

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM UMA ÁREA
URANÍFERA DO MUNICÍPIO DE PEDRA - PERNAMBUCO**

KENNEDY FRANCYS RODRIGUES DAMASCENA

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.

Co-orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.

Recife, PE

Agosto, 2013

KENNEDY FRANCYS RODRIGUES DAMASCENA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM
UMA ÁREA URANÍFERA DO MUNICÍPIO DE
PEDRA - PERNAMBUCO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.

Co-orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.

Recife, PE

Agosto, 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

D155d Damascena, Kennedy Francys Rodrigues.
 Determinação de elementos terras raras em uma área
 uranífera do município de Pedra - Pernambuco. / Kennedy
 Francys Rodrigues Damascena. - Recife: O Autor, 2013.
 59 folhas, il., figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.
 Co-orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
 Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em
 Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2013.
 Inclui Referências e Anexo.

 1. Elementos terras raras. 2. Ativação neutrônica.
 3. Espectrometria gama. 4. Radionuclídeos primordiais.
 I. Amaral, Romilton dos Santos (orientador). II. Santos Júnior,
 José Araújo dos. (co-orientador). III. Título.

CDD 539.752 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2013-11

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM UMA ÁREA
URANÍFERA DO MUNICÍPIO DE PEDRA – PERNAMBUCO**

Kennedy Francys Rodrigues Damascena

APROVADA EM: 12.08.2013

ORIENTADOR: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edilson Accioly Rocha – IFPE

Prof. Dr. Rômulo Simões Sezar Menezes – DEN/UFPE

Profa. Dra. Vivianne Lúcia Bormann de Souza – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenadora(o) do PROTEN/DEN/UFPE

A Deus, que é o Princípio e Fim de todas as coisas;

Aos meus pais e irmão, pelo amor e apoio;

A minha namorada,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiríssimo lugar, por ter me concedido a graça de concluir esta valerosa etapa da minha vida. Estou certo de que Ele, não só esteve, como sempre estará ao meu lado!

Aos meus pais, Adauto Silva Damascena e Ana Maria Rodrigues da Silva Damascena, que sempre me incentivaram na busca do conhecimento e me apoiaram fortemente nos momentos nos quais me senti fraco. A vocês, o meu profundo e eterno amor, respeito e admiração.

Ao meu irmão, Indyanho Francys José Rodrigues Damascena, pelo carinho e amizade. Rogo ao Pai do Céu para que consiga todos os seus objetivos e seja plenamente feliz!

Aos demais membros da minha família, pelo carinho e por torcerem por mim. Considerando o grande número de pessoas, não irei citá-las textualmente, mas tenham certeza de que os amo muito!

A minha namorada, Andrêta Maria Cavalcanti Vieira de Melo. Muito obrigado pelo amor, apoio e, principalmente, pela paciência que teve comigo nas vésperas de provas, seminários e defesa! Que Deus Nosso Pai continue nos abençoando e que tenhamos vida longa em nossa caminhada! Estendo os agradecimentos a todos os seus familiares, pelos quais tenho um carinho enorme. Dentre as inúmeras pessoas, faço menção a Seu André, Dona Goretti e Gustavo. Que Deus os abençoe!

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral, pela acolhida no Grupo de Estudos em Radioecologia (RAE) e por todo o conhecimento transmitido na orientação deste trabalho. Registro minha admiração pelo grande pesquisador que é.

Ao meu co-orientador, o Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior, pelas inúmeras colaborações a este trabalho, pelo apoio e, acima de tudo, pela oportunidade concedida, ainda em 2010 enquanto aluno de Engenharia Ambiental, para iniciar minha caminhada no Departamento de Energia Nuclear (DEN). A gratidão é enorme e a admiração também. Espero que possamos repetir ‘a dobradinha’ em um futuro próximo. Obrigado por tudo e me desculpe por quaisquer falhas cometidas!

Aos Professores que, nas bancas dos seminários e da defesa, me ajudaram muito na construção deste trabalho. Muito obrigado pelos elogios, sugestões e críticas realizadas. Invoco as bênçãos do Pai Criador sobre todos vocês, para que, sob a luz do Cristo, continuem exercendo suas atividades de pesquisa.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de estudos concedida.

A Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear (DEN), pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Aos professores do DEN, pelo conhecimento transmitido e pelas amizades construídas.

Aos meus colegas alunos de mestrado e doutorado, pelo apoio e amizade no decorrer deste tempo: Elaíze Moraes (Obrigado por sua amizade e companheirismo!); Jairo Dias (Obrigado pelo incentivo no início da caminhada no DEN!); Nandízia Santos; Fernanda Lúcia; Laury Francis; Carlos Eduardo; Alberto; Julyanne Mélo e demais alunas lotadas no CRCN-NE; As alunas do LAMBDA (Suelen, Thaísa, Camila) e, em especial, um rapaz batalhador, competente e, acima de tudo, vencedor: Robson Honorato. Peço desculpas se esqueci de alguém, mas agradeço demais a vocês. Ninguém caminha sozinho nesta vida. A caminhada feita de maneira solitária, nos deixa muito mais fracos diante das dificuldades. Nos momentos em que me senti só, Deus colocou vocês para me ajudarem na caminhada. Obrigado por tudo!

Aos funcionários do DEN, que nas suas respectivas funções, propiciam o bom andamento das atividades do Departamento. Incluo neste tópico os responsáveis pela Limpeza e Conservação, representada pela querida “Lia”; Segurança, representado pelo sempre bem-humorado Josenildo e por Edvaldo; Área Administrativa, nas pessoas de Alene e Gláuber; Secretaria, nas pessoas de Nilvânia, Kalidja e Marília; Tecnologia da Informação, na pessoa de David; e Laboratório, na pessoa do grande Edimilson Costa e Silva. Muito obrigado pela convivência e amizade. Que Deus os abençoe muito!

A todos aqueles que torceram por mim e que, desta forma, colaboraram na elaboração deste trabalho. Continuo pedindo que rezem por mim, pois agora iniciarei uma nova jornada em minha vida. O que farei daqui para frente só quem sabe é Deus. Parafraseando a cantora Católica Romana Adriana, sou como “um barco à vela solto pelo mar! E vou pra onde o vento do Senhor levar!”. Fiquem certos de que vocês também fazem parte de mais esta conquista! Muito obrigado por tudo e que Deus, Nosso Pai, vos abençoe e dê a Paz!

“Se bem soubéssemos, valorizaríamos cada uma das pessoas que cruzam a nossa vida, pois de alguma maneira, mesmo com seus defeitos, elas nos ajudam a sermos criaturas melhores. Não somos e nem conseguimos nada sozinhos!”

(Kennedy Francys Rodrigues Damascena)

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM UMA ÁREA URANÍFERA DO MUNICÍPIO DE PEDRA – PERNAMBUCO

Autor: Kennedy Francys Rodrigues Damascena

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

RESUMO

Os Elementos Terras Raras (ETR) têm por característica principal, a similaridade das propriedades físicas e químicas de seus compostos, os quais se encontram na natureza associados à radionuclídeos terrestres. O interesse na realização de pesquisas com os ETR tem aumentado consideravelmente, motivado por fatores como a grande quantidade de suas aplicações e o seu elevado valor econômico. Neste trabalho, foram analisadas amostras de solo e rochas originadas de uma área conhecida por apresentar elevados níveis de urânio e tório, situada no município de Pedra - Pernambuco, com o objetivo de identificar a ocorrência destes elementos, bem como as suas respectivas concentrações na área de estudo. As análises foram realizadas por ativação neutrônica, onde as amostras foram irradiadas com nêutrons por um período de 8 horas a um fluxo médio de $4,5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, e posteriormente analisadas por espectrometria gama de alta resolução com detector HPGe. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Análises por Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (LAN/IPEN - SP). Os ensaios identificaram e quantificaram nove, dentre os 17 ETR existentes na natureza: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc. Dos elementos identificados, os que apresentaram maiores abundâncias na região foram o Ce, com concentrações variando de 63 a 503 mg.kg^{-1} para amostras de solo e de 19,6 a 2.243,5 mg.kg^{-1} para amostras de rochas; o Nd, com uma variação de 25,0 a 249,0 mg.kg^{-1} para solo e de 3,8 a 1.951,0 mg.kg^{-1} para rochas e o La, que variou de 30,6 a 253,0 mg.kg^{-1} para solo e de 12,1 a 517,0 mg.kg^{-1} para rocha. Os demais apresentaram concentrações variando entre o limite de detecção a 46,0 mg.kg^{-1} , para as matrizes ambientais estudadas. Os resultados obtidos na área de estudo apontam que os ETR Ce, La e Nd apresentaram concentrações médias até 12 vezes superiores as ocorrências médias na crosta terrestre e até 4,6 vezes superiores as médias registradas em estudos realizados em algumas partes do mundo, incluindo o Brasil. Recomenda-se a realização de estudos que analisem a viabilidade econômica dos ETR existentes na área, além de estudos que confirmem a ocorrência anômala dos elementos Ce, La e Nd nas rochas existentes na área.

Palavras-chave: elementos terras raras; ativação neutrônica; espectrometria gama; radionuclídeos primordiais.

RARE EARTH ELEMENTS IN AREA CONTAINING URANIUM IN PEDRA MUNICIPALITY – PERNAMBUCO

Author: Kennedy Francys Rodrigues Damascena

Adviser: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co-adviser: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

ABSTRACT

The Rare Earth Elements (REE) are characterized by the similarity physical and chemical properties of their compounds, which are found in nature associated with terrestrial radionuclides. The interest in conducting research with REE has increased considerably, driven by factors such as the large amount of their applications and their high economic value. In this work, we analyzed samples of soil and rocks originated from an area known to have high levels of uranium and thorium, in the municipality of Pedra – Pernambuco, northeastern Brazil, with the aim of identifying the occurrence of these elements as well as their respective concentrations in the area of study. Analyses were performed by neutron activation analysis, where the samples were irradiated with neutrons for a period of 8 hours at an average flow of $4.5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, and analyzed by gamma spectrometry with a high-resolution detector HPGe. These procedures were performed in the Laboratory of Neutronic Activation Analysis of the Institute of Nuclear and Energy Research at the University of São Paulo (LAN / IPEN - SP). The tests identified nine of the 17 REE existing in nature: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu and Sc. The Elements which showed higher abundances in the region were Ce, with concentration ranging 63-503 mg.kg^{-1} for soil samples and from 19.6 to 2243.5 mg.kg^{-1} for rock samples; Nd, ranging from 25.0 to 249.0 mg.kg^{-1} for soil and 3.8 to 1951.0 mg.kg^{-1} for rocks and La, which ranged from 30.6 to 253.0 mg.kg^{-1} for soil and from 12.1 to 517.0 mg.kg^{-1} for rock. The others had concentrations ranging from the detection limit to 46.0 mg.kg^{-1} , for the environmental matrices studied. The results obtained in the study area indicate that the REE Ce, La and Nd concentrations were up to 12 times higher than the average occurrences in the crust and up to 4.6 times higher than the averages reported in studies conducted in some parts of the world, including Brazil. It is recommended to conduct studies to examine the economic viability of the REE in the area, as well as studies that confirm the occurrence of anomalous elements Ce, La and Nd in rocks in the area.

Keywords: rare earth elements; neutron activation analysis; gamma spectrometry; primordial radionuclides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Os Elementos Terras Raras e sua abundância na crosta terrestre	18
Figura 2. Utilização das terras raras não separadas.	22
Figura 3. Interação de um nêutron com um núcleo alvo.	26
Figura 4. Atividade induzida de uma amostra irradiada por um fluxo de nêutrons.	29
Figura 5. Representação geográfica do município de Pedra.	33
Figura 6. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta georreferenciados.	35
Figura 7. Arranjo Experimental do detector HPGe - Canberra®.	38
Figura 8. Concentrações dos ETR para todas as matrizes ambientais estudadas.	43
Figura 9. Caixa de dados estatísticos para os ETR – Amostras de Rocha.	45
Figura 10. Análise comparativa das concentrações de ETR em amostras de rocha.	47
Figura 11. Análise comparativa de ETR entre amostras de solo e rocha	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade referente às reservas e produção mundial.	19
Tabela 2. Divisão das terras raras em grupos.	20
Tabela 3. Transições Gama utilizadas na determinação dos ETR.	31
Tabela 4. Limites de detecção para os ETR.	40
Tabela 5. Concentrações dos ETR em amostras de solo e rocha	41
Tabela 6. Estatística Descritiva das Amostras de Rocha.	44
Tabela 7. Dados referentes aos ETR presentes nas rochas analisadas.	45
Tabela 8. Resultados do Teste Shapiro-Wilks para as amostras de rocha.	46
Tabela 9. Dados referentes aos ETR presentes nas amostras de solo analisadas.	48
Tabela 10. Resultados do Teste Shapiro-Wilks para as amostras de solo.	48
Tabela 11. Comparativo entre os dados médios deste estudo com estudos mundiais.	49

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reação nuclear do tipo (n,γ)	27
Equação 2. Reação nuclear do tipo (n,γ)	27
Equação 3. Fluxo de nêutrons transmitido através da matéria	28
Equação 4. Atividade induzida em um dado elemento	29
Equação 5. Lei do Decaimento Radioativo.	30
Equação 6. Limite de detecção para o detector HPGe para a quantificação dos ETR.	32
Equação 7. Teste de Shapiro-Wilks - Cálculo da variável estatística 'W'	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETR	Elementos Terras Raras
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
Ce	Cério, elemento químico
Nd	Neodímio, elemento químico
La	Lantânio, elemento químico
Pr	Praseodímio, elemento químico
Pm	Promécio, elemento químico
Sm	Samário, elemento químico
Eu	Európio, elemento químico
Gd	Gadolínio, elemento químico
Tb	Térbio, elemento químico
Dy	Disprósio, elemento químico
Ho	Holmio, elemento químico
Er	Érbio, elemento químico
Tm	Túlio, elemento químico
Yb	Ytérbio, elemento químico
Lu	Lutécio, elemento químico
SmCo ₅	Ímã magnético de Samário Cobalto
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Ímã magnético de Neodímio Ferro Boro
eV	Eletron-volt
keV	Quilo eletron-volt
MeV	Megaeletron-volt
n, γ	Reação nuclear do tipo nêutron – gama
U ₃ O ₈	Óxido de Urânio
ThO ₂	Óxido de Tório
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LAN	Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
CRPq/IPEN	Centro do Reator Nuclear de Pesquisas do IPEN
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1.	Terras Raras.....	17
2.2.	Principais Ocorrências, Reservas Existentes e Divisão.....	19
2.3.	Os Elementos Terras Raras no meio ambiente e nos seres vivos.....	20
2.4.	Principais Aplicações das Terras Raras.....	22
2.5.	Análise por Ativação Neutrônica	25
2.6.	Seção de Choque (σ).....	28
2.7.	Fluxo de Nêutrons	28
2.8.	Atividade Induzida	29
2.9.	Espectrometria Gama	30
2.9.1.	Limite de Detecção.....	32
3.	MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1.	Caracterização da Área de Estudo.....	33
3.2.	Coleta e pré-tratamento das amostras.....	35
3.3.	Especificações Técnicas do Reator Nuclear de Pesquisa - IEA-R1	37
3.4.	Procedimentos para Análise por Ativação Neutrônica e Análise Gama	37
3.5.	Teste Estatístico de Shapiro-Wilks.....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.	Limites de Detecção (LD)	40
4.2.	Amostras de Rocha.....	44
4.3.	Amostras de Solo.....	47
5.	CONCLUSÃO.....	52
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
	REFERÊNCIAS	54
	ANEXO A – TABELA DE VALORES CRÍTICOS DE SHAPIRO-WILKS	59

1 INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras, com o passar dos anos, tem sido tratados como um assunto estratégico e até de “soberania nacional” pelos governos de alguns países. A explicação para isso é que estes elementos possuem uma multiplicidade de utilizações em várias áreas, com destaque para a indústria petrolífera, cujos catalisadores utilizados no refino do petróleo contêm alguns destes elementos; e para a indústria de alta tecnologia, onde eles são considerados insumos essenciais na produção de equipamentos como TV’s de alta definição, *smartphones*, *tablets*, computadores e muitos outros produtos.

