e para o Sr, a maior parte das amostras apresentam absorvâncias ligeiramente elevadas.

De uma forma geral, as determinações de Ba e Sr foram realizadas acima dos limites de detecção. Para os restantes elementos, as determinações foram feitas próximo dos limites de detecção, devido aos baixos teores que esses elementos apresentam nas amostras.

A exactidão do método foi controlada por comparação dos valores obtidos e recomendados de materiais de referência; ela traduz-se, quantitativamente, pelo cálculo do erro relativo. De acordo com os dados estatísticos apresentados na tabela 7, Co e Pb apresentam erros relativos muito elevados nos granitos GH, GA e G2; Ba, Cu e Sr apresentam erros relativos baixos nos granitos GA e G2, e elevados no granito GH; Be apresenta um erro relativo baixo nos granitos GH e GA, e elevado no Granito G2.

A exactidão do método foi boa para Ba, Cu e Sr nos granitos GA e G2, e Be nos granitos GH e GA, porque os teores desses elementos são relativamente elevados nos referidos granitos, e as determinações foram feitas acima dos limites de detecção. Por outro lado, a exactidão do método não foi boa para Co e Pb nos granitos GH, GA e G2; Ba, Cu e Sr no granito GH; e Be no granito G2, devido aos teores baixos desses elementos nos referidos granitos, às interferências de fundo, ao sinal de absorção baixo e as determinações terem sido feitas próximo dos limites de detecção.

Os resultados obtidos de Ba, Be, Co, Cu, Pb e Sr nas amostras vêm representados nos anexos-IIA-F. As precisões de uma forma geral foram boas (os desvios padrão relativos médios obtidos foram, respectivamente, 20.9 % (Ba), 19.9 % (Be), 28.1 % (Co), 8.3 % (Cu), 23.8 % (Pb) e 5.1 % (Sr)).

Na figura 9 estão representados os diagramas comparativos das amostras. Nos diagramas comparativos de Ba, Be, Co, Cu e Pb, as linhas de regressão obtidas (linhas contínuas) apresentam desvios em relação às linhas de regressão "ideais" (linhas descontínuas), pois, os valores obtidos por EAA apresentam-se baixos para o Ba e elevados para os restantes elementos em relação aos obtidos por EE.

Por outro lado, no diagrama comparativo de Sr, a linha de regressão obtida (linha contínua) apresenta um desvio muito pequeno em relação a linha de regressão "ideal" (linha descontínua), os valores obtidos por EAA estão ligeiramente próximos dos obtidos por FRX.

Entretanto, de acordo com os dados estatísticos apresentados na tabela 6, os valores obtidos de a e b da recta de regressão para os elementos Ba, Be, Co, Cu e Pb diferem significativamente de 0 e 1 , respectivamente. De acordo com o teste-t de dados emparelhados, aplicado apenas para o Be, os resultados obtidos pelos dois métodos diferem significativamente ($t_{obs.(2.40)} > t_{crit.(2.05)}$, para 29 graus de liberdade). Portanto, pode-se concluir que existem diferenças significativas entre os dois conjuntos de dados dos referidos elementos. O método está sujeito a erros sistemáticos aditivos e proporcionais.

Para Be, Co, Cu e Pb esses erros podem ser devidos aos baixos teores que esses elementos apresentam nas amostras, às interferências de fundo que são mais pronunciadas a baixos do que a altos teores desses elementos, o facto das determinações terem sido feitas próximo dos limites de detecção e ao baixo sinal de absorção. Para o Ba supõe-se, que o erro seja devido a interferência de ionização devido a insuficiência de K que actua como supressor de ionização.

Por outro lado, os valores obtidos de a e b da recta de regressão para o Sr, não diferem significativamente de 0 e 1 , respectivamente. Conclui-se que não existem diferenças significativas entre os dois conjuntos de dados. Portanto, o método não está sujeito a erros sistemáticos aditivos e proporcionais. Os teores de Sr são elevados nas amostras, as determinações foram feitas acima do limite de detecção e com uma sensibilidade ligeiramente boa.

12. Conclusões e recomendações

Da análise dos resultados obtidos pode-se concluir que:

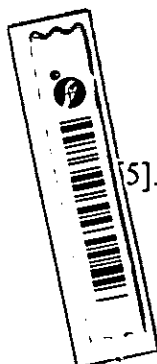
1. As sensibilidades obtidas de Ba, Co, e Pb foram baixas (55, 55 e 36.7 $\mu\text{g/g}$, respectivamente). Os elementos Be, Cu e Sr apresentaram-se com sensibilidades ligeiramente elevadas (1.7, 4.4 e 4.9 $\mu\text{g/g}$, respectivamente).
2. A exactidão do método foi controlada por comparação dos resultados obtidos e recomendados de materiais de referência. Ela traduz-se, quantitativamente, pelo cálculo do erro relativo. A exactidão do método foi boa para Ba, Cu e Sr nos granitos GA e G2 e Be nos granitos GH e GA; e não foi boa para Co e Pb nos granitos GH, GA e G2; Ba, Cu e Sr no granito GH; e Be no granito G2.
3. A precisão na determinação de elementos-traço nas amostras, em geral, foi boa (os desvios padrão relativo médios são respectivamente de :20.9 % [Ba], 19.9 % [Be], 28.1 % [Co], 8.3 % [Cu], 23.8 % [Pb] e 5.1 % [Sr]).

No que respeita a comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos nas amostras, verifica-se que, para o Sr os valores obtidos pelos dois métodos são concordantes e para os restantes elementos são discordantes.

4. De uma forma geral, a possibilidade de determinação directa de elementos-traço em rochas graníticas por espectrofotometria de absorção atómica com chama é limitada pela baixa absorção e sensibilidade do método.
5. Para a análise de elementos-traço em rochas graníticas recomenda-se o método de espectrofotometria de absorção atómica utilizando a atomização electrotermal.

13. **Bibliografia**

- [1]. Belt, C.B.Jr. (1967). Partial Analysis of Silicate Rocks by Atomic Absorption, Analytical Chemistry, Vol.39, Nº6, pp 676-678.
- [2]. Bowman, J.A. and Willis, J.B.(1967). Some Applications of the Nitrous Oxide-Acetylene Flame in Chemical Analysis by Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Chemistry, Vol.39, Nº11, pp 1210-1216.
- [3]. Cantle, J.E. (1982). Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Atomic Absorption Spectrometry. Vol.5, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, pp 15-21.
- [4]. Cioni, R., Mazzucotelli, A. and Ottonello, G.(1976). Interference Effects in the Determination of Barium in Silicates by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. Analyst, Vol.101, pp 956-960.
- [5]. Fleet, B., Liberty, K.V. and West, T.S.(1970). A Study of Some Matrix Effects in the Determination of Beryllium by Atomic Absorption Spectroscopy in the Nitrous oxide Acetylene Flame. Talanta, Vol.17, pp 203-210.
- [6]. Gonçalves, M.L.(1996). Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa. 3ª edição, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, pp 99-130.
- [7]. Govindaraju, K.(1994). Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards. Geostandards Newsletter, Vol. 18, Special Issue, July.
- [8]. Jeffery, G.H., et al.(1989). Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Fifth edition, Bath Press Ltd. England, pp 779-782.
- [9]. Kin, F.D.(1987). Contribuição para o estudo geoquímico do pegmatito de Nb-Ta de Muiane e Caracterização geoquímica de granitos da Província Tectónica de Moçambique, R.P. de Moçambique. Teses de Dissertação. Academia de Minas de Freiberg. R.D.A..