Atualmente, a demanda mundial por estes elementos é de aproximadamente 150.000 toneladas por ano, com projeção futura de crescimento. Cerca de 97,5% da produção mundial dos Elementos Terras Raras está concentrada na China, o que a coloca numa posição dominante no mercado, com a condição de interferir diretamente nos preços dos elementos no mercado internacional, conforme registrado em 2010, quando alguns desses elementos sofreram aumentos significativos nos preços após a restrição das exportações por parte da China. Buscando diminuir esta dependência, vários países, dentre eles o Brasil, tem investido na realização de pesquisas que analisem e descubram novas áreas com potencial para exploração dos Elementos Terras Raras.

No Brasil, a partir do ano de 2010, o Governo Federal – por meio dos Ministérios de Minas e Energia (MME) e da Ciência e Tecnologia e Inovação (MCTI) – vem desenvolvendo estudos que servirão como base na elaboração de uma política para produção e exploração destes elementos no país. Alguns desses estudos indicam que as ocorrências destes elementos no país estão associadas a minerais radioativos (PINTO, 2010), como no caso da monazita, cuja constituição é de um ortofosfato de terras raras, que apresenta um teor de tório (Th) entre 0,1 e 30% e de até 1,5% de urânio (U) (ABRÃO, 1994).

Esta associação dos Elementos Terras Raras a minerais radioativos foi um dos aspectos que motivaram, não só a realização deste estudo como a escolha da área a ser analisada. O município de Pedra – Agreste Semiárido do estado de Pernambuco – é conhecido pela ocorrência de uma anomalia radioativa considerável de U e Th em rochas cálcio silicáticas anfíbolíticas e graníticas, respectivamente (SANTOS JÚNIOR, 2005; SANTOS JÚNIOR et al., 2006; SANTOS JÚNIOR, 2009). Outro aspecto que motivou a realização deste estudo foi a ausência de publicações específicas que determinem a existência desses elementos na área e indiquem as suas respectivas concentrações, possibilitando assim, que

estudos possam ser realizados com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica e econômica da extração dos elementos no futuro, o que implicaria em um desenvolvimento econômico para a região.

São inúmeras as técnicas capazes de determinar a presença e a concentração de Elementos Terras Raras no meio ambiente. No caso específico deste estudo, que se utilizou de amostras ambientais, foi realizada a técnica de Análise por Ativação Neutrônica seguida da técnica de Espectrometria Gama de Alta Resolução, para as determinações de ETR. Esta sequência metodológica foi escolhida por se tratarem de técnicas não destrutivas, com alta sensibilidade e capazes de identificar, ao mesmo tempo, uma grande quantidade de elementos que estejam presentes na amostra (LIMA, 2003).

Considerando o momento atual vivido no país, onde a busca por novas áreas que contenham os Elementos Terras Raras vem aumentando consideravelmente, acredita-se que este estudo, realizado com o objetivo de qualificar e quantificar estes elementos em amostras de solo e rochas coletadas no município de Pedra/PE, traz ao conhecimento público a existência de uma área, até então desconsiderada sob a ótica da extração mineral e que pode vir a apresentar um potencial produtivo, resultando em grande desenvolvimento econômico para a região.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Terras Raras

Terras raras são os elementos compreendidos entre o Lantânio e o Lutécio (com respectivos números atômicos entre 57 e 71). O Ítrio e o Escândio são frequentemente designados como terras raras, pelas suas propriedades químicas análogas e associação, sob o ponto de vista mineralógico, aos elementos lantanídeos (LÁPIDO LOUREIRO, 1994).

A descoberta das terras raras ocorreu no fim do século XVIII, quando foi encontrado um novo e incomum minério, dando-se início a sua difícil separação. A partir deste minério, isolou-se um novo óxido chamado gadolinita. Decorridos alguns anos, obteve-se outro óxido que foi denominado de óxido de cério (cerita). O tratamento da gadolinita possibilitou o isolamento dos elementos Itérbio (Yb), Lutécio (Lu), Ítrio (Y), Gadolínio (Gd), Túlio (Tm) e Disprósio (Dy). A análise do mineral cerita, por sua vez, resultou nos seguintes elementos: Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Cério (Ce), Lantânio (La), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd). Já o promécio (Pm), foi descoberto através da fissão do ^{235}U , no ano de 1945 (SILVA, 2010).

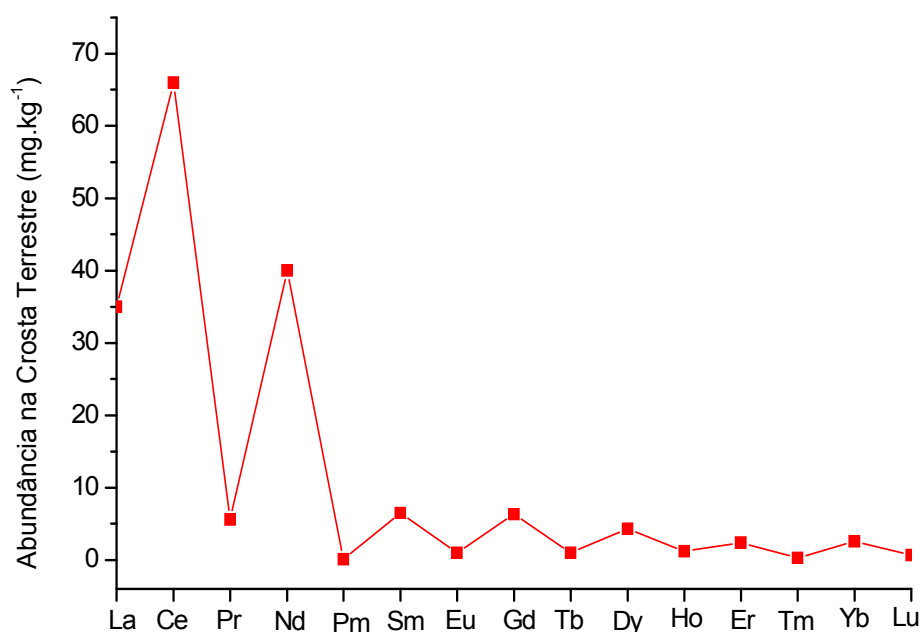
Este grupo de elementos foi chamado de terras raras, por dois motivos: a aparência terrosa de seus óxidos e pela ideia inicial de que os ETR eram raros de serem encontrados no meio ambiente. Atualmente, sabe-se que tais elementos como um todo são mais numerosos que muitos outros elementos melhor conhecidos e de uso corrente (MACIEL; CRUZ, 1973). Por esta razão, se diz que o termo ‘terras raras’ não é considerado uma designação correta para classificar tais elementos (LÁPIDO LOUREIRO, 1994).

A abundância dos ETR na litosfera é relativamente alta (da ordem de 8.10^{-5} g/g de crosta), o que reforça o conceito de que não é tão raro quanto parece. Na atualidade, novas jazidas de minerais contendo terras raras têm sido encontradas. Dos ETR, o elemento túlio que, junto ao promécio, é um dos menos abundantes, é tão comum como o bismuto e mais comum que o Arsênio (As), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Selênio (Se), elementos estes, que não são considerados raros. (ABRÃO, 1994).

Na Figura 1 é descrita com maiores detalhes a abundância de cada um dos ETR na crosta terrestre. Observa-se que os maiores, em termos de abundância, são o Ce, Nd e La (66, 40 e 35 mg.kg^{-1} , respectivamente). Os demais elementos são menos abundantes, apresentando os seguintes valores em mg.kg^{-1} : Pr (5,6), Pm (0,1), Sm (6,5), Eu (1), Gd (6,3), Tb (1), Dy (4,3), Ho (1,2), Er (2,4), Tm (0,3), Yb (2,6) e Lu (0,7). Ao comparar os dados da Figura 1

com relatos existentes na literatura (MONTES, 2009; MARIA, 2001), pode se verificar que os ETR leves (desde o La até o Sm), em grande parte, apresentam maior abundância do que os ETR pesados (do Gd ao Lu). Os ETR Promécio (Pm) e Gadolínio (Gd) constituem-se em exceções à regra. O Pm, apesar de ser um ETR leve, apresenta a menor abundância, enquanto que o Gd, mesmo sendo um ETR pesado, possui abundância relevante, quando comparado aos demais ETR pesados.

Figura 1 - Os Elementos Terras Raras e sua abundância na crosta terrestre



Fonte: ABRÃO (1994); OLIVEIRA (2012).

Os Elementos Terras Raras são altamente eletropositivos. Seus estados de oxidação ocorrem mais facilmente no estado +3, característico tanto para soluções com solventes variados quanto para compostos sólidos (ALCALA, 1991). Alguns deles possuem estados iônicos diferentes do usual, podendo apresentar estados de oxidação bivalentes e tetravalentes, em função do potencial de oxidação do sistema (SILVA, 2010).

Quando se fala em determinação da estabilidade e da estrutura dos compostos de terras raras, os fatores eletrostáticos e os seus arranjos espaciais são mais importantes que as interações entre os orbitais do ligante e do metal. Dos ETR, uma pequena quantidade forma íons bivalentes, sendo considerados exemplos o samário (Sm), o itérbio (Yb) e o európio (Eu) (MONTES, 2009).

Particularmente o Eu, cuja ocorrência natural é algo raro, aparece algumas vezes, em quantidades consideráveis nos minerais de chumbo (Pb) e, sobretudo, de estrôncio (Sr) sob a

forma de Eu^{2+} . Por possuir um raio iônico com valores compreendidos entre 1,17 e 1,35Å, pode substituí-los nos minerais (LAPIDO LOUREIRO, 1994).

2.2. Principais ocorrências, reservas existentes e divisão.

Os ETR, normalmente, são encontrados nos minerais pertencentes aos grupos da bastnesita $(\text{Ce, La})\text{CO}_3\text{F}$, monazita $(\text{Ce, La})\text{PO}_4$ e xenotímio (YPO_4) . Em países como o Brasil, Índia, Austrália, Sri Lanka, Tailândia e África do Sul, os ETR são fortemente extraídos a partir da monazita e de areias que apresentam em sua composição minerais pesados como a zirconita, a ilmenita e o rutilo (DNPM, 2011).

Quanto às reservas existentes no contexto mundial (Tabela 1), as principais em operação encontram-se na China (Baotou) e nos Estados Unidos da América (Mountain Pass), onde é extraída a bastnesita (DNPM, 2011). O Brasil, comparado aos principais produtores mundiais de ETR, sempre foi considerado um País com um potencial produtivo modesto. Fato que pode mudar completamente, caso venha a se confirmar o que foi sugerido por estudos conduzidos pelo Serviço Geológico Americano (*US Geological Survey*), em outubro de 2010, que identificou, no País, a possível presença de reservas maiores até que as da China, o que possibilitaria ao Brasil integrar a lista dos países com grandes possibilidades produtivas dos ETR. Um destes exemplos é a jazida localizada no domo do Catalão/GO, que seria capaz de produzir 5,8 milhões de toneladas de ETR (STECCA, 2012).

Tabela 1. Quantidade referente às reservas e produção mundial.

Discriminação	Reservas (10^3 t)	Produção (t)		
		2009	2010*	%
Países	2010*			
Brasil	31	303	249	0,2
China	55.000	129.000	130.000	97,5
Índia	3.100	2.700	2.700	2,0
Austrália	1.600	-	-	-
Estados Unidos	13.000	-	-	-
Comunidades dos Estados Independentes (Rússia)	19.000	nd	nd	Nd
Malásia	30	350	350	0,3
Outros países	22.000	nd	nd	Nd
TOTAL	113.761	132.35	133.3	100

Fonte: DNPM (2011).

Legenda: *Dados Preliminares / nd - Não disponível ou desconsiderado

Atualmente, o Brasil ainda possui como característica principal, a exploração mineral da monazita, encontrada nas areias monazíticas de Guarapari/ES, responsáveis pela sua produção em larga escala no País (QUEIROZ et al, 2001).

As principais ocorrências relacionadas à existência de ETR no Brasil ocorrem nas seguintes localidades: Morro do Ferro, no planalto de Poços de Caldas (MG); Área Zero, no complexo carbonatítico de Araxá (MG) e o Córrego do Garimpo, no domo de Catalão (GO). Nestes depósitos, as reservas de tais elementos apresentam teores da ordem de 3,9% de óxidos de ETR no Morro do Ferro, 6,3% na Área Zero e 10% no Córrego do Garimpo (LÁPIDO LOUREIRO, 1994).

Os Elementos Terras Raras normalmente são divididos em grupos. Esta divisão tem como principal critério a solubilidade dos sulfatos duplos de Na e K com as terras raras, criando os seguintes grupos: Grupo do Cério (insolúvel), Grupo do Tértio (intermediário) e o Grupo do Ítrio (solúvel), conforme consta na Tabela 2 (FREITAS, 2008).

Tabela 2. Divisão das terras raras em grupos.		
Grupo do Cério (Insolúveis)	Grupo do Tértio (Pouco Solúveis)	Grupo do Ítrio (Solúveis)
La	Eu	Dy
Ce	Gd	Ho
Pr	Tb	Y
Nd		Er
Sm		Tm
		Yb
		Lu

Fonte: FREITAS (2008).

2.3. Os Elementos Terras Raras no meio ambiente e nos seres vivos

Os ETR possuem uma distribuição relativamente considerável na natureza, sendo encontrados na crosta terrestre em abundância, quando comparados a outros elementos que não são considerados raros, conforme descrito anteriormente.

Os primeiros estudos envolvendo o comportamento biogeoquímico dos ETR na natureza foram realizados por Robinson, Bastron e Murata, em 1958, onde se retratou o transporte e acúmulo dos ETR em tecidos vegetais. Após esta pesquisa, outras foram realizadas por Dunn, em 1983, e Market et al., em 1989. Ambos procuraram investigar o comportamento biogeoquímico dos ETR no ambiente natural e as suas concentrações (LIMA E CUNHA et al., 2009).

Normalmente, espécies de plantas que se desenvolvem em solos originados de rochas vulcânicas, apresentam maiores teores de ETR quando comparados a solos de origem granítica. Isso ocorre pela predominância de materiais argilosos e sílticos nos solos de origem vulcânica, explicando assim, a semelhança entre o padrão de distribuição dos ETR no solo e nas plantas, as quais teriam maior capacidade de troca iônica com as argilas lateríticas, o que não ocorre nos solos oriundos das rochas graníticas, onde os minerais acessórios, como o zircão, retêm os ETR (HORBE E PEIXOTO, 2006).

O comportamento biogeoquímico dos elementos terras raras foi analisado na espécie vegetal *Ampelozizyphus amazonicus* na Amazônia, verificando-se que a referida espécie apresentou valores significativamente maiores dos ETR nos solos de origem vulcânica, quando comparados aos valores obtidos nos solos de origem granítica (LIMA E CUNHA et al., 2009).

Quanto à ingestão e acumulação, os ETR têm a sua absorção por meio da mucosa gastrointestinal em quantidades muito pequenas. O seu acúmulo no homem ocorre no fígado e nos ossos, entretanto a exposição ocupacional tende a elevar as suas concentrações em órgãos específicos, como nos pulmões de operários de fundição de minérios, ao se comparar com o grupo controle estudado (MARIA, 2001). À medida que o número atômico cresce, a quantidade depositada nos ossos aumenta, enquanto que, no fígado, ocorre o inverso (GONÇALEZ, 1987).

Em linhas gerais, o grau de toxicidade de grande parte dos ETR é admitido como sendo baixo. A maioria deles pode diminuir a capacidade de coagulação do sangue, como é o caso do neodímio e do praseodímio. Em outros ETR, como o samário, o európio e o promécio, os efeitos toxicológicos no corpo humano são considerados pouco conhecidos ou até mesmo desconhecidos. O lantânio e o neodímio, por sua vez, apresentam níveis altos de toxicidade, sendo o primeiro relacionado com o meio intravenoso e o segundo relacionado com o meio intracerebral, sendo recomendado um maior cuidado no manuseio dos mesmos (GONÇALEZ, 1987).

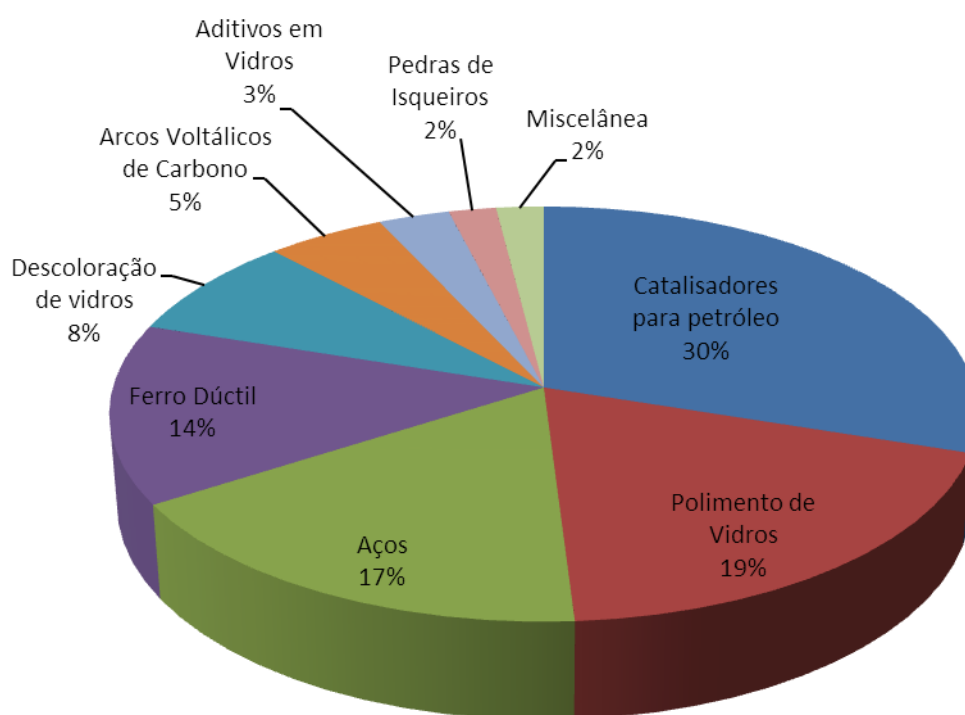
2.4. Principais aplicações das Terras Raras

As terras raras podem ser aplicadas das mais variadas formas. Elas possuem grande importância na pesquisa, pois podem ser utilizadas em várias áreas tais como: na metalurgia, com a produção de ligas metálicas de maior resistência; nas ciências nucleares, no controle de reatores nucleares; na medicina, como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear; na biologia, em sondas espectrométricas no estudo de biomoléculas; na física, através da supercondutividade e produção de superímãs (ABRÃO, 1994).

A sua utilização em escala industrial iniciou-se com a fabricação de camisas de lâmpões a gás e, com o passar dos anos, as suas propriedades passaram a ser mais conhecidas, o que fez os seus compostos serem utilizados com maior frequência, como nas baterias recarregáveis, na produção das pedras de isqueiro e na metalurgia (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Até o ano de 1972, a maioria das terras raras era utilizada em grupos, sem que houvesse a sua separação. Só aproximadamente 1% destas, era utilizada como elementos individuais (FREITAS, 2008). Na Figura 2, consta a utilização das terras raras não separadas.

Figura 2 - Utilização das terras raras não separadas.



Fonte: FREITAS (2008) - adaptado.

Das utilizações expressas na Figura 2, algumas merecem destaque: a utilização na fabricação do aço, reduzindo o teor de enxofre e modificando a morfologia do particulado de sulfeto, buscando aumentar a sua resistência; a adição nos vidros, criando cores que variam do amarelo ao violeta, modificando as propriedades de absorção de luz e aumentando o índice de refração para fibras óticas e lentes; a adição na fabricação das ligas de ferro, melhorando a morfologia da partícula de carbono, tornando-o mais dúctil.

Quando se fala em quantidade, os ETR têm as suas maiores aplicações nas indústrias de vidro, com a adição do cério – normalmente utilizado nos materiais destinados ao seu polimento, bem como na sua descoloração. Na coloração dos vidros são utilizadas algumas misturas que possibilitam obter variadas cores, como por exemplo: a mistura Neodímio/Selênio (Nd/Se) ou Érbio (Er) para coloração rósea, a mistura Cério/Titânio (Ce/Ti) para se obter a coloração amarela, Praseodímio (Pr) que gera a cor verde e o Neodímio (Nd), onde se obtém a cor azul-violeta (VICENTINI; ZINNER; CARVALHO, 1980).

Os ETR estão sendo aplicados, de forma crescente no mercado, individualizadas e com um grau de pureza muito alto. Este tipo de aplicação se dá nas indústrias de alta tecnologia, como por exemplo: supercondutores e ligas metálicas especiais, magnetos permanentes, cerâmicas avançadas, componentes eletrônicos (MONTES, 2009). Entretanto, a indústria que trabalha com as terras raras possui um problema relevante, que é o elevado custo do processo para atingir um alto grau de pureza, fator relevante na composição de alguns tipos de produtos. Para a indústria, existem três graus de pureza das terras raras: o da mistura, encontrado normalmente nos minérios; o dos concentrados, cuja produção ocorre mediante reações simples de precipitação, contendo geralmente de 60 a 90% do elemento que se deseja obter; e o dos óxidos de terras raras puros, que variam entre 98 e 99,999% (BARBOSA et al., 2008).

Até o fim dos anos 80, as terras raras eram fortemente aplicadas nos catalisadores, de maneira geral, sob a forma de óxidos. Esses, por sua vez, estão sendo cada vez mais estudados como co-catalisadores na indústria, pelo fato do material catalítico ter a sua atividade, seletividade e estabilidade térmica, melhoradas quando a ele são adicionados os óxidos de terras raras. Por exemplo, as terras raras são utilizadas para o tratamento de rejeitos líquidos, emissões gasosas e, de modo principal, no tratamento das emissões atmosféricas (WISNIEWSKI; BELKOUCH; MONCEAUX, 2000).

A fabricação de ímãs permanentes é um dos ramos aonde as terras raras vêm sendo empregadas. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, dos quais, o último é o que apresenta o maior campo magnético específico que se conhece. A

utilização destes ímãs se dá em relógios, motores de aviões, tubos de micro-ondas, transporte e memória de computadores, geradores eólicos, microfones, sensores de funcionamento de mísseis teleguiados, equipamentos de raios X e em imagens de ressonância magnética (VICENTINI; ZINNER; CARVALHO, 1980).

A fabricação de lasers é outro ramo onde estes elementos são aplicados. Para que se obtenha uma alta potência, os materiais que venham a ser utilizados como lasers devem ter linhas de transmissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de energia. Estas características são encontradas naturalmente nos ETR (PINTO, 2010).

Os elementos terras raras têm sido estudados de forma crescente, nos sistemas biológicos, principalmente na investigação das propriedades e funções dos sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias ativas no âmbito biológico. A principal utilização das terras raras é em sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, como por exemplo, em traçadores biológicos, visando acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais. Além disso, são utilizadas como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos, por imagem de ressonância magnética nuclear (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Uma utilização bastante específica do cério é na fabricação de lentes oftálmicas para uso solar, já que o elemento absorve fortemente na região do ultravioleta. Para a fabricação de óculos escuros, utiliza-se uma mistura do tipo Európio/Cério (Eu/Ce). As terras raras também são utilizadas na fabricação de vidros com alta qualidade óptica, com a adição de óxido de lantânio de alta pureza; e são incorporadas em vidro para telas de TV, buscando bloquear a luz amarela incômoda do ambiente. Neste último caso, é utilizado óxido de neodímio, cuja propriedade é absorver luz perto de 580 nm – pico de sensibilidade do olho humano (ABRÃO, 1994).

Aplicam-se também terras raras em tubos de televisores coloridos, onde são utilizadas para produzir as três cores primárias: vermelha, com a emissão em 611 nm; azul, em 450 nm e verde, cuja emissão ocorre em 550 nm (MARTINS; ISOLANI, 2005).

2.5. Análise por Ativação Neutrônica

Conforme citado anteriormente, os ETR são caracterizados pelo comportamento químico semelhante e por serem considerados difíceis de serem separados (LÁPIDO LOUREIRO, 1994). Tais fatores dificultam bastante a determinação destes elementos. De acordo com Oliveira (2012), as técnicas instrumentais mais utilizadas para determinar os ETR são a Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio, Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP/AES), Espectrometria de fluorescência de raios X, Espectrometria de massa com diluição isotópica, Espectrometria de emissão atômica (óptica) com fonte de plasma induzido (ICP-MS/OES) e Análise por Ativação Neutrônica.

Dentre estas técnicas, a escolhida para a realização deste estudo foi a ativação neutrônica, por apresentar alta sensibilidade e ser largamente empregada na análise de amostras ambientais (LIMA, 2003).

Em 1936, a Ativação Neutrônica foi utilizada pela primeira vez pelos pesquisadores C. Hevesy e H. Levi. Eles descobriram que algumas amostras que continham ETR tornavam-se altamente radioativas quando eram expostas a uma fonte de nêutrons de $^{226}\text{Ra}/^9\text{Be}$. Desta forma, eles atestaram o potencial da utilização de reações nucleares seguidas pela medição da radioatividade induzida, com o objetivo de analisar, tanto qualitativa como quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra (AGUIAR, 2001).

Com a utilização crescente dos reatores nucleares, a partir da década de 40, e com a eletrônica nuclear sendo aprimorada para a utilização de computadores, a Análise por Ativação Neutrônica (NAA) foi sendo aprimorada, tornando-se uma técnica muito sensível e, por esta razão, muito utilizada para determinar elementos traços numa grande quantidade de materiais (BEZERRA, 2011).

A análise por Ativação Neutrônica está baseada em reações que ocorrem com núcleos atômicos. No caso, os nêutrons funcionam como as partículas ativadoras, interagindo com os núcleos dos isótopos presentes em uma amostra, formando assim, isótopos radioativos mediante reações nucleares de captura radioativa. Já que cada isótopo oriundo do processo de ativação tem características de emissão próprias (meia-vida e energia da emissão eletromagnética, também chamada de radiação gama), torna-se possível a determinação quantitativa da concentração através da comparação com padrões (YUYAMA et al., 1997).