- [10]. Korkisch, J. and Sorio, A.(1976). The Determination of Beryllium in Geological and Industrial Materials By Atomic Absorption Spectrometry After Cation-Exchange Separation. Analytica Chimica Acta, Vol.82, pp 311-320.
- [11]. Korkisch, J. and Gross,H.(1974). Atomic Absorption Determination of Lead in Geological Materials.Talanta, Vol.21, pp 1025-1034.
- [12]. Loon, J.C. (1980). Analytical Atomic Absorption Spectroscopy.Academic Press, Inc.Florida.pp 48-49.
- [13]. Miller, J.C. and Miller, J.N.(1988). Statistics For Analytical Chemistry. Second edition,Ellis Horwood Limited, West Sussex, England. pp 101-120.
- [14]. Miller, J.C. and Miller, J.N.(1988). Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part I. Statistics of Repeated Measurements A Review. Analyst, Vol.113, pp 1351-1355.
- [15]. Miller, J.N.(1991). Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part 2. Calibration and Regression Methods A Review. Analyst, Vol. 116, pp 3-13.
- [16]. Ohlweiler, O.A.(1982). Química Analítica Quantitativa. Vol.1,3ªedição, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.Rio de Janeiro, pp 195-198.
- [17]. Pinta, M.,et.al.(1971).Spectrometrie d'Absortion Atomique.Applications á le Analyse Chimique. Tome I, Masson Et C^{ie},Éditeurs.Paris. pp 21-36.
- [18]. Ramakrishna, T.V., West, W.P. and Robinson, J.W. (1967). The Determination of Aluminum and Beryllium by Atomic Absorption Spectroscopy. Analytica Chimica Acta, Vol.39, pp 81-87.
- [19]. Sanzalone, R.F. and Chao T.T.(1976). Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Zinc and Lead in Geological Materials. Analytica Chimica Acta, Vol.pp 86, pp 163-168.

- [20]. Rother, E.(1986).Operation Manual, Spectra AA-10/20. Varian Austrália Ptl Ltd.

- [21]. Welz, B.(1976).Atomic Absorption Spectroscopy. 2ªedition, Verlag Chemie, Weinheim, New York. pp 26-101 .

- [22]. Willard, H.et.al.(1979).Análise Instrumental. 2ªedição, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian Lisboa, pp 324-473.

ANEXO

ANEXO-IA

Resultados das absorvâncias de Ba e Be nas amostras

| Amostra | Absorvâncias Ba | | | Absorvâncias Be | | |
|---------|-----------------|---------|---------|-----------------|---------|---------|
| | Série A | Série B | Série C | Série A | Série B | Série C |
| 1 | 0.060 | 0.043 | 0.054 | 0.008 | 0.005 | 0.007 |
| 2 | 0.074 | 0.051 | 0.065 | 0.009 | 0.007 | 0.008 |
| 3 | 0.070 | 0.053 | 0.065 | 0.007 | 0.005 | 0.006 |
| 4 | 0.094 | 0.072 | 0.086 | 0.009 | 0.005 | 0.007 |
| 5 | 0.020 | 0.015 | 0.019 | 0.010 | 0.006 | 0.009 |
| 6 | 0.102 | 0.096 | 0.106 | 0.010 | 0.008 | 0.008 |
| 7 | 0.045 | 0.037 | 0.041 | 0.009 | 0.007 | 0.009 |
| 8 | 0.073 | 0.053 | 0.059 | 0.010 | 0.007 | 0.009 |
| 9 | 0.032 | 0.024 | 0.028 | 0.011 | 0.008 | 0.010 |
| 10 | 0.068 | 0.045 | 0.055 | 0.009 | 0.006 | 0.008 |
| 11 | 0.094 | 0.073 | 0.079 | 0.012 | 0.008 | 0.009 |
| 12 | 0.114 | 0.083 | 0.096 | 0.011 | 0.008 | 0.009 |
| 13 | 0.060 | 0.043 | 0.052 | 0.008 | 0.005 | 0.007 |
| 14 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.024 | 0.020 | 0.021 |
| 15 | 0.025 | 0.019 | 0.024 | 0.006 | 0.004 | 0.006 |
| 16 | 0.103 | 0.074 | 0.092 | 0.014 | 0.010 | 0.012 |
| 17 | 0.073 | 0.066 | 0.072 | 0.009 | 0.006 | 0.008 |
| 18 | 0.066 | 0.050 | - | 0.008 | 0.005 | - |
| 19 | 0.023 | 0.016 | - | 0.008 | 0.005 | - |
| 20 | 0.045 | 0.034 | - | 0.010 | 0.007 | - |
| 21 | 0.089 | 0.073 | - | 0.009 | 0.005 | - |
| 22 | 0.102 | 0.084 | - | 0.006 | 0.002 | - |
| 23 | 0.009 | 0.007 | - | 0.016 | 0.011 | - |
| 24 | 0.038 | 0.030 | - | 0.011 | 0.008 | - |
| 25 | 0.012 | - | - | 0.018 | - | - |
| 26 | 0.069 | - | - | 0.009 | - | - |
| 27 | 0.064 | - | - | 0.009 | - | - |
| 28 | 0.045 | - | - | 0.029 | - | - |
| 29 | 0.037 | - | - | 0.010 | - | - |
| 30 | 0.070 | - | - | 0.009 | - | - |

ANEXO-IB

Resultados das absorvâncias de Co e Cu nas amostras

| Amostra | Absorvâncias Co | | | Absorvâncias Cu | | |
|---------|-----------------|---------|---------|-----------------|---------|---------|
| | Série A | Série B | Série C | Série A | Série B | Série C |
| 1 | 0.007 | 0.009 | 0.004 | 0.012 | 0.012 | 0.012 |
| 2 | 0.006 | 0.009 | 0.006 | 0.037 | 0.037 | 0.037 |
| 3 | 0.004 | 0.010 | 0.003 | 0.006 | 0.006 | 0.007 |
| 4 | 0.007 | 0.009 | 0.0002 | 0.006 | 0.006 | 0.005 |
| 5 | 0.005 | 0.008 | 0.002 | 0.034 | 0.032 | 0.031 |
| 6 | 0.008 | 0.012 | 0.004 | 0.014 | 0.015 | 0.015 |
| 7 | 0.007 | 0.011 | 0.004 | 0.007 | 0.006 | 0.008 |
| 8 | 0.007 | 0.011 | 0.003 | 0.029 | 0.031 | 0.029 |
| 9 | 0.007 | 0.010 | 0.004 | 0.104 | 0.103 | 0.102 |
| 10 | 0.008 | 0.011 | 0.005 | 0.026 | 0.025 | 0.025 |
| 11 | 0.010 | 0.012 | 0.007 | 0.012 | 0.012 | 0.013 |
| 12 | 0.011 | 0.010 | 0.007 | 0.028 | 0.028 | 0.028 |
| 13 | 0.011 | 0.007 | 0.005 | 0.015 | 0.015 | 0.014 |
| 14 | 0.008 | 0.010 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.004 |
| 15 | 0.009 | 0.007 | 0.005 | 0.007 | 0.007 | 0.006 |
| 16 | 0.013 | 0.011 | 0.010 | 0.025 | 0.025 | 0.025 |
| 17 | 0.012 | 0.011 | 0.006 | 0.077 | 0.078 | 0.078 |
| 18 | 0.010 | 0.010 | - | 0.031 | 0.029 | - |
| 19 | 0.012 | 0.011 | - | 0.070 | 0.067 | - |
| 20 | 0.009 | 0.010 | - | 0.004 | 0.005 | - |
| 21 | 0.013 | 0.011 | - | 0.014 | 0.015 | - |
| 22 | 0.013 | 0.010 | - | 0.005 | 0.006 | - |
| 23 | 0.011 | 0.011 | - | 0.004 | 0.008 | - |
| 24 | 0.012 | 0.010 | - | 0.005 | 0.005 | - |
| 25 | 0.010 | - | - | 0.005 | - | - |
| 26 | 0.010 | - | - | 0.039 | - | - |
| 27 | 0.012 | - | - | 0.017 | - | - |
| 28 | 0.012 | - | - | 0.019 | - | - |
| 29 | 0.012 | - | - | 0.046 | - | - |
| 30 | 0.011 | - | - | 0.018 | - | - |