Alguns fatores devem apresentar uma ordem de grandeza suficiente para que a NAA seja viável. São os seguintes: a probabilidade de ocorrência da reação nuclear; a abundância

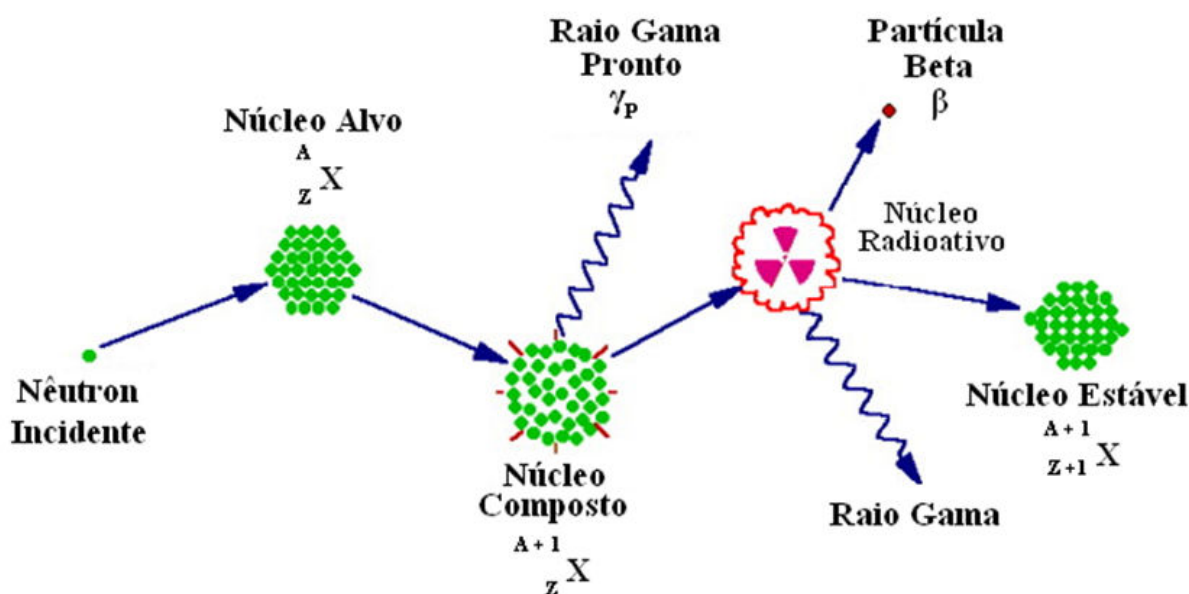
isotópica do chamado núcleo alvo e a meia-vida do radioisótopo formado no processo (KELLER, 1981).

Devido às suas características, o método (NAA) é bastante utilizado na análise de alimentos e de amostras ambientais (LIMA, 2003). É capaz de caracterizar mais de 40 elementos em uma única amostra, não sendo necessária a análise de um branco ou controle. Além disso, não existe possibilidade de contaminação da amostra, uma vez que o método analítico é não destrutivo (BEZERRA, 2011).

A NAA necessita de pequenas quantidades de amostras (no máximo 500 mg), sendo muito seletiva, tornando possível que um elemento seja identificado, mesmo estando presente junto a outros que emitam sinais semelhantes ao objeto de análise. Sua especificidade também é muito alta, permitindo realizar uma correlação específica entre o sinal obtido e o elemento identificado (YAMASHITA, 2006; SANTOS, 2009).

O método consiste no bombardeamento de um dado material estável com um fluxo de nêutrons térmicos, gerando um núcleo produto instável, emissor de raios gama, e possua tempo de meia-vida suficiente para permitir a análise gama posterior. A partir disso, com a utilização da Espectrometria de Raios Gama, a radioatividade induzida pode ser medida, possibilitando que as concentrações dos elementos contidos na amostra sejam quantificados (IAEA, 1990; FÁVARO et al., 2000; SOARES, 2005). Na Figura 3 é possível visualizar como se processa a Ativação Neutrônica.

Figura 3 - Interação de um nêutron com um núcleo alvo.



A reação de maior interesse na Ativação Neutrônica é do tipo nêutron/gama (n,γ), onde o núcleo excitado, pela emissão de um ou mais raios gama, passa a um estado de menor energia. O alto fluxo neutrônico utilizado na irradiação das amostras é originado da reação de fissão em cadeia que é provocada por sucessivas fissões nucleares, responsáveis por manter o reator em pleno funcionamento (ALCALA, 1991).

Em um reator, as energias dos nêutrons normalmente têm a sua origem da fissão do ^{235}U , apresentando uma energia cinética com valores entre 1 e 15 MeV, sendo que, a sua energia cinética média é da ordem de 2 MeV (SOARES, 2005).

Após a seleção da reação nuclear mais adequada, deve-se escolher a fonte de nêutrons que seja mais apropriada. Existem três fontes de nêutrons disponíveis: os reatores nucleares (alto fluxo neutrônico); aceleradores de partículas também chamados de geradores de nêutrons (fluxo intermediário de nêutrons) e fontes radioativas (fluxo neutrônico baixo) (SANTOS, 2007).

A reação nuclear do tipo (n,γ), que ocorre com os nêutrons térmicos, é a que possui uma maior utilização na análise por Ativação Neutrônica (FRAZÃO, 2008), podendo ser representada na Equação 1:



A reação nuclear supracitada, também pode ser expressa de outra maneira, conforme descrito na Equação 2:



Na qual:

${}^A\text{X}$ = Isótopo do elemento X com um número de massa A;

n = Nêutron utilizado no bombardeamento do núcleo alvo;

γ = Partícula emitida após a reação nuclear (raio gama pronto);

${}^{A+1}\text{X}$ = Nuclídeo produzido (em geral, radioativo).

2.6. Seção de Choque (σ)

Para que um elemento seja identificado através de Técnicas Nucleares, a reação mais utilizada é aquela envolvendo nêutrons térmicos. Os elementos apresentam diferentes seções de choque para este tipo de nêutrons, ou seja, a probabilidade de ocorrer à reação de ativação com nêutron é diferente para isótopos do mesmo elemento (BEZERRA, 2011).

Para a reação de captura de nêutrons (n,γ), a seção de choque – cuja dimensão é dada pelo Barn (aproximadamente 10^{-24}cm^2) – diminui com a energia do nêutron incidente. A explicação para este fato considera que, à medida que a velocidade dos nêutrons aumenta, o tempo que eles permanecem no campo de ação das forças nucleares diminui, fazendo com que a probabilidade de captura também seja reduzida. Tal fenômeno segue a proporção $1/v$, onde v é a velocidade do nêutron (SOARES, 2005; CARDOSO, 2011).

2.7. Fluxo de Nêutrons

O fluxo de nêutrons transmitido através da matéria é definido pela Equação 3 (ANDRADE, 2008):

$$\phi(x) = \phi_0 \times e^{-N \cdot \sigma_T \cdot v \cdot x} \quad (3)$$

Na qual:

$\phi(x)$ = fluxo de nêutrons que, após atravessar o material com uma espessura “ x ”, não sofreu interação;

ϕ_0 = fluxo de nêutrons incidente no material, em $\text{n/cm}^2.\text{s}$;

N = densidade atômica do material, em cm^{-3} ;

$N \cdot \sigma_T \cdot v$ = seção de choque total, que expressa a probabilidade do nêutron, com uma velocidade “ v ” sofrer qualquer tipo de interação por unidade do caminho percorrido em um dado material.

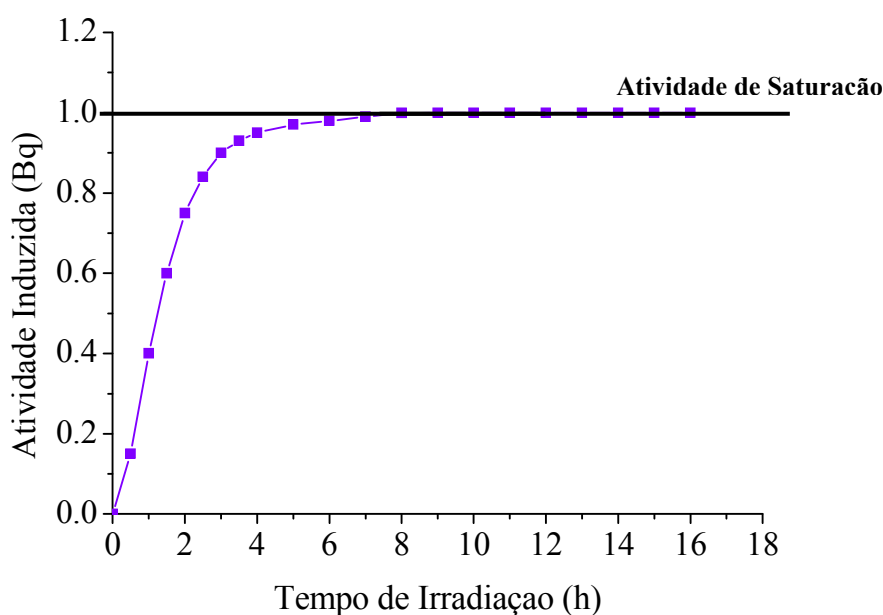
2.8. Atividade Induzida

A Análise por Ativação Neutrônica, conforme citação anterior, tem como base as reações ocorridas com núcleos atômicos de um dado material, inicialmente estável, que após ser irradiado por um fluxo de nêutrons, passa a apresentar radioatividade.

De acordo com Zangirolami (2009), a atividade induzida no processo de ativação neutrônica, corresponde ao resultado entre a diferença dos processos formadores do nuclídeo radioativo e do decaimento do elemento formado em outro não radioativo.

Iniciada a irradiação, a atividade aumenta com o tempo de forma não linear, tendendo a um valor chamado atividade de saturação, dependendo da meia-vida do radionuclídeo formado, isto porque, a taxa de formação no início é maior do que a taxa de desintegração do nuclídeo formado. A tendência é que ambas as taxas se igualem com o passar do tempo, resultando em uma estabilização da atividade induzida, conforme exemplificado na Figura 4.

Figura 4 - Representação da atividade induzida de uma amostra irradiada por um fluxo de nêutrons.



Fonte: ZANGIROLAMI (2009), adaptado.

A atividade induzida em um dado elemento, após certo tempo de irradiação (AGUIAR, 2001) é calculada utilizando a Equação 4:

$$A = \frac{z \times \phi \times \sigma \times N_{av} \times m \times f \times \left[1 - e^{(-0,693T_i/T_{1/2})} \right]}{M} \quad (4)$$

Na qual:

A = Atividade induzida em taxas de contagem;

z = Coeficiente de detecção;

ϕ = Fluxo de nêutrons;

σ = Seção de Choque microscópica;

N_{av} = Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

m = Massa do elemento irradiado;

f = Abundância isotópica do nuclídeo alvo;

T_i = Tempo de irradiação;

$T_{1/2}$ = Tempo de meia vida física do radionuclídeo formado;

M = Massa atômica do elemento.

A atividade induzida da amostra deve ser corrigida levando em consideração o intervalo de tempo entre a irradiação e o início da contagem. Esta correção se dá conforme a Lei do Decaimento Radioativo, expressa pela Equação 5 (SANTOS, 2007).

$$A = A_0 \times e^{-\lambda T_e} \quad (5)$$

Na qual:

A = Atividade final do elemento analisado;

A_0 = Atividade inicial do elemento analisado;

λ = Constante de Decaimento;

T_e = Tempo decorrido entre o início e o fim da contagem da irradiação.

2.9. Espectrometria Gama

A espectrometria gama é largamente utilizada na determinação de radionuclídeos nos mais diversos tipos de amostras, sendo que, sua maior utilização é feita em amostras ambientais, biológicas e geológicas, nas quais a radioatividade normalmente apresenta níveis baixos. A técnica consiste na medição da energia correspondente a cada fóton de raio gama

emitido, originado do decaimento dos radionuclídeos presentes na amostra analisada (CASTRO, 2008).

O fóton emitido pela amostra interage com o detector, produzindo pulsos. Cada pulso é amplificado, analisado e distribuído conforme a altura, resultando em um gráfico que expressa às contagens por unidade de energia dos fótons incidentes. À medida que as contagens vão sendo processadas, o espectro da amostra vai sendo constituído e os picos formados. Sendo assim, cada fotopico pode ser identificado por sua energia, tornando possível a identificação e quantificação dos radionuclídeos (SILVA, 2004).

Considerando que cada fóton de raio gama possui uma energia discreta, característica para cada isótopo, desta maneira torna-se possível identificar, pela energia emitida, cada um dos elementos presentes na amostra, sendo que alguns deles podem ser determinados por mais de um pico de energia (CASTRO, 2008). Algumas destas energias gama utilizadas para análise dos ETR constam na Tabela 3.

Tabela 3. Transições Gama utilizadas na determinação dos ETR.

Elemento	E_{γ} (keV)	$T_{1/2}$
¹⁴⁰ La	487	40,20 h
	816	
	1.596	
¹⁴¹ Ce	145	32,50 d
¹⁴⁷ Nd	91	10,98 d
	531	
¹⁵³ Sm	70	46,75 h
	103	
¹⁵² Eu	1408	12,40 a
	299	
¹⁶⁰ Tb	879	72,10 d
	966	
	63	
¹⁶⁹ Yb	177	30,70 d
	198	
	113	
¹⁷⁷ Lu	208	6,71 d
	414	
	889	
⁴⁶ Sc	1.121	84,00 d

Fonte: ERDTMANN; SOYKA (1979); DINIZ; MARQUES; FIGUEIREDO (2005).

Para a aquisição dos dados, na Técnica da Espectrometria Gama, são utilizados detectores específicos de radiação, como é o caso dos inorgânicos sólidos e dos semicondutores, que permitem a obtenção de informações conclusivas acerca dos níveis de

radiação presentes na amostra. Os principais detectores utilizados são os de germânio hiperpuro (HPGe, do inglês “*High Purity Germanium*”) e os de iodeto de sódio ativado com tálio – NaI(Tl). O detector do tipo HPGe, quando comparado ao NaI(Tl), é o mais indicado para a realização de pesquisas que envolvam espectrometria gama dos radionuclídeos em amostras ambientais que, na maioria dos casos, apresentem concentrações baixas (SANTOS JÚNIOR et al., 2009).

Os detectores HPGe possuem as seguintes vantagens: grande quantidade de informações obtidas em uma única análise, é considerada uma técnica radioanalítica prática, não destrutiva e com boa precisão, sendo a rapidez dos seus resultados diretamente dependente das concentrações dos radionuclídeos a serem analisados. Além disso, os detectores do tipo HPGe possuem uma alta resolução em energia, o que resulta em medidas com maior exatidão. Uma limitação do equipamento é a necessidade de resfriamento, com a utilização de nitrogênio líquido. Apesar disso, é largamente utilizado em análises por espectrometria gama (AMARAL, 1994; SANTOS JÚNIOR, 2009).

2.9.1. Limite de Detecção

Na Espectrometria Gama, o limite de detecção (LD) – também chamado limite mínimo de detecção – é definido como sendo a capacidade de detecção de um fóton mesmo que existam interferentes, como por exemplo, a radiação de fundo (‘background’), o efeito Compton e ruídos do sistema de medidas. O LD depende de alguns fatores como: o tipo do detector utilizado na análise, a amostra analisada, a energia da radiação, a radiação de fundo, a geometria de contagem e o tempo de contagem (SCHEIBEL, 2006).

O cálculo do limite de detecção para o detector HPGe utiliza a Equação 6 (IAEA, 1989), onde foi possível obter os valores dos LD para cada uma das energias gama, com as quais se quantificam os ETR.

$$LD = 4,66 \times \sigma \quad (6)$$

Onde:

σ – Desvio padrão associado ao fotopico de interesse;

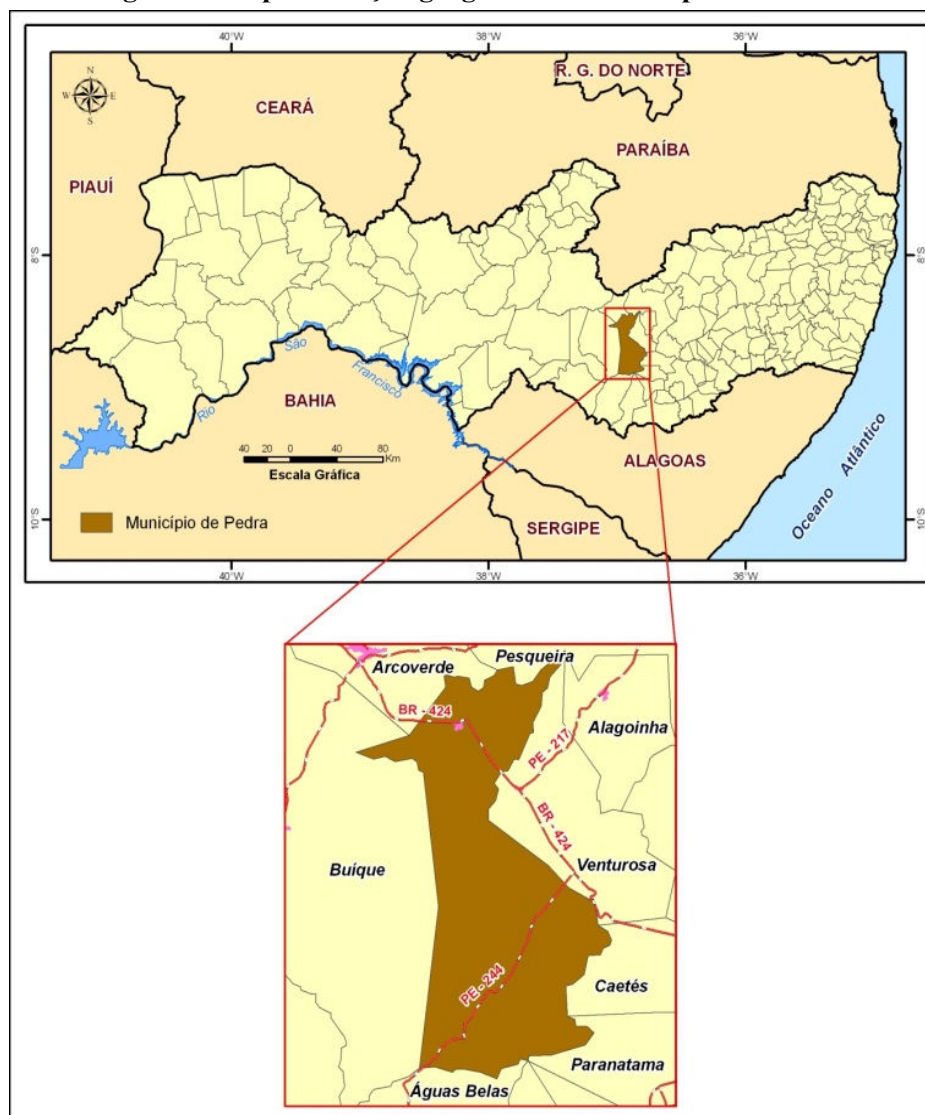
4,66 – Fator correspondente a um nível de confiança maior que 95%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização da Área de Estudo

A área de estudo está inserida na Mesorregião do Agreste e na Microrregião Vale do Ipanema no Estado de Pernambuco, especificamente no município de Pedra. Este município limita-se territorialmente ao norte com Arcoverde, ao sul com Águas Belas, ao leste com Paranatama, Caetés e Venturosa e ao oeste com Buíque. Sua localização geográfica ocorre aproximadamente na latitude $08^{\circ}29.817' S$ e na longitude $36^{\circ}56.450' W$ (*datum* WGS84). O município, em relação ao nível do mar, possui uma altitude de 593 m e está distante do Recife 259 km. Além disso, possui uma área territorial de 848,9 km², conforme consta na Figura 5.

Figura 5 - Representação geográfica do município de Pedra.



Fonte: BEZERRA (2011).

A população residente total é estimada em 20.950 habitantes, dos quais 12.008 (ou 57,32%) residem na área urbana. Sua densidade demográfica é de 24,7 hab/km² (IBGE, 2010).

Do ponto de vista geológico, o município está inserido na Província Borborema, sendo constituído pelos litotipos dos complexos Cabrobó e Belém do São Francisco da Suíte Intrusiva Leucocrática Peraluminosa, dos Granitóides Indiscriminados e da Suíte Calcicalalina. São predominantes na região os seguintes tipos de solo: os Luvisolos e os Planossolos, além dos Neossolos Regolíticos, sendo este último, o tipo de solo existente na área de estudo (PRODEEM, 2005; ARAÚJO FILHO et al., 2000; EMBRAPA, 2009).

Quanto aos recursos hídricos, o município está inserido nos domínios da bacia hidrográfica do Rio Ipanema, que tem por afluentes principais os Rios Ipanema e Cordeiro, juntamente com os seguintes riachos: Mororó, Periperi do Mel, Salgado, Lagoa, da Luíza, da Veneza, Riachão, do Saco, Seco, da Volta Grande, São José, do Angico, Ipueiras, do Tamanduá e do Defunto. Os principais corpos de acumulação são os Açudes Arcoverde (16.800.000 m³) e Mororó (2.929.682 m³), além das Lagoas Grande, do Jacu, do Anzol, Bicheiro e do Algodão. O Regime de escoamento de todos os cursos d'água do município é intermitente e o padrão de drenagem é o dendrítico (PRODEEM, 2005).

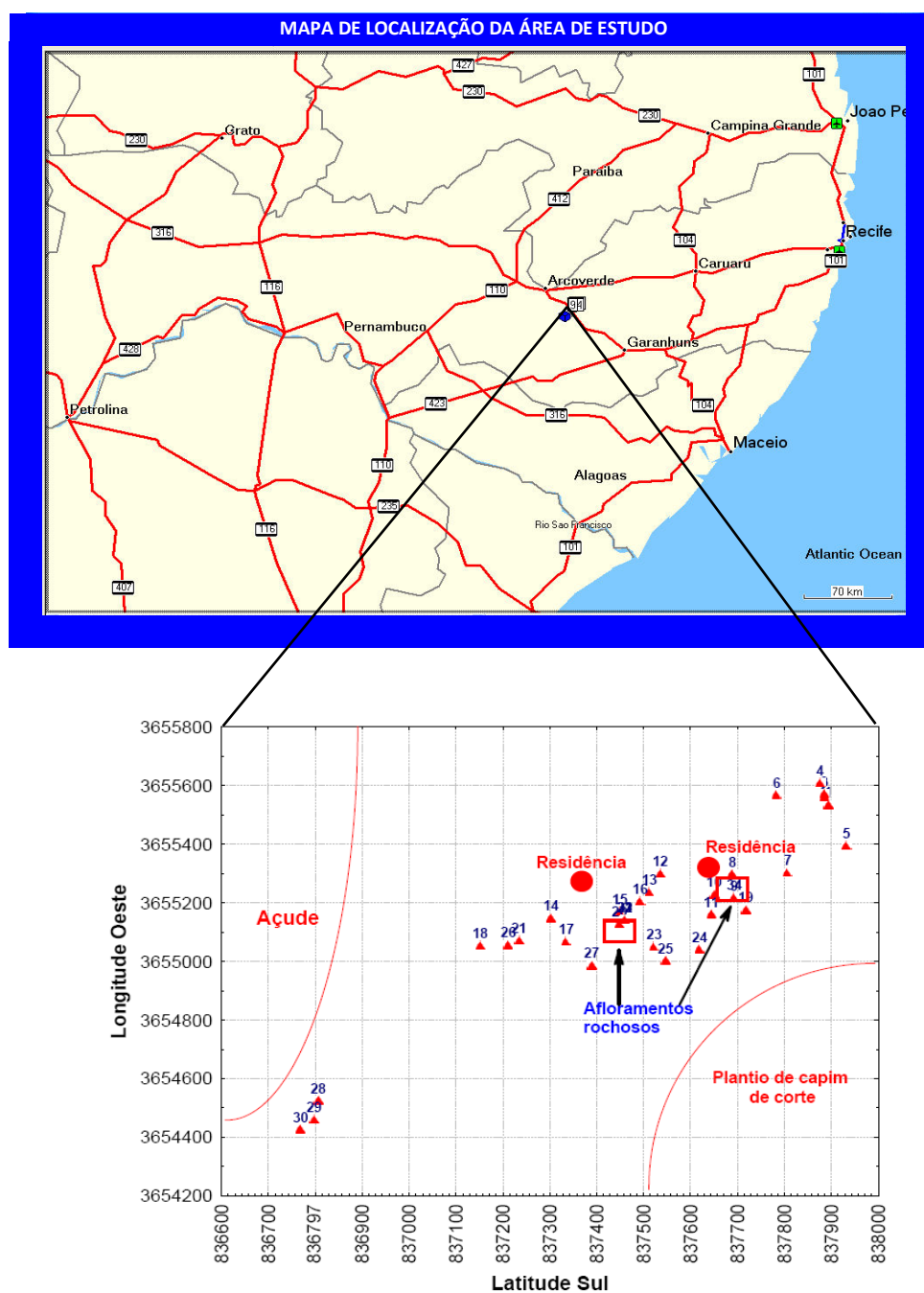
O clima é do tipo semiárido megatérmico, apresentando uma temperatura média anual variando entre 17 e 20°C (mínima) e entre 24 e 31°C (máxima). Por sua vez, apresenta uma vegetação que pode ser enquadrada numa caatinga hipoxerófila, normalmente composta por árvores baixas e arbustos com espinhos, onde se destacam espécies como o umbuzeiro (*Spondias tuberosa*, L), xique-xique (*Pilosocereus gounellei*), coroa de frade (*Melocactus bahiensis*), jurema (*Mimosa hostilis*), macambira (*Bromelia Laciniosa*), mandacarú (*Cereus jamacaru* DC.), sacatinga (*Crotonargiro phylloides* Muell. Arg.), alecrim do campo (*Baccharis dracunculifolia*), caroá (*Neoglaziovia variegata* Mez.) e quipá (*Tacinga palmadora*) (COLAÇO, 2006; GALVÃO, 2007; BEZERRA, 2011).

Quanto às atividades econômicas do município de Pedra, 65,3% são representadas pela agropecuária, com destaque para a pecuária leiteira – principal fonte de receitas do município – cuja produção mensal é de aproximadamente 2.160.000 litros de leite (SANTOS JÚNIOR, 2009). Este dado referente à produção leiteira da região corresponde até o ano de 2012, quando uma forte e prolongada estiagem atingiu a região, dizimando o rebanho existente e reduzindo drasticamente a produção leiteira, em níveis ainda não conhecidos.

3.2. Coleta e pré-tratamento das amostras

O procedimento de coleta foi realizado em uma área de aproximadamente 2 km² (Figura 6), abrangendo afloramentos graníticos e cálcio-silicáticos anfíbolíticos. Foram coletadas 115 amostras de solo oriundas de 23 diferentes pontos e 55 amostras de rochas, coletadas de 11 afloramentos.

Figura 6 – Mapa contendo a localização da área de estudo e dos pontos de coleta georreferenciados.



Fonte: Mapping Software: MapSource® - Garmin®.

Cada ponto de coleta foi demarcado em 5 m x 5 m, e subdividido em quadrantes, onde para cada ponto foram coletadas 5 amostras. Antes das coletas, os pontos foram previamente limpos extraíndo-se em torno de 5,0 kg de cada ponto, a uma profundidade entre 30 a 50 cm, correspondente ao horizonte C.

Na coleta das amostras de rochas, foram priorizados os afloramentos graníticos e cálcio-silicáticos anfibolíticos existentes ao longo da área. Dos 11 afloramentos de rochas, seis corresponderam a afloramentos graníticos e cinco de cálcio-silicáticos anfibolíticos. Coletaram-se cerca de 10 kg de cada afloramento, desprezando-se as superfícies intemperizadas.

O procedimento de coleta das amostras, também considerou a topografia do local. No entanto, em alguns locais a realização da amostragem não foi possível, devido a algumas limitações, como por exemplo, a existência de açudes, residências, currais e plantios fechados de palma forrageira e capim de corte.

Após a coleta, as amostras de solo sofreram um pré-tratamento que obedeceu às seguintes etapas: secagem em estufa a 60°C; destorroamento; tamisação; homogeneização; quarteamento e redução da granulometria para peneiras de 63 μm . As amostras rochosas foram trituradas e pulverizadas para que estivessem na mesma granulometria das amostras de solo (63 μm). Todas estas ações foram realizadas em parceria com o Laboratório de Tecnologia Mineral, pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Após tratadas, aproximadamente 1,5 g de cada amostra foi acondicionada em recipiente de polietileno, onde foram posteriormente, encaminhadas ao Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) localizado no Centro do Reator Nuclear de Pesquisas (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), no estado de São Paulo, onde foram realizadas as ativações com nêutrons e posterior análise mediante espectrometria gama. Essa massa foi suficiente para a análise de cada amostra em triplicata, uma vez que, a massa necessária para a ativação neutrônica não excede 100 mg.