ANEXO-IC

Resultados das absorvâncias de Pb e Sr nas amostras

| Amostra | Absorvâncias Pb | | | Absorvâncias Sr | | |
|---------|-----------------|---------|---------|-----------------|---------|---------|
| | Série A | Série B | Série C | Série A | Série B | Série C |
| 1 | 0.011 | 0.011 | 0.009 | 0.206 | 0.129 | 0.209 |
| 2 | 0.011 | 0.013 | 0.009 | 0.286 | 0.284 | 0.285 |
| 3 | 0.011 | 0.012 | 0.011 | 0.263 | 0.253 | 0.257 |
| 4 | 0.006 | 0.011 | 0.008 | 0.423 | 0.426 | 0.423 |
| 5 | 0.004 | 0.009 | 0.005 | 0.032 | 0.033 | 0.033 |
| 6 | 0.009 | 0.013 | 0.009 | 0.360 | 0.350 | 0.508 |
| 7 | 0.006 | 0.012 | 0.008 | 0.142 | 0.148 | 0.141 |
| 8 | 0.010 | 0.014 | 0.013 | 0.274 | 0.270 | 0.252 |
| 9 | 0.008 | 0.009 | 0.006 | 0.149 | 0.162 | 0.165 |
| 10 | 0.008 | 0.011 | 0.007 | 0.216 | 0.197 | 0.203 |
| 11 | 0.008 | 0.013 | 0.010 | 0.393 | 0.405 | 0.397 |
| 12 | 0.007 | 0.011 | 0.009 | 0.415 | 0.427 | 0.413 |
| 13 | 0.005 | 0.010 | 0.008 | 0.056 | 0.055 | 0.055 |
| 14 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.011 | 0.012 | 0.011 |
| 15 | 0.006 | 0.010 | 0.008 | 0.198 | 0.224 | 0.206 |
| 16 | 0.009 | 0.013 | 0.014 | 0.212 | 0.212 | 0.517 |
| 17 | 0.008 | 0.012 | 0.010 | 0.162 | 0.198 | 0.176 |
| 18 | 0.008 | 0.012 | - | 0.238 | 0.256 | - |
| 19 | 0.006 | 0.010 | - | 0.037 | 0.039 | - |
| 20 | 0.008 | 0.010 | - | 0.194 | 0.204 | - |
| 21 | 0.006 | 0.010 | - | 0.306 | 0.349 | - |
| 22 | 0.006 | 0.009 | - | 0.171 | 0.200 | - |
| 23 | 0.007 | 0.012 | - | 0.035 | 0.041 | - |
| 24 | 0.007 | 0.012 | - | 0.181 | 0.201 | - |
| 25 | 0.011 | - | - | 0.026 | - | - |
| 26 | 0.009 | - | - | 0.117 | - | - |
| 27 | 0.010 | - | - | 0.216 | - | - |
| 28 | 0.008 | - | - | 0.173 | - | - |
| 29 | 0.007 | - | - | 0.093 | - | - |
| 30 | 0.009 | - | - | 0.244 | - | - |

ANEXO-IIA

Dados referentes às determinações do Ba nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Des. padrão relativo S_p , (%) | Erro relativo E, (%) | Média EE ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|-------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1 | 663±203 | 31 | -5 | 700 |
| 2 | 798±248 | 31 | -10 | 890 |
| 3 | 789±247 | 31 | -28 | 1100 |
| 4 | 1056±390 | 28 | -19 | 1300 |
| 5 | 230±75 | 33 | -57 | 540 |
| 6 | 1292±367 | 28 | -8 | 1400 |
| 7 | 515±137 | 27 | -39 | 840 |
| 8 | 771±197 | 26 | 12 | 690 |
| 9 | 353±100 | 28 | -32 | 520 |
| 10 | 702±207 | 29 | -5 | 740 |
| 11 | 1027±239 | 23 | -21 | 1300 |
| 12 | 1224±313 | 26 | -13 | 1400 |
| 13 | 648±186 | 29 | -33 | 960 |
| 14 | 13±3 | 23 | -948 | 250 |
| 15 | 286±88 | 31 | -63 | 770 |
| 16 | 1131±332 | 29 | -19 | 1400 |
| 17 | 890±245 | 28 | -19 | 1100 |
| 18 | 622±120 | 19 | -27 | 850 |
| 19 | 211±52 | 25 | -43 | 370 |
| 20 | 425±81 | 19 | -48 | 820 |
| 21 | 877±120 | 14 | -48 | 1700 |
| 22 | 1015±146 | 14 | -22 | 1300 |
| 23 | 86±18 | 21 | -61 | 220 |
| 24 | 368±59 | 16 | -50 | 730 |
| 25 | 127±10 | 8 | -68 | 400 |
| 26 | 741±6 | 1 | -26 | 1000 |
| 27 | 686±3 | 0.4 | -47 | 1300 |
| 28 | 488±9 | 2 | -46 | 910 |
| 29 | 401±16 | 4 | -52 | 830 |
| 30 | 758±14 | 2 | -55 | 1700 |

* Desvio padrão

ANEXO-IIB

Dados referentes às determinações do Be nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Des. padrão relativo S_r , (%) | Erro relativo E(%) | Média EE ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1 | 2.7±0.5 | 19.6 | 35 | 2 |
| 2 | 3.0±0.4 | 13.3 | 50 | 2 |
| 3 | 2.4±0.4 | 16.7 | 20 | 2 |
| 4 | 2.7±0.7 | 24.4 | 35 | 2 |
| 5 | 3.2±0.8 | 23.6 | -20 | 4 |
| 6 | 3.3±0.5 | 14.7 | 10 | 3 |
| 7 | 3.3±0.5 | 15.7 | 10 | 3 |
| 8 | 3.3±0.7 | 21.2 | 10 | 3 |
| 9 | 3.6±0.6 | 16.6 | -10 | 4 |
| 10 | 3.0±0.7 | 22.0 | 0 | 3 |
| 11 | 3.7±0.6 | 16.4 | 23 | 3 |
| 12 | 3.6±0.6 | 15.2 | -10 | 4 |
| 13 | 2.6±0.7 | 0.3 | 30 | 2 |
| 14 | 10.5±1.4 | 13.0 | 5 | 10 |
| 15 | 2.4±0.6 | 22.2 | 20 | 2 |
| 16 | 4.6±0.9 | 18.9 | 53 | 3 |
| 17 | 3.0±0.7 | 21.9 | 50 | 2 |
| 18 | 2.7±0.9 | 34.7 | 35 | 2 |
| 19 | 2.5±0.8 | 31.7 | 25 | 2 |
| 20 | 3.1±0.8 | 27.4 | 3 | 3 |
| 21 | 2.7±1.1 | 41.9 | 35 | 2 |
| 22 | 1.6±1.0 | 61.9 | - | N.D. |
| 23 | 5.41±1.6 | 28.8 | -33 | 8 |
| 24 | 3.6±0.9 | 25.9 | 20 | 3 |
| 25 | 8.1±0.5 | 6.6 | 1 | 8 |
| 26 | 3.4±0.2 | 6.9 | 70 | 2 |
| 27 | 3.6±0.6 | 15.7 | 80 | 2 |
| 28 | 15.2±0.5 | 3.6 | 9 | 14 |
| 29 | 3.8±0.5 | 12.2 | -24 | 5 |
| 30 | 3.3±0.2 | 7.0 | 65 | 2 |

* Desvio padrão



ANEXO-II C

Dados referentes às determinações do Co nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Des.padrão relativo S_r , (%) | Erro relativo E_r , (%) | Média EE ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 72.6±26.3 | 36.2 | 676 | 5 |
| 2 | 78.4±19.8 | 25.3 | 613 | 11 |
| 3 | 59.2±37.8 | 63.9 | 640 | 8 |
| 4 | 64.6±37.2 | 57.5 | 587 | 11 |
| 5 | 51.1±34.6 | 67.7 | - | N.D. |
| 6 | 86.5±41.9 | 48.5 | 621 | 12 |
| 7 | 79.7±37.6 | 47.2 | 1893 | 4 |
| 8 | 78.2±44.0 | 56.3 | 1855 | 4 |
| 9 | 72.3±31.1 | 43.0 | -15 | 85 |
| 10 | 86.1±29.1 | 33.8 | 474 | 15 |
| 11 | 106.2±33.5 | 31.5 | 13.3 | 8 |
| 12 | 100.2±21.2 | 21.1 | 810 | 11 |
| 13 | 82.1±29.7 | 36.1 | - | N.D. |
| 14 | 85.9±19.8 | 23.1 | - | N.D. |
| 15 | 73.8±18.0 | 24.4 | 720 | 9 |
| 16 | 123.1±18.8 | 15.3 | 720 | 15 |
| 17 | 108.5±40.6 | 37.4 | 1450 | 7 |
| 18 | 112.8±0.9 | 0.8 | 2156 | 5 |
| 19 | 122.0±8.5 | 7.0 | 2340 | 5 |
| 20 | 100.6±9.3 | 9.3 | 1577 | 6 |
| 21 | 128.9±18.3 | 14.2 | 2048 | 6 |
| 22 | 125.7±26.1 | 20.8 | 1696 | 7 |
| 23 | 119.5±1.7 | 1.4 | - | N.D. |
| 24 | 120.1±11.6 | 9.5 | 1617 | 7 |
| 25 | 107.6±18.6 | 17.3 | 1693 | 6 |
| 26 | 110.0±24.2 | 22.0 | 400 | 22 |
| 27 | 130.9±38.2 | 29.2 | 2082 | 6 |
| 28 | 135.0±9.2 | 6.8 | 3275 | 4 |
| 29 | 127.3±24.7 | 19.4 | 2022 | 6 |
| 30 | 123.6±22.6 | 18.3 | 1960 | 6 |

* Desvio padrão

ANEXO-III

Dados referentes às determinações do Cu nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$ ($\mu\text{g/g}$) | Des. padrão relativo S_r (%) | Erro relativo E ($\mu\text{g/g}$) | Média EE ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| 1 | 10.6±0.1 | 0.5 | 51 | 7 |
| 2 | 36.5±0.4 | 1.1 | -54 | 80 |
| 3 | 5.7±0.4 | 7.3 | 43 | 4 |
| 4 | 4.8±0.6 | 12.3 | 60 | 3 |
| 5 | 31.2±1.4 | 4.5 | 56 | 20 |
| 6 | 13.2±0.7 | 5.3 | 10 | 12 |
| 7 | 6.3±1.0 | 16.0 | -30 | 9 |
| 8 | 28.5±1.0 | 3.6 | 119 | 13 |
| 9 | 122.8±4.7 | 3.8 | 45 | 85 |
| 10 | 24.0±0.7 | 2.8 | 60 | 15 |
| 11 | 11.1±0.7 | 6.3 | -15 | 13 |
| 12 | 26.7±0.3 | 1.3 | 21 | 22 |
| 13 | 13.6±0.6 | 4.5 | 51 | 9 |
| 14 | 4.0±0.7 | 16.4 | 100 | 2 |
| 15 | 6.1±0.3 | 5.0 | -59 | 15 |
| 16 | 23.8±0.2 | 0.9 | -18 | 29 |
| 17 | 79.6±0.7 | 0.8 | 56 | 51 |
| 18 | 29.1±1.1 | 3.7 | 32 | 22 |
| 19 | 69.8±2.5 | 3.6 | 89 | 37 |
| 20 | 3.8±0.7 | 18.6 | -78 | 17 |
| 21 | 13.51±0.8 | 5.8 | -52 | 28 |
| 22 | 5.0±0.6 | 11.3 | 67 | 3 |
| 23 | 5.4±3.0 | 55.0 | 440 | 1 |
| 24 | 4.2±0.1 | 1.7 | 110 | 2 |
| 25 | 4.9±1.0 | 20.0 | 63 | 3 |
| 26 | 38.2±8.2 | 21.9 | -39 | 63 |
| 27 | 15.2±0.6 | 4.2 | 9 | 14 |
| 28 | 18.2±0.6 | 3.4 | -13 | 21 |
| 29 | 45.7±0.9 | 2.0 | 31 | 35 |
| 30 | 16.8±0.7 | 4.1 | -16 | 20 |

* Desvio padrão

ANEXO-III

Dados referentes às determinações do Pb nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$ ($\mu\text{g/g}$) | Des.padrão relativo $S_r(\%)$ | Erro relativo $E(\%)$ | Média EE ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 1 | 48.8±4.6 | 9.4 | 57 | 31 |
| 2 | 52.7±10 | 18.9 | -28 | 73 |
| 3 | 55.5±3.8 | 6.8 | 26 | 44 |
| 4 | 40.3±12.6 | 31.1 | 30 | 10 |
| 5 | 29.2±13.3 | 45.7 | 62 | 18 |
| 6 | 50.2±13.8 | 27.4 | 164 | 19 |
| 7 | 40.7±15.0 | 36.8 | 171 | 15 |
| 8 | 59.7±9.8 | 16.4 | 121 | 27 |
| 9 | 37.4±7.4 | 19.9 | 97 | 19 |
| 10 | 40.9±10.8 | 26.5 | 127 | 18 |
| 11 | 50.5±13.8 | 27.3 | 180 | 18 |
| 12 | 42.8±8.9 | 20.8 | 206 | 14 |
| 13 | 35.7±11.3 | 31.6 | 155 | 14 |
| 14 | 89.3±4.7 | 5.3 | -36 | 140 |
| 15 | 37.1±7.7 | 20.7 | 1138 | 3 |
| 16 | 59.3±15.2 | 25.7 | 16.3 | 51 |
| 17 | 48.9±11.5 | 23.4 | 319 | 17 |
| 18 | 47.6±15.6 | 32.7 | 150 | 19 |
| 19 | 37.7±10.9 | 28.9 | 438 | 7 |
| 20 | 42.7±6.9 | 16.2 | 114 | 20 |
| 21 | 38.7±13.0 | 33.6 | 176 | 14 |
| 22 | 34.6±8.6 | 24.8 | 4 | 7 |
| 23 | 47.0±16.7 | 35.5 | 0 | 47 |
| 24 | 40.1±8.1 | 20.1 | 136 | 17 |
| 25 | 53.8±17.2 | 32.0 | -34 | 82 |
| 26 | 40.7±8.6 | 21.2 | 139 | 17 |
| 27 | 47.4±6.5 | 13.8 | 179 | 17 |
| 28 | 38.3±5.4 | 14.0 | 53 | 25 |
| 29 | 31.1±5.2 | 16.7 | 1455 | 2 |
| 30 | 42.6±12.5 | 29.4 | 704 | 25 |