3.3. Especificações Técnicas do Reator Nuclear de Pesquisa - IEA-R1

O reator utilizado nas ativações das amostras foi o modelo IEA-R1, pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP. O reator encontra-se imerso em uma piscina que contém 273 m³ de água desmineralizada e que apresenta as seguintes medidas: 9 m x 3,05 m x 10,65 m, considerando profundidade, largura e comprimento, respectivamente. Esse reator é do tipo moderado e refrigerado a água leve, utilizando berílio e grafite como moderadores, e com uma potência máxima de 5 MW térmicos (IPEN, 2006).

Localizado a 6,9 metros da superfície da piscina, o núcleo do reator possui a forma de um paralelepípedo composto por aproximadamente 25 elementos refletor, 20 elementos combustíveis padrões, 4 elementos combustíveis de controle, sete posições para irradiação de amostras e tampões verticalmente encaixados em uma placa matriz de alumínio, que é sustentada por uma treliça conectada a uma plataforma móvel, permitindo assim, o seu deslocamento ao longo da piscina (IPEN, 2006).

3.4. Procedimentos para Análise por Ativação Neutrônica e Análise Gama

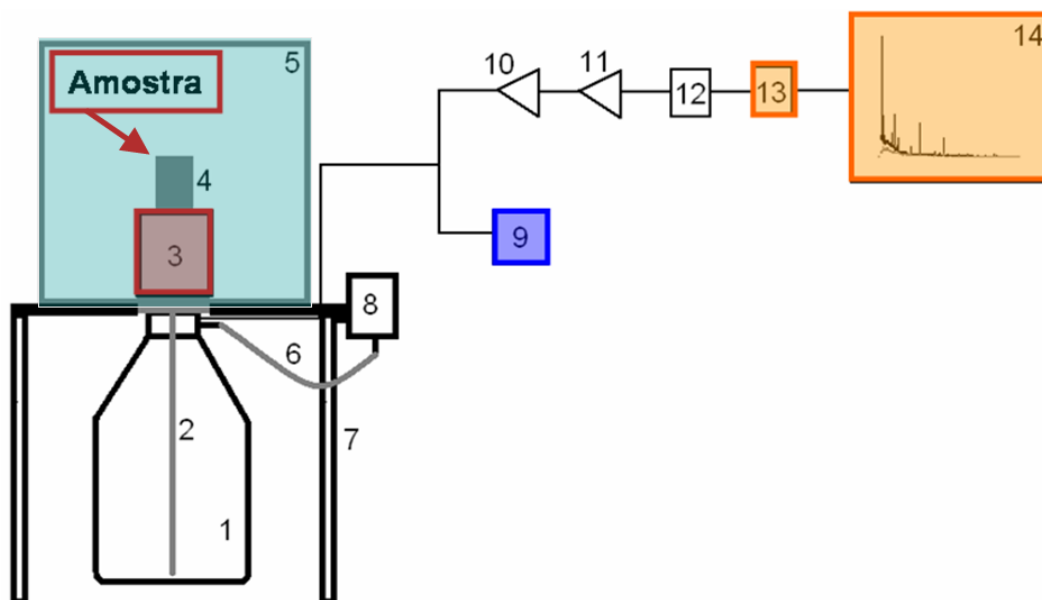
Aproximadamente 100 mg de cada amostra foram irradiados por um período de 8 horas no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, a um fluxo neutrônico médio de $4,5 \times 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹ juntamente com os seguintes materiais de referência: o granito GS-N (ANRT) e o basalto BE-N (IWG-GIT).

Após a irradiação, as amostras foram medidas em um sistema de espectrometria gama de alta resolução. Estas medidas foram realizadas em dois momentos, sendo a primeira contagem realizada sete dias após a irradiação e a segunda contagem, 15 dias após a irradiação. Isto se fez necessário para que as atividades das amostras, bem como dos materiais de referência, pudessem decair, diminuindo a ocorrência de interferências e garantindo uma qualificação e quantificação mais eficiente dos ETR.

Após ativadas, obedecendo os tempos especificados anteriormente, as amostras foram medidas utilizando o arranjo experimental similar ao apresentado na Figura 7, composto por um detector HPGe, marca Canberra®, modelo GX2020 com resolução de 2,0 keV para a energia 1.332 do ⁶⁰Co, ligado a um analisador multicanal (MCA) de 8.196 canais. O tratamento e manipulação dos espectros, bem como a análise dos dados foram realizados

através do software Genie-2000[®] da Canberra[®]. Com o objetivo de se corrigir o tempo morto, as medidas foram realizadas a uma geometria de 12 cm da face do detector.

Figura 7 - Arranjo Experimental do detector HPGe - Canberra[®].



Legenda: (1-Recipiente para N₂(l); 2-Haste de Cu para resfriamento do HPGe; 3-Detector HPGe; 4 - Amostra em recipiente de polietileno; 5-Blindagem de Pb; 6-Mangueira para transferência de N₂(l); 7-Suporte da blindagem de Pb; 8-Alimentador de N₂(l); 9-Alta voltagem do pré-amplificador; 10-Pré-amplificador; 11-Amplificador; 12-ADC; 13-MCA; 14-Sistema computacional).

Fonte: (SANTOS JÚNIOR, 2009).

3.5. Teste Estatístico de Shapiro-Wilks

O objetivo deste método é investigar se uma amostra aleatória provém de uma distribuição normal. Tem como resultado o valor favorecido pela estatística W, cujo valor pode variar entre 0 e 1, e a probabilidade (p-valor), que descreve a hipótese da normalidade de uma dada distribuição também variando entre 0 e 1. Uma das vantagens desse teste é a sua utilização para pequenos conjuntos de dados, na qual ocorra a existência de valores extremos (SCUDINO, 2008).

De acordo com a Equação 7 (SCUDINO, 2008), a variável W é calculada da seguinte forma:

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

Na qual:

X_i = são os valores ordenados de amostras (x_1 é o menor);

a_i = constantes tabuladas com níveis de significância para W .

Para a realização do Teste de Shapiro-Wilks, existem duas hipóteses:

H_0 = A amostra provém de uma população normal;

H_1 = A amostra não provém de uma população normal.

Admitidas às hipóteses, é calculada a variável W , comparando o valor obtido com o valor existente em uma Tabela de Valores Críticos (conforme anexo A). No caso de $W_{\text{calculado}} < W_{\alpha}$, deve-se rejeitar H_0 ao nível de significância α . Caso contrário, ($W_{\text{calculado}} > W_{\alpha}$) a hipótese H_0 deve ser considerada válida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostram que, dentre os 17 ETR existentes, nove foram identificados na área de estudo, a saber: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc. As concentrações desses elementos, em mg.kg^{-1} , juntamente com os seus respectivos desvios padrões, foram apresentados na Tabela 4, que também contém as coordenadas geográficas de cada ponto amostrado. Buscando uma melhor compreensão dos dados, eles serão abordados separadamente para cada matriz analisada (rochas e solo).

4.1. Limites de Detecção (LD)

Os cálculos dos limites de detecção para o sistema de espectrometria gama foram realizados com a utilização da Equação 6, considerando o menor desvio padrão associado de cada elemento. Na Tabela 4, observam-se os valores dos LD obtidos para cada um dos ETR encontrados.

Tabela 4 – Limites de detecção para os ETR.

ETR	LD (mg.kg^{-1})
La	0,5
Ce	2,3
Nd	3,3
Sm	0,5
Eu	0,2
Tb	0,1
Yb	0,1
Lu	0,1
Sc	0,3

Considerando o número total de dados obtidos neste estudo (quantidade de pontos amostrados x número de ETR identificados), observa-se na Tabela 5 que, em alguns pontos, alguns ETR apresentaram concentrações abaixo do LD, o que representa 3,26% do total dos dados obtidos.

Tabela 5. Concentrações dos ETR em amostras de solo e rocha com seus respectivos desvios padrão e localização geográfica.

PONTO	TIPO	COORDENADAS		CONCENTRAÇÃO (mg.kg ⁻¹)								
		S	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
1	RG	08°37.893'	36°55.535'	83,0 ± 1,0	163,0 ± 4,0	74,0 ± 3,0	12,4 ± 0,2	2,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	46,0 ± 0,3	0,6 ± 0,1	14,9 ± 0,5
2	RCSA	08°37.885'	36°55.563'	65,0 ± 1,0	137,0 ± 4,0	83,0 ± 4,0	13,4 ± 0,2	5,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2	7,6 ± 0,4	1,0 ± 0,1	33,0 ± 1,0
3	S	08°37.885'	36°55.573'	99,0 ± 1,0	189,0 ± 5,0	109,0 ± 5,0	16,9 ± 0,3	4,0 ± 0,2	1,6 ± 0,1	6,8 ± 0,4	0,9 ± 0,1	23,2 ± 0,8
4	S	08°37.876'	36°55.611'	46,0 ± 0,7	93,0 ± 2,0	41,0 ± 2,0	6,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	10,8 ± 0,4
5	S	08°37.932'	36°55.396'	70,0 ± 1,0	161,0 ± 4,0	58,0 ± 3,0	9,7 ± 0,2	2,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	3,4 ± 0,2	0,4 ± 0,0	14,7 ± 0,5
6	S	08°37.783'	36°55.570'	30,6 ± 0,5	63,0 ± 2,0	27,0 ± 1,0	4,0 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	3,0 ± 0,1
7	S	08°37.807'	36°55.304'	201,0 ± 3,0	414,0 ± 11,0	175,0 ± 8,0	24,1 ± 0,4	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,3 ± 0,0	2,9 ± 0,1
8	RG	08°37.689'	36°55.299'	12,1 ± 0,1	19,6 ± 0,5	3,8 ± 0,7	0,8 ± 0,0	0,9 ± 0,0	< LD	0,1 ± 0,0	< LD	2,9 ± 0,1
9	S	08°37.693'	36°55.217'	74,5 ± 1,0	157,0 ± 1,0	96,5 ± 4,0	15,2 ± 0,3	1,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1	< LD	11,3 ± 0,4
10	S	08°37.650'	36°55.230'	62,0 ± 1,0	137,0 ± 4,0	82,0 ± 4,0	15,5 ± 0,3	1,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1	< LD	12,7 ± 0,5
11	S	08°37.644'	36°55.162'	68,6 ± 1,0	134,5 ± 3,5	51,0 ± 2,5	8,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	8,7 ± 0,3
12	S	08°37.535'	36°55.302'	109,0 ± 2,0	220,0 ± 6,0	83,0 ± 4,0	12,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,3 ± 0,0	6,7 ± 0,2
13	S	08°37.512'	36°55.238'	39,8 ± 0,6	78,5 ± 2,0	31,0 ± 1,5	4,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,1 ± 0,0	4,2 ± 0,1
14	S	08°37.302'	36°55.149'	32,1 ± 0,5	66,0 ± 2,0	25,0 ± 1,0	3,8 ± 0,1	1,0 ± 0,0	< LD	0,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	7,9 ± 0,3
15	S	08°37.449'	36°55.172'	51,6 ± 0,8	104,0 ± 2,5	45,0 ± 2,5	6,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	9,5 ± 0,3
16	S	08°37.492'	36°55.206'	107,5 ± 1,5	215,5 ± 5,5	80,5 ± 4,0	10,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,0	5,4 ± 0,2
17	S	08°37.335'	36°55.070'	50,5 ± 0,8	101,5 ± 3,0	34,5 ± 2,0	6,4 ± 0,1	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	1,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	7,1 ± 0,3
18	RG	08°37,151'	36°55,056'	64,0 ± 0,9	122,0 ± 3,0	58,5 ± 4,0	10,1 ± 0,2	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	3,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	5,8 ± 0,2
19	S	08°37,717'	36°55,177'	103,0 ± 2,0	197,0 ± 5,0	66,0 ± 3,0	11,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,1 ± 0,0	2,4 ± 0,1
20	RG	08°37.448'	36°55.129'	365,0 ± 6,0	692,0 ± 18,0	264,0 ± 12,0	29,0 ± 0,5	2,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0	1,8 ± 0,1
21	S	08°37.234'	36°55.074'	118,0 ± 2,0	237,5 ± 6,5	90,0 ± 4,0	12,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	8,0 ± 0,3
22	RCSA	08°37.459'	36°55.144'	54,3 ± 0,8	113,0 ± 3,0	78,0 ± 4,0	11,9 ± 0,2	4,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	6,1 ± 0,4	0,9 ± 0,1	34,0 ± 1,0
23	S	08°37.522'	36°55.052'	84,0 ± 1,0	167,0 ± 4,0	57,0 ± 3,0	8,7 ± 0,1	1,1 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,2 ± 0,0	3,2 ± 0,1
24	S	08°37.619'	36°55.043'	94,0 ± 1,5	188,5 ± 5,0	85,5 ± 3,5	11,1 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,0	11,0 ± 0,4