* Desvio padrão

ANEXO- IIF

Dados referentes às determinações do Sr nas amostras

| Amostras | Média $\bar{x} \pm S^*$ ($\mu\text{g/g}$) | Des.padrão relativo $S_r(\%)$ | Erro relativo $E_r(\%)$ | Média XRF ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1 | 185.3 \pm 51.4 | 27.8 | -0.4 | 186 |
| 2 | 299.8 \pm 1.1 | 0.4 | 26 | 238 |
| 3 | 269.7 \pm 5.4 | 2.0 | 17 | 231 |
| 4 | 460.4 \pm 2.4 | 0.5 | 32 | 348 |
| 5 | 31.2 \pm 0.4 | 1.3 | -24 | 41 |
| 6 | 460.9 \pm 39.8 | 8.6 | 17 | 395 |
| 7 | 141.9 \pm 3.9 | 2.7 | -0.8 | 143 |
| 8 | 277.5 \pm 12.9 | 4.7 | 0.8 | 143 |
| 9 | 158.6 \pm 9.4 | 6.0 | 17 | 136 |
| 10 | 212.4 \pm 10.4 | 4.9 | 4 | 204 |
| 11 | 429.8 \pm 7.6 | 1.8 | 19 | 361 |
| 12 | 453.4 \pm 9.3 | 2.1 | 24 | 367 |
| 13 | 52.8 \pm 0.4 | 0.8 | -0.4 | 53 |
| 14 | 10.9 \pm 0.5 | 4.3 | - | <10 |
| 15 | 216.8 \pm 14.5 | 6.7 | -8 | 235 |
| 16 | 450.3 \pm 21.4 | 4.8 | 3 | 437 |
| 17 | 181.8 \pm 21.1 | 11.6 | 6 | 171 |
| 18 | 257.5 \pm 13.7 | 5.3 | -0.6 | 259 |
| 19 | 36.2 \pm 1.1 | 2.9 | -38 | 58 |
| 20 | 205.6 \pm 7.1 | 3.5 | 11 | 186 |
| 21 | 347.8 \pm 34.9 | 10.0 | 1 | 343 |
| 22 | 190.0 \pm 23.5 | 12.4 | 9 | 208 |
| 23 | 36.3 \pm 3.8 | 10.5 | -16 | 43 |
| 24 | 195.7 \pm 16.4 | 8.4 | -10 | 218 |
| 25 | 24.6 \pm 1.0 | 4.0 | 37 | 18 |
| 26 | 112.9 \pm 0.8 | 0.7 | -31 | 163 |
| 27 | 223.6 \pm 2.2 | 1.0 | -16 | 267 |
| 28 | 175.6 \pm 1.2 | 0.7 | -33 | 260 |
| 29 | 89.3 \pm 1.6 | 1.8 | -36 | 140 |
| 30 | 253.9 \pm 3.3 | 1.3 | -22 | 326 |

* Desvio padrão

ANEXO-III A

Resultados obtidos do Ba em ataques independentes das amostras

| Amostras | Ataques independentes | | | Valores | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo $S_r(\%)$ |
| 1 | 648 | 467 | 873 | 663 \pm 203 | 31 |
| 2 | 803 | 548 | 1044 | 798 \pm 248 | 31 |
| 3 | 748 | 566 | 1054 | 789 \pm 247 | 31 |
| 4 | 1021 | 776 | 1372 | 1056 \pm 390 | 28 |
| 5 | 220 | 160 | 309 | 230 \pm 75 | 33 |
| 6 | 1118 | 1044 | 1713 | 1292 \pm 367 | 28 |
| 7 | 483 | 397 | 665 | 515 \pm 137 | 27 |
| 8 | 789 | 565 | 958 | 771 \pm 197 | 26 |
| 9 | 341 | 259 | 458 | 353 \pm 100 | 28 |
| 10 | 726 | 484 | 896 | 702 \pm 207 | 29 |
| 11 | 1019 | 792 | 1269 | 1027 \pm 239 | 23 |
| 12 | 1256 | 897 | 1520 | 1224 \pm 313 | 26 |
| 13 | 640 | 466 | 837 | 648 \pm 186 | 29 |
| 14 | 13 | 11 | 16 | 13 \pm 3 | 23 |
| 15 | 267 | 209 | 382 | 286 \pm 88 | 31 |
| 16 | 1130 | 800 | 1464 | 1131 \pm 332 | 29 |
| 17 | 790 | 711 | 1170 | 890 \pm 245 | 28 |
| 18 | 707 | 537 | - | 622 \pm 120 | 19 |
| 19 | 248 | 174 | - | 211 \pm 52 | 25 |
| 20 | 482 | 367 | - | 425 \pm 81 | 19 |
| 21 | 962 | 792 | - | 877 \pm 120 | 14 |
| 22 | 1118 | 911 | - | 1015 \pm 146 | 14 |
| 23 | 98 | 73 | - | 86 \pm 18 | 21 |
| 24 | 410 | 326 | - | 368 \pm 59 | 16 |
| 25 | 127 | - | - | 127 \pm 10 | 8 |
| 26 | 741 | - | - | 741 \pm 6 | 1 |
| 27 | 686 | - | - | 686 \pm 3 | 0.4 |
| 28 | 488 | - | - | 488 \pm 9 | 2 |
| 29 | 401 | - | - | 401 \pm 16 | 4 |
| 30 | 758 | - | - | 758 \pm 14 | 2 |

* Desvio padrão

ANEXO-III B

Resultados obtidos do Be em ataques independentes das amostras

| Amostras | Ataques independentes | | | Valores | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $X \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo $S_r(\%)$ |
| 1 | 3.1 | 2.1 | 2.9 | 2.7 \pm 0.5 | 19.6 |
| 2 | 3.4 | 2.6 | 3.1 | 3.0 \pm 0.4 | 13.3 |
| 3 | 2.8 | 2.0 | 2.4 | 2.4 \pm 0.4 | 16.7 |
| 4 | 3.3 | 2.0 | 2.7 | 2.7 \pm 0.7 | 24.4 |
| 5 | 3.9 | 2.4 | 3.3 | 3.2 \pm 0.8 | 23.6 |
| 6 | 3.9 | 3.0 | 3.1 | 3.3 \pm 0.5 | 14.7 |
| 7 | 3.6 | 2.7 | 3.6 | 3.3 \pm 0.5 | 15.7 |
| 8 | 4.0 | 2.6 | 3.3 | 3.3 \pm 0.7 | 21.2 |
| 9 | 4.2 | 3.0 | 3.7 | 3.6 \pm 0.6 | 16.6 |
| 10 | 3.6 | 2.3 | 3.2 | 3.0 \pm 0.7 | 22.0 |
| 11 | 4.4 | 3.2 | 3.6 | 3.7 \pm 0.6 | 16.4 |
| 12 | 4.2 | 3.1 | 3.6 | 3.6 \pm 0.6 | 15.2 |
| 13 | 3.1 | 1.8 | 2.8 | 2.6 \pm 0.7 | 0.3 |
| 14 | 12.0 | 9.4 | 10.0 | 10.5 \pm 1.4 | 13.0 |
| 15 | 2.3 | 1.6 | 2.5 | 2.4 \pm 0.6 | 22.2 |
| 16 | 5.5 | 3.8 | 4.4 | 4.6 \pm 0.9 | 18.9 |
| 17 | 3.6 | 2.3 | 3.1 | 3.0 \pm 0.7 | 21.9 |
| 18 | 3.3 | 2.0 | - | 2.7 \pm 0.9 | 34.7 |
| 19 | 3.0 | 1.9 | - | 2.5 \pm 0.8 | 31.7 |
| 20 | 3.7 | 2.5 | - | 3.1 \pm 0.8 | 27.4 |
| 21 | 3.5 | 1.9 | - | 2.7 \pm 1.1 | 41.9 |
| 22 | 2.3 | 0.9 | - | 1.6 \pm 1.0 | 61.9 |
| 23 | 6.5 | 4.3 | - | 5.4 \pm 1.6 | 28.8 |
| 24 | 4.2 | 2.9 | - | 3.6 \pm 0.9 | 25.9 |
| 25 | 8.1 | - | - | 8.1 \pm 0.5 | 6.6 |
| 26 | 3.4 | - | - | 3.4 \pm 0.2 | 6.9 |
| 27 | 3.6 | - | - | 3.6 \pm 0.6 | 15.7 |
| 28 | 15.2 | - | - | 15.2 \pm 0.5 | 3.6 |
| 29 | 3.8 | - | - | 3.8 \pm 0.5 | 12.2 |
| 30 | 3.3 | - | - | 3.3 \pm 0.2 | 7.0 |

* Desvio padrão

ANEXO-IIIIC

Resultados obtidos do Co em ataques independentes das amostras

| Amostras | Séries de ataques independentes | | | Valores | |
|----------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $X \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo S_r (%) |
| 1 | 74.0 | 98.1 | 45.6 | 72.6 \pm 26.3 | 36.2 |
| 2 | 68.6 | 101.2 | 65.4 | 78.4 \pm 19.8 | 25.3 |
| 3 | 45.9 | 101.8 | 29.8 | 59.2 \pm 37.8 | 63.9 |
| 4 | 69.8 | 98.9 | 25.1 | 64.6 \pm 37.2 | 57.5 |
| 5 | 50.5 | 85.9 | 16.8 | 51.1 \pm 34.6 | 67.7 |
| 6 | 82.2 | 130.4 | 46.9 | 86.5 \pm 41.9 | 48.5 |
| 7 | 75.5 | 119.3 | 44.4 | 79.7 \pm 37.6 | 47.2 |
| 8 | 73.9 | 124.2 | 36.5 | 78.2 \pm 44.0 | 56.3 |
| 9 | 70.6 | 104.3 | 42.1 | 72.3 \pm 31.1 | 43.0 |
| 10 | 84.5 | 116.0 | 57.9 | 86.1 \pm 29.1 | 33.8 |
| 11 | 104.1 | 140.7 | 73.9 | 106.2 \pm 33.5 | 31.5 |
| 12 | 116.7 | 107.6 | 76.3 | 100.2 \pm 21.2 | 21.1 |
| 13 | 115.3 | 72.6 | 58.3 | 82.1 \pm 29.7 | 36.1 |
| 14 | 83.4 | 106.8 | 67.4 | 85.9 \pm 19.8 | 23.1 |
| 15 | 91.2 | 74.9 | 55.3 | 73.8 \pm 18.0 | 24.4 |
| 16 | 143.7 | 119.0 | 106.7 | 123.1 \pm 18.8 | 15.3 |
| 17 | 138.6 | 124.6 | 62.3 | 108.5 \pm 40.6 | 37.4 |
| 18 | 112.1 | 113.4 | - | 112.8 \pm 0.9 | 0.8 |
| 19 | 128.0 | 116.0 | - | 122.0 \pm 8.5 | 7.0 |
| 20 | 94.0 | 107.2 | - | 100.6 \pm 9.3 | 9.3 |
| 21 | 141.9 | 116.0 | - | 128.9 \pm 18.3 | 14.2 |
| 22 | 144.1 | 107.2 | - | 125.7 \pm 26.1 | 20.8 |
| 23 | 118.3 | 120.7 | - | 119.5 \pm 1.7 | 1.4 |
| 24 | 128.2 | 112.0 | - | 120.1 \pm 11.6 | 9.5 |
| 25 | 107.6 | - | - | 107.6 \pm 18.6 | 17.3 |
| 26 | 110.0 | - | - | 110.0 \pm 24.2 | 22.0 |
| 27 | 130.9 | - | - | 130.9 \pm 38.2 | 29.2 |
| 28 | 135.0 | - | - | 135.0 \pm 9.2 | 6.8 |
| 29 | 127.3 | - | - | 127.3 \pm 24.7 | 19.4 |
| 30 | 123.6 | - | - | 123.6 \pm 22.6 | 18.3 |

* Desvio padrão

ANEXO-IIIID

Resultados obtidos do Cu em ataques independentes das amostras

| Amostras | Ataques independentes | | | Valores | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $X \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo, S_r (%) |
| 1 | 10.6 | 10.7 | 10.6 | 10.6 \pm 0.1 | 0.5 |
| 2 | 36.0 | 36.7 | 36.7 | 36.5 \pm 0.4 | 1.1 |
| 3 | 5.2 | 5.8 | 6.0 | 5.7 \pm 0.4 | 7.3 |
| 4 | 5.2 | 5.0 | 4.1 | 4.8 \pm 0.6 | 12.3 |
| 5 | 32.8 | 30.5 | 30.3 | 31.2 \pm 1.4 | 4.5 |
| 6 | 12.4 | 13.7 | 13.5 | 13.2 \pm 0.7 | 5.3 |
| 7 | 5.9 | 5.5 | 7.4 | 6.3 \pm 1.0 | 16.0 |
| 8 | 28.3 | 29.6 | 27.6 | 28.5 \pm 1.0 | 3.6 |
| 9 | 127.5 | 122.7 | 118.2 | 122.8 \pm 4.7 | 3.8 |
| 10 | 24.8 | 23.6 | 23.7 | 24.0 \pm 0.7 | 2.8 |
| 11 | 10.6 | 10.8 | 11.9 | 11.1 \pm 0.7 | 6.3 |
| 12 | 26.5 | 27.1 | 26.5 | 26.7 \pm 0.3 | 1.3 |
| 13 | 14.0 | 13.9 | 12.9 | 13.6 \pm 0.6 | 4.5 |
| 14 | 3.3 | 4.6 | 4.0 | 4.0 \pm 0.7 | 16.4 |
| 15 | 6.4 | 6.2 | 5.8 | 6.1 \pm 0.3 | 5.0 |
| 16 | 24.0 | 23.7 | 23.6 | 23.8 \pm 0.2 | 0.9 |
| 17 | 79.1 | 79.7 | 8.0 | 79.6 \pm 0.7 | 0.8 |
| 18 | 29.8 | 28.3 | - | 29.1 \pm 1.1 | 3.7 |
| 19 | 71.6 | 68.0 | - | 69.8 \pm 2.5 | 3.6 |
| 20 | 3.3 | 4.3 | - | 3.8 \pm 0.7 | 18.6 |
| 21 | 12.9 | 14.0 | - | 13.5 \pm 0.8 | 5.8 |
| 22 | 4.6 | 5.4 | - | 5.0 \pm 0.6 | 11.3 |
| 23 | 3.3 | 7.5 | - | 5.4 \pm 3.0 | 55.0 |
| 24 | 4.1 | 4.2 | - | 4.2 \pm 0.1 | 1.7 |
| 25 | 4.9 | - | - | 4.9 \pm 1.0 | 20.0 |
| 26 | 38.2 | - | - | 38.2 \pm 8.2 | 21.9 |
| 27 | 15.2 | - | - | 15.2 \pm 0.6 | 4.2 |
| 28 | 18.2 | - | - | 18.2 \pm 0.6 | 3.4 |
| 29 | 45.7 | - | - | 45.7 \pm 0.9 | 2.0 |
| 30 | 16.8 | - | - | 16.8 \pm 0.7 | 4.1 |