Continua na próxima página

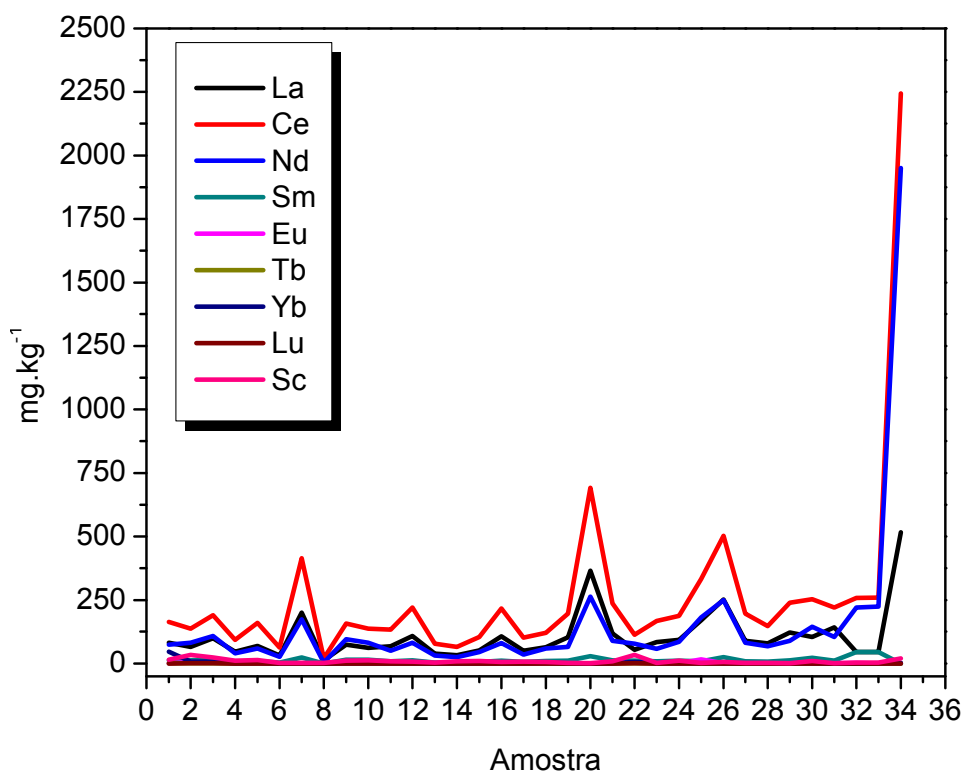
Continuação da Tabela 5

25	RG	08°37.546'	36°55.004'	170,0 ± 3,0	333,0 ± 9,0	182,0 ± 8,0	8,7 ± 0,1	17,0 ± 0,3	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0	2,9 ± 0,1
26	S	08°37.211'	36°55.058'	253,0 ± 4,0	503,0 ± 13,0	249,0 ± 11,0	24,9 ± 0,4	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0	5,7 ± 0,2
27	S	08°37.389'	36°54.988'	89,0 ± 1,0	196,0 ± 5,0	82,0 ± 4,0	8,8 ± 0,1	1,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0	3,5 ± 0,1
28	S	08°36.806'	36°54.527'	79,0 ± 1,0	148,0 ± 4,0	68,0 ± 3,0	7,5 ± 0,1	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,2 ± 0,0	3,5 ± 0,1
29	S	08°36.797'	36°54.462'	123,0 ± 2,0	240,0 ± 6,0	89,0 ± 4,0	12,9 ± 0,2	1,0 ± 0,0	0,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	1,9 ± 0,1
30	S	08°36.768'	36°54.428'	105,1 ± 1,6	254,0 ± 7,0	145,7 ± 7,0	22,8 ± 0,4	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0	9,4 ± 0,3
31	RG	08°37.459'	36°55.144'	142,0 ± 2,0	220,0 ± 6,0	105,0 ± 5,0	11,7 ± 0,2	2,2 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,0	2,0 ± 0,1
32	RCSA	08°37.459'	36°55.144'	45,1 ± 0,7	258,0 ± 7,0	221,0 ± 11,0	44,5 ± 0,8	2,5 ± 0,1	< LD	0,8 ± 0,1	< LD	4,7 ± 0,2
33	RCSA	08°37.459'	36°55.144'	45,1 ± 0,7	260,0 ± 7,0	225,0 ± 11,0	44,8 ± 0,8	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,9 ± 0,1	< LD	4,7 ± 0,2
34	RCSA	08°37.693'	36°55.220'	517,0 ± 8,5	2243,5 ± 60,5	1951,0 ± 133,0	< LD	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,2	3,3 ± 0,2	< LD	20,2 ± 0,7

Legenda: S – Solo; RG – Rocha Granítica; RCSA – Rocha Cálcio Silicática Anfíbolítica.

Na Figura 8, observam-se as concentrações de cada ETR ao longo de todas as amostras analisadas, independentemente da matriz. É possível visualizar que, na maioria das amostras, as concentrações dos ETR não ultrapassam os 300 mg.kg⁻¹, sendo que, em alguns deles, as concentrações apresentam valores próximos ao LD.

Figura 8. Concentrações dos ETR para todas as matrizes ambientais estudadas.



Na Figura 8, também é possível identificar o comportamento das concentrações em cada ponto estudado. A semelhança existente entre as curvas de concentração para cada ETR sugere que haja uma correlação entre alguns dos elementos presentes na área de estudo. Para a comprovação dessa hipótese, foi realizado com o auxílio de um programa computacional, o cálculo da correlação de Pearson, com o objetivo de identificar o nível de correlação existente entre tais elementos.

Dentre as correlações possíveis de serem analisadas, entre os elementos La-Ce, La-Nd e Ce-Nd (8,6%) foram identificadas com correlações ‘muito altas’; entre os elementos Tb-Lu e Tb-Sc (5,7%) das correlações foram consideradas altas e em 5,7% das análises (Tb-Yb e Yb-Lu) foram identificadas correlações consideradas ‘moderadas’. Deve-se destacar que em 80% das análises de correlação possíveis, foram identificadas correlações como sendo baixas (17,1%) ou ‘muito baixas’ (62,9%). Os resultados de correlação permitiram verificar que, mesmo sendo difíceis de serem encontrados separados no meio ambiente, as condições físico-

químicas podem interferir na correlação entre os ETR, porém, nesse estudo foi evidenciada correlação entre La, Ce, Nd, Tb, Lu e Sc.

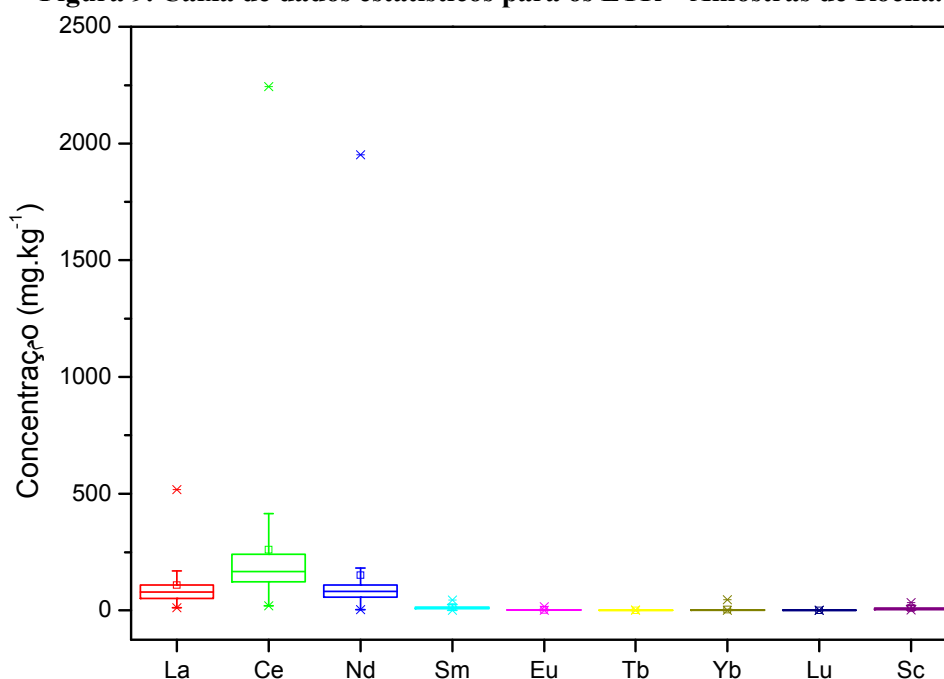
4.2. Amostras de Rocha

Na Tabela 6, observam-se os resultados obtidos para as amostras de rochas coletadas dos 11 afloramentos existentes na área. Os elevados coeficientes de variação demonstram heterogeneidade do conjunto de dados, o que sugere uma distribuição não uniforme dos ETR na área de estudo.

Tabela 6. Estatística Descritiva das Amostras de Rocha.

Resultados Estatísticos	Concentração (mg.kg⁻¹)								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Mínimo	12,1	19,6	3,8	< 0,5	0,12	< 0,1	0,1	< 0,1	1,83
Máximo	517	2243,5	1951	44,8	17	2	46	1	34
Média	142,1	414,6	295	17,0	3,6	0,9	6,4	0,3	11,5
Amplitude	504,9	2223,9	1947,2	44,8	16,88	2	45,9	1	32,17
1º Quartil	49,7	129,5	76	9,4	1,4	0,4	0,8	0,01	2,9
Mediana	65,0	220,0	105	11,9	2,2	1	1,1	0,1	4,7
3º Quartil	156,0	296,5	223	21,2	3,4	1,3	4,8	0,5	17,5
Desvio Padrão	158,1	631,5	555,4	15,6	4,7	0,7	13,3	0,4	12,3
Coef.deVariação (%)	111,3	152,3	188,2	91,5	129,3	74,7	206,9	124,5	106,7
Assimetria	1,8	2,9	3,2	1,1	2,7	0,04	3,1	1,0	1,2

Pela caixa de dados da Figura 9, observa-se que o Ce, Nd e o La são os ETR que possuem as maiores concentrações e dispersões. Entretanto, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc, presentes em menores concentrações, apresentaram menores flutuações. O fato de elementos como o Ce, La e Nd apresentarem concentrações muito superiores aos demais é confirmado pela literatura (ABRÃO, 1994; OLIVEIRA, 2012) onde é relatado que os ETR leves (ETRL), do La ao Eu, em sua maioria, possuem concentrações maiores que os ETR pesados (ETRP) do Gd ao Lu.

Figura 9. Caixa de dados estatísticos para os ETR – Amostras de Rocha.

Na Tabela 7, encontram-se os resultados obtidos para os diferentes tipos de rochas, a saber: graníticas e cálcio-silicáticas anfibolíticas, das quais se observa diferentes concentrações dos ETR, a depender do tipo de rocha. Analisando as concentrações médias dos elementos obtidas para cada diferente tipo de afloramento, foi observado que, em comparação às rochas graníticas, as rochas cálcio-silicáticas anfibolíticas apresentam maiores concentrações em sete dos nove elementos (La, Ce, Nd, Sm, Tb, Lu e Sc), destacando o Nd e Ce, cujas médias, foram 4,5 e 2,3 vezes superiores aos obtidos para as rochas graníticas.

Tabela 7. Dados referentes aos ETR presentes nas rochas analisadas.

Parâmetros	Rochas Graníticas (mg.kg ⁻¹)								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Afloramentos	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Mínimo	12,1	19,6	3,8	0,8	0,9	< 0,1	0,1	< 0,1	1,8
Máximo	365,0	692,0	264,0	29,0	17,0	1,4	46,0	0,6	14,9
Média	139,45	258,3	114,6	12,1	4,4	0,9	8,7	0,2	5,0
Amplitude	352,9	672,4	260,2	28,2	16,1	1,4	45,9	0,5	13,1
	Rochas Cálcio-SilicáticasAnfibolíticas (mg.kg ⁻¹)								
	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Afloramentos	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Mínimo	45,1	113,0	78,0	< 0,5	0,12	< 0,1	0,8	< 0,1	4,7
Máximo	517,0	2243,5	1951	44,8	5,9	2	7,6	1	34
Média	145,3	602,3	511,6	22,9	2,8	0,9	3,7	0,4	19,3
Amplitude	471,9	2130,5	1873,0	44,8	5,78	2	6,81	1	29,3

Considerando a localização geográfica dos afloramentos rochosos, presente na Tabela 5, observa-se que as maiores concentrações obtidas para as matrizes ambientais analisadas foram evidenciadas nos afloramentos rochosos enquanto que as menores concentrações foram obtidas para as rochas mais distantes destes afloramentos.

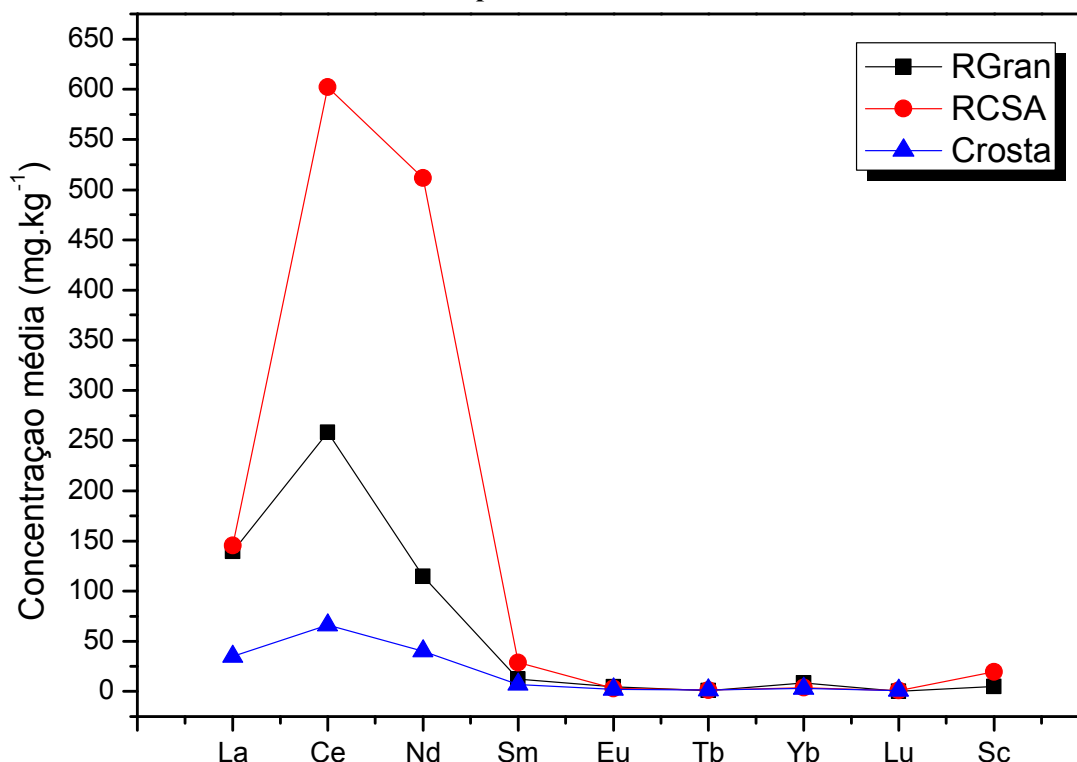
Buscando avaliar a normalidade da distribuição dos dados obtidos para cada um dos ETR identificados nos afloramentos rochosos, foi realizado o Teste de Shapiro-Wilks, através de um programa computacional. Constam na Tabela 8 os resultados do teste estatístico para as amostras de rocha, na qual se verifica que, em sete dos nove elementos, os valores $W_{\text{calculado}}$ e p-valor calculado são menores que os valores tabelados. Tal observação permite afirmar, com um nível de confiança de 95%, que, para as amostras de rocha, os dados da maioria dos ETR identificados não provêm de uma distribuição normal.

Tabela 8. Resultados do Teste Shapiro-Wilks para as amostras de rocha.