* Desvio padrão

ANEXO-III

Resultados obtidos do Pb em ataques independentes das amostras

| Amostras | Ataques independentes | | | Valores | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo $S_r(\%)$ |
| 1 | 52.8 | 49.8 | 43.8 | 48.8 \pm 4.6 | 9.4 |
| 2 | 54.1 | 61.9 | 42.1 | 52.7 \pm 10 | 18.9 |
| 3 | 54.8 | 59.6 | 52.2 | 55.5 \pm 3.8 | 6.8 |
| 4 | 29.3 | 54.0 | 37.7 | 40.3 \pm 12.6 | 31.1 |
| 5 | 20.0 | 44.5 | 23.1 | 29.2 \pm 13.3 | 45.7 |
| 6 | 40.9 | 66.0 | 43.7 | 50.2 \pm 13.8 | 27.4 |
| 7 | 28.0 | 57.2 | 36.9 | 40.7 \pm 15.0 | 36.8 |
| 8 | 49.2 | 68.6 | 61.4 | 59.7 \pm 9.8 | 16.4 |
| 9 | 39.9 | 43.2 | 29.0 | 37.4 \pm 7.4 | 19.9 |
| 10 | 36.9 | 53.1 | 32.6 | 40.9 \pm 10.8 | 26.5 |
| 11 | 40.0 | 66.1 | 45.3 | 50.5 \pm 13.8 | 27.3 |
| 12 | 35.2 | 52.6 | 40.7 | 42.8 \pm 8.9 | 20.8 |
| 13 | 24.1 | 46.6 | 36.3 | 35.7 \pm 11.3 | 31.6 |
| 14 | 92.1 | 92.0 | 83.9 | 89.3 \pm 4.7 | 5.3 |
| 15 | 30.2 | 45.4 | 35.8 | 37.1 \pm 7.7 | 20.7 |
| 16 | 42.5 | 63.0 | 72.3 | 59.3 \pm 15.2 | 25.7 |
| 17 | 37.7 | 60.6 | 48.4 | 48.9 \pm 11.5 | 23.4 |
| 18 | 36.6 | 58.6 | - | 47.6 \pm 15.6 | 32.7 |
| 19 | 30.0 | 45.4 | - | 37.7 \pm 10.9 | 28.9 |
| 20 | 37.8 | 47.6 | - | 42.7 \pm 6.9 | 16.2 |
| 21 | 29.5 | 47.9 | - | 38.7 \pm 13.0 | 33.6 |
| 22 | 28.5 | 40.6 | - | 34.6 \pm 8.6 | 24.8 |
| 23 | 35.2 | 58.8 | - | 47.0 \pm 16.7 | 35.5 |
| 24 | 34.4 | 45.8 | - | 40.1 \pm 8.1 | 20.1 |
| 25 | 53.8 | - | - | 53.8 \pm 17.2 | 32.0 |
| 26 | 40.7 | - | - | 40.7 \pm 8.6 | 21.2 |
| 27 | 47.4 | - | - | 47.4 \pm 6.5 | 13.8 |
| 28 | 38.3 | - | - | 38.3 \pm 5.4 | 14.0 |
| 29 | 31.1 | - | - | 31.1 \pm 5.2 | 16.7 |
| 30 | 42.6 | - | - | 42.6 \pm 12.5 | 29.4 |

* Desvio padrão

ANEXO-IIIIF

Resultados obtidos do Sr em ataques independentes das amostras

| Amostras | Ataques independentes | | | Valores | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| | A ($\mu\text{g/g}$) | B ($\mu\text{g/g}$) | C ($\mu\text{g/g}$) | Média $\bar{x} \pm S^*$, ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão relativo $S_r(\%)$ |
| 1 | 213.5 | 125.9 | 216.4 | 185.3 \pm 51.4 | 27.8 |
| 2 | 301.0 | 298.9 | 299.5 | 299.8 \pm 1.1 | 0.4 |
| 3 | 275.5 | 264.7 | 269.0 | 269.7 \pm 5.4 | 2.0 |
| 4 | 458.9 | 463.1 | 459.1 | 460.4 \pm 2.4 | 0.5 |
| 5 | 30.8 | 31.2 | 31.6 | 31.2 \pm 0.4 | 1.3 |
| 6 | 503.4 | 424.6 | 454.8 | 460.9 \pm 39.8 | 8.6 |
| 7 | 140.1 | 146.4 | 139.3 | 141.9 \pm 3.9 | 2.7 |
| 8 | 287.2 | 282.6 | 262.8 | 277.5 \pm 12.9 | 4.7 |
| 9 | 147.9 | 162.1 | 165.8 | 158.6 \pm 9.4 | 6.0 |
| 10 | 223.7 | 203.3 | 210.1 | 212.4 \pm 10.4 | 4.9 |
| 11 | 423.3 | 438.1 | 428.1 | 429.8 \pm 7.6 | 1.8 |
| 12 | 449.4 | 464.1 | 446.8 | 453.4 \pm 9.3 | 2.1 |
| 13 | 53.1 | 52.3 | 53.0 | 52.8 \pm 0.4 | 0.8 |
| 14 | 10.8 | 11.5 | 10.6 | 10.9 \pm 0.5 | 4.3 |
| 15 | 204.7 | 232.9 | 212.7 | 216.8 \pm 14.5 | 6.7 |
| 16 | 438.4 | 475.0 | 437.4 | 450.3 \pm 21.4 | 4.8 |
| 17 | 162.6 | 204.3 | 178.4 | 181.8 \pm 21.1 | 11.6 |
| 18 | 247.8 | 267.2 | - | 257.5 \pm 13.7 | 5.3 |
| 19 | 35.4 | 36.9 | - | 36.2 \pm 1.1 | 2.9 |
| 20 | 200.5 | 210.6 | - | 205.6 \pm 7.1 | 3.5 |
| 21 | 323.1 | 372.4 | - | 347.8 \pm 34.9 | 10.0 |
| 22 | 173.4 | 206.6 | - | 190.0 \pm 23.5 | 12.4 |
| 23 | 33.6 | 39.0 | - | 36.3 \pm 3.8 | 10.5 |
| 24 | 184.1 | 207.3 | - | 195.7 \pm 16.4 | 8.4 |
| 25 | 24.6 | - | - | 24.6 \pm 1.0 | 4.0 |
| 26 | 112.9 | - | - | 112.9 \pm 0.8 | 0.7 |
| 27 | 223.6 | - | - | 223.6 \pm 2.2 | 1.0 |
| 28 | 175.6 | - | - | 175.6 \pm 1.2 | 0.7 |
| 29 | 89.3 | - | - | 89.3 \pm 1.6 | 1.8 |
| 30 | 253.9 | - | - | 253.9 \pm 3.3 | 1.3 |

* desvio padrão

ANEXO-IV

Equações das rectas de regressão

$$\text{Ba...}Y = 1.612X - 2.018$$

$$\text{Be...}Y = 0.713X + 0.210$$

$$\text{Co...}Y = -0.113X + 2.096$$

$$\text{Cu...}Y = 0.717X + 0.379$$

$$\text{Pb...}Y = 0.194X + 1.397$$

$$\text{Sr...}Y = 1.050X - 0.127$$

ANEXO-V

Correspondência entre as referências das amostras do autor (A) e do Museu N. de Geologia(B).

| A | B |
|----|---------|
| 1 | 893MA |
| 2 | 192R |
| 3 | 83PS |
| 4 | 903YG |
| 5 | 552RN28 |
| 6 | 849JLM |
| 7 | 551RF5 |
| 8 | 644RB2 |
| 9 | 552RF1 |
| 10 | 647RL4. |
| 11 | 865JLM |
| 12 | 991JL |
| 13 | 551RF15 |
| 14 | 783RA |
| 15 | 308JB |
| 16 | 377NM |
| 17 | 550RB36 |
| 18 | 676RB15 |
| 19 | 699RS10 |
| 20 | 893YG |
| 21 | 32RS |
| 22 | 251MA |
| 23 | 35DR |
| 24 | 854JM |
| 25 | 989YT |
| 26 | 550RL14 |
| 27 | 134YT |
| 28 | 619RF19 |
| 29 | 551RF4 |
| 30 | 63MA |

ANEXO-VI

Fórmulas usadas nos cálculos estatísticos [13,14,15]

1. Valor médio (X)

$$X = \frac{\sum x_i}{n}$$

onde, x_i é o valor de um ataque independente e n o número total de amostras.

2. Desvio padrão (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{(n-1)}}$$

onde, n é o número de ataques independentes

3. Desvio padrão relativo (S_r)

$$S_r = \frac{S}{X} \times 100$$

4. Erro relativo [E(%)]

$$E(\%) = \frac{x-y}{y} \times 100$$

onde, x -valor médio obtido

y -valor médio conhecido

5. Coeficiente de correlação (r)

$$r = \frac{\sum (x_i - x) \times (y_i - y)}{\sqrt{[\sum (x_i - x)^2] \times [\sum (y_i - y)^2]}}$$

onde, x_i - valor obtido pelo método proposto

y_i - valor conhecido

6. Equação da linha de regressão (y)

$$Y = a + bx$$

7. Inclinação da recta (b)

$$b = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

8. Intersecção da recta (a)

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

9. Erro padrão (S_p)

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y)^2}{n-2}}$$

10. Desvio padrão da intersecção (S_a)

$$S_a = S_p \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

11. Desvio padrão da inclinação (s_b)

$$S_b = \frac{S_p}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

12. Limites de confiança para (a) e (b)

$$\mu_a = a \pm t s_a$$

$$\mu_b = b \pm t s_b$$

13. Teste-t de dados emparelhados

d_i - Diferença entre os dados emparelhados

d - Diferença média

$$t = \frac{d}{\sqrt{\frac{\sum (d_i - d)^2}{N(N-1)}}}$$

14. Declive (Sensibilidade) (S)

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

onde, Δy é a variação do sinal da absorvância e,
 Δx é a variação da concentração

15. Sensibilidade recíproca (1% Abs.) (S_i)

$$S_i = \frac{0.0044}{S}$$

16. Limite de detecção (C_L)

$$C_L = \frac{3 \cdot S_e}{S}$$

onde, S_e é o desvio padrão do sinal do branco e S é a sensibilidade.

ANEXO-VII

Exemplos de cálculos

Para o elemento Ba, amostra 1

1. Valor médio (X)

$$X = \frac{\sum x_i}{n}$$

x_i é o valor de um ataque independente e n o número total de amostras

$$X = \frac{648+467+873}{3} = 662.66667$$

$$X = 663$$

2. Desvio padrão (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - X)^2}{(n-1)}}$$

$$S = \sqrt{41370.335} = 203.39699$$

$$S = 203$$

3. Desvio padrão relativo (S_r)

$$S_r = \frac{S}{X} \times 100$$

$$S_r = \frac{203.39699}{662.66667} \times 100 = 30.693711$$

$$S_r = 31\%$$

4. Erro relativo (E%)

$$E(\%) = \frac{X-Y}{Y} \times 100$$

X- valor obtido

Y- valor conhecido

$$E(\%) = \frac{663-700}{700} \times 100 = -5.2857143\%$$

$$E = 5\%$$

5. Limites de confiança para (a) e (b)

$$\mu_a = a \pm t S_a$$

$$\mu_b = b \pm t S_b$$

a- Intersecção e b- Inclinação

S_a -Desvio padrão da intersecção

S_b -Desvio padrão da inclinação

$$t_{\text{crit.}} = 2.05$$

$$\mu_a = -2.018 \pm 2.05 \times 0.493 = -2.018 \pm 1.011$$

$$\mu_b = 1.612 \pm 2.05 \times 0.168 = 1.612 \pm 0.344$$

6. Sensibilidade recíproca (1% Abs.) (S_j)

$$S_j = \frac{0.0044}{S}$$

$$S_j = \frac{0.0044}{0.00008} = 55 \mu\text{g/g}$$

7. Limite de detecção (C_L)

$$C_L = \frac{3 \times S_e}{S}$$

S_e - Desvio padrão do sinal do branco e S é a sensibilidade

$$C_L = \frac{3 \times 0.0009}{0.008} = 337.5 \mu\text{g/g} \approx 338 \mu\text{g/g}$$

ANEXO-VIII

Dados referentes às determinações de sensibilidades com base no declive das curvas de calibração

| Elemento | Absorvância A | | Concentração C, (µg/g) | | Variação de Abs. ΔA | Variação de conc. ΔC (µg/g) | Declive $\frac{\Delta A}{\Delta C} \times 10^{-2}$ |
|----------|------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------------|---|
| | A ₁ | A ₂ | C ₁ | C ₂ | | | |
| Ba | 0.109 | 0.134 | 1200 | 1500 | 0.025 | 300 | 0.008 |
| Be | 0.000 | 0.013 | 0.0 | 5 | 0.013 | 5 | 0.260 |
| Co | 0.009 | 0.017 | 100 | 200 | 0.008 | 100 | 0.008 |
| Cu | 0.011 | 0.021 | 10 | 20 | 0.01 | 10 | 0.1 |
| Pb | 0.018 | 0.036 | 100 | 250 | 0.018 | 150 | 0.012 |
| Sr | 0.105 | 0.194 | 100 | 200 | 0.089 | 100 | 0.089 |

desvios padrão do branco e sinal do branco.

| Elementos | Média sinal do branco Abs. | Desvio padrão do branco Se, Abs. |
|-----------|----------------------------------|--|
| Ba | -0.0004 | 0.0009 |
| Be | 0.0004 | 0.001 |
| Co | 0.0032 | 0.003 |
| Cu | -0.0002 | 0.0008 |
| Pb | -0.0002 | 0.002 |
| Sr | -0.0020 | 0.002 |