Parâmetros	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Nº de Afloramentos	11	11	11	10	11	9	11	8	11
$W_{\text{calculado}}$	0,74	0,57	0,48	0,81	0,64	0,99	0,497	0,88	0,76
W_{α}	0,85	0,85	0,85	0,842	0,85	0,829	0,85	0,818	0,85
$p_{\text{calculado}}$	0,0094	0,0072	0,0061	0,022	0,0081	0,99	0,006	0,22	0,0096
p (95%)	0,05								

Na Figura 10, observa-se uma análise comparativa dos resultados obtidos neste estudo para as amostras de rocha, em relação às concentrações médias dos ETR na crosta terrestre, de acordo com Oliveira (2012). A maioria dos elementos detectados na área apresentou a mesma ordem de grandeza em termos de concentração. O La, Ce e Nd, apresentaram um comportamento diferenciado, com concentrações médias muito superiores à média na crosta terrestre. Nas rochas graníticas, as médias de tais elementos foram, respectivamente, 4,0, 3,9 e 2,9 vezes superiores à média da crosta terrestre. Com relação às rochas cálcio-silicáticas anfíbolíticas, as médias das concentrações foram superiores em 4,2, 9,0 e 12,0 vezes, respectivamente.

Figura 10. Análise comparativa das concentrações médias de ETR em amostras de rocha – Município de Pedra – Pernambuco.



As rochas analisadas no presente estudo, de acordo com Santos Júnior (2009), apresentam teores consideráveis de Th, no caso das rochas graníticas (em média 40,2 mg.kg⁻¹) e de U, nas rochas cálcio silicáticas anfíbolíticas (em média, 3.132 mg.kg⁻¹) sendo, nesse último caso, considerada uma ocorrência anômala. A relevante associação entre os ETR e estes radionuclídeos (ABRÃO, 1994), possivelmente justifica os níveis elevados desses elementos nas rochas consideradas anômalas em urânio e tório.

4.3. Amostras de Solo

Na Tabela 9, observam-se os resultados da estatística descritiva das amostras de solo, na qual se percebe a existência de um comportamento idêntico ao encontrado para as amostras de rochas. O conjunto de dados se mostrou menos heterogêneo do que nas amostras de rocha, ainda assim, apresentou pontos com concentrações elevadas, relativamente próximas às áreas anômalas.

Tabela 9. Dados referentes aos ETR presentes nas amostras de solo analisadas.

Resultados Estatísticos	Concentração (mg.kg ⁻¹)								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Nº de Pontos	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Mínimo	30,6	63,0	25,0	3,8	0,6	< 0,1	0,4	< 0,1	1,9
Máximo	253,0	503,0	249,0	24,9	4,0	1,6	6,8	0,9	23,2
Média	90,9	185,4	81,3	11,5	1,4	0,7	1,7	0,2	7,7
1º Quartil	56,8	119,3	48,0	7,2	1,1	0,5	1,03	0,2	3,5
2º Quartil	84,0	167,0	80,5	10,7	1,35	0,6	1,3	0,2	7,1
3º Quartil	106,3	217,8	89,5	14,1	1,6	0,9	2,1	0,25	10,2
Desvio Padrão	51,5	103,7	51,5	6,1	0,7	0,4	1,3	0,2	5,0
Coef. de Variação (%)	56,6	55,9	63,4	53,1	45,9	52,7	77,9	78,3	64,5
Assimetria	1,8	1,7	1,8	1,0	2,7	0,8	3,0	2,5	1,4

Para as amostras de solo, também foi aplicado o Teste de Shapiro-Wilks, cujos resultados são encontrados na Tabela 10 onde se verificou o mesmo comportamento observado nas amostras de rocha, onde os valores estatísticos W e p-valor calculados são inferiores aos contidos na Tabela de Valores Críticos (Anexo) em oito dos nove ETR identificados na área de estudo, afirmando assim, comum nível de confiança de 95%, que, para as amostras de solo, os dados da maioria dos ETR identificados não provêm de uma distribuição normal.

Tabela 10. Resultados do Teste Shapiro-Wilks para as amostras de solo.

Parâmetros	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
Nº de Pontos	23	23	23	23	23	23	23	23	23
W _{calculado}	0,84	0,84	0,83	0,90	0,74	0,93	0,67	0,76	0,88
W _α	0,914								
p _{calculado}	0,0095	0,0096	0,0094	0,0353	0,0084	0,0925	0,0077	0,0086	0,0119
p (95%)	0,05								

A forte heterogeneidade dos dados obtidos, em ambas as matrizes analisadas, resultando em uma anormalidade estatística da distribuição dos conjuntos de dados permite verificar que, apesar das amostras indicarem indícios da existência de possíveis anomalias de

ETR na área de estudo, um monitoramento mais abrangente da área de estudo é recomendado, através de uma maior quantidade de pontos, de modo a verificar se as elevadas concentrações dos ETR podem ser encontradas ao longo de todo o município de Pedra ou constatar que se trata de uma anomalia especificamente localizada.

A maioria dos estudos realizados no mundo que aborda os ETR está voltada basicamente para a análise exclusiva de um ou outro elemento, buscando avaliar a sua aplicação em uma atividade específica, como por exemplo, investigar as propriedades estruturais, magnéticas e ópticas de Elementos Terras Raras em substituição a outros elementos. Estudos que analisam a presença desses elementos e suas respectivas concentrações na natureza existem, mas em um número reduzido, realizados principalmente na China.

Na Tabela 11, realizou-se uma comparação dos resultados deste estudo com outros existentes na literatura, utilizando, além das concentrações médias dos ETR na crosta terrestre (OLIVEIRA, 2012), aquelas identificadas em alguns estudos realizados em amostras de solo.

Tabela 11. Comparativo entre os dados médios de ETR: Presente estudo *versus* estudos mundiais.

Regiões	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Sc
	mg.kg ⁻¹								
Presente Estudo	90,9	185,4	81,3	11,5	1,4	0,8	1,7	0,2	7,7
Crosta Terrestre	35	66	40	7	2,1	1,2	3,1	0,8	-
Japão*	18	40	18	3,7	1	0,6	2,0	0,3	-
China**	34,7	74,8	33	5,63	1,11	0,77	2,64	0,45	-
Brasil***	24	53	22	2,6	1,1	0,85	< 1	-	19

Fonte: OLIVEIRA (2012) / * RAN; LIU (1999) / ** TAO LIANG *et al.* (2005) / *** MENEZES *et al.* (2006).

Os elementos Sm, Nd, La e Ce apresentaram, respectivamente, neste estudo, concentrações médias 2,8, 2,6, 2 e 1,6 vezes superiores à média da crosta terrestre. No entanto, os demais elementos, a exceção do Sc, apresentaram concentrações médias entre 0,25 e 0,6 vezes inferiores à média da crosta. O Sc foi considerado uma exceção, por não existir o registro de sua média na crosta terrestre.

As concentrações determinadas para os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu e Tb mostraram-se superiores aos registros encontrados no estudo realizado por Ran e Liu (1999), que analisaram ETR presentes em 44 amostras de oito tipos de solo do Japão utilizando

Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Neste caso, tais elementos apresentaram concentrações médias entre 1,3 e 4,6 vezes superiores. O Yb e o Lu foram os únicos cujas concentrações médias foram inferiores ao estudo realizado por Ran e Liu (em aproximadamente 0,8 e 0,6 vezes, respectivamente).

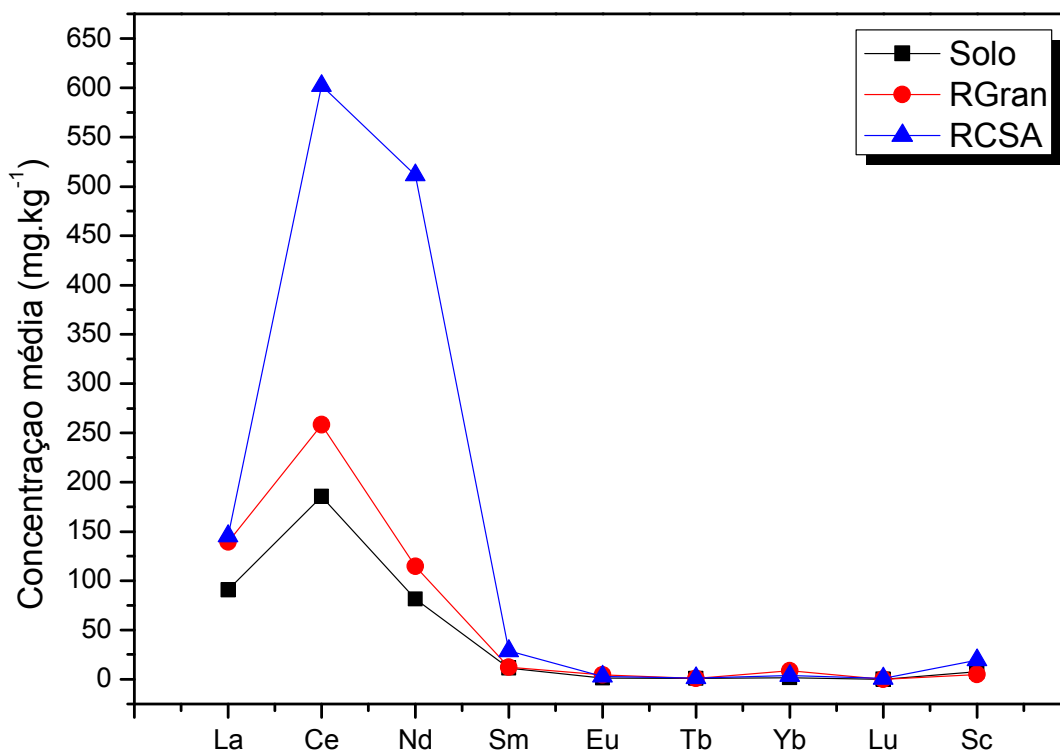
Com relação ao estudo realizado por Tao Liang et al. (2005) – que analisaram ETR em 364 amostras coletadas em 19 tipos de solo de diferentes locais da China utilizando Análise por Ativação Neutrônica (AAN) e Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) – os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu e Tb apresentaram suas concentrações médias entre 1 e 2,6 vezes superiores. Dentre os elementos deste trabalho cujas concentrações médias apresentaram valores menores ao estudo realizado por Tao Liang et al., estão o Yb (aproximadamente 0,6 vezes menor) e o Lu, cerca de 0,4 vezes inferior.

Em comparação aos dados obtidos por Menezes et al. (2006) – que determinaram a concentração de uma quantidade de elementos (dentre eles, ETR) em Belo Horizonte/MG utilizando o método k_0 de Análise por Ativação Neutrônica seguido de Espectroscopia Gama com detector HPGe com eficiência de 15% em amostras de solo – as concentrações médias dos elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb e Lu estiveram entre 1,3 e 4,4 vezes superiores. Os únicos elementos deste trabalho a apresentarem concentrações médias inferiores aos dados obtidos por Menezes et al. foram o Tb e o Sc (cerca de 0,9 e 0,4 vezes, respectivamente).

Na Figura 11, encontra-se um comparativo entre as amostras de solo e rochas, utilizando as concentrações médias dos ETR identificados na área de estudo, cujos dados foram apresentados nas Tabelas 6 e 9.

Considerando as matrizes ambientais, percebe-se que as concentrações presentes nas amostras de rocha são bastante superiores às encontradas nas amostras de solo, principalmente quando se compara com a rocha cálcio silicática anfíbolítica, cuja concentração é aproximadamente 3,2 vezes superior, no caso do Ce. A relevante diferença dos teores dos ETR nestas matrizes ambientais pode ser explicada considerando que as rochas são elementos formadores dos solos, e nessas, os ETR encontram-se mais concentrados, negligenciando a alteração antrópica desses elementos no solo.

Figura 11. Análise comparativa das concentrações médias de ETR entre amostras de solo e rocha – Município de Pedra – Pernambuco.



Legenda: RGran – Rocha Granítica; RCSA – Rocha Cálcio Silicática Anfibolítica

Em linhas gerais, tanto nas amostras de rocha quanto nas amostras de solo analisadas, verificou-se que, dentre os ETR encontrados na área de estudo, o Ce, Nd e La foram os que apresentaram concentrações relevantemente superiores considerando, tanto os registros da literatura quanto as médias da crosta terrestre. Alguns estudos anteriormente mencionados fazem referência aos elevados níveis de toxicidade dos elementos La e Nd, quando em contato com os seres humanos. Mesmo com os referidos elementos apresentando teores diferenciados não é possível fazer afirmações acerca do seu potencial toxicológico na localidade, já que ainda não foram estabelecidos limites de permissividades para esses elementos no Brasil.

5. CONCLUSÃO

Dentre os ETR identificados na área de estudo, Ce, La e Nd apresentaram as concentrações mais relevantes, com valores muito superiores às médias da crosta terrestre (até 12 vezes) e às médias globais relatadas na literatura (até 4,6 vezes). Os demais ETR apresentaram comportamento semelhante ao encontrado no planeta.

A anormalidade estatística dos conjuntos de dados dos ETR, identificada em ambas as matrizes ambientais analisadas, demonstra a heterogeneidade da distribuição de tais elementos na área de estudo, bem como sugere a existência da anomalia de alguns deles (mais especificamente Ce e Nd).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a possível anomalia dos elementos Ce, La e Nd nas rochas na área deste estudo.
- Realizar estudo de viabilidade econômica dos ETR existentes na área, verificando se possuem quantidade que possibilite a sua extração, o que implicaria em um desenvolvimento econômico para a região.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das Terras Raras**. Série da Tecnologia Mineral, n° 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- AGUIAR, A. R. **Aplicação do Método de Análise por Ativação com Nêutrons à determinação de elementos traço em unhas humanas**. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2001.
- ALCALA, A. L. **Determinação de Elementos Terras Raras em Rochas por Análise por Ativação de Nêutrons com Separação Pré-Irradiação**. 1991. 84p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- AMARAL, R. S. **Dose na população da Região Urano-fosfática Pernambucana, devida à presença de urânio e ^{226}Ra nos cultivares**. 1994. 143p. Tese (Doutorado em Ciências. Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- ANDRADE, M. L. G. **Radiografia com elétrons induzida por nêutrons**. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2008.
- ARAÚJO FILHO, J. C.; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B.; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R.; PARAHYBA, R. B. V.; CAVALCANTI, A. C.; OLIVEIRA NETO, M. B.; SILVA, F. B. R.; LEITE, A. P.; SANTOS, J. C. P.; SOUSA NETO, N. C.; SILVA, A. B.; LUZ, L. R. Q. P.; LIMA, P. C.; REIS, R. M. G. **Levantamento de Reconhecimento de Baixa e Média Intensidade dos Solos do Estado de Pernambuco**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. 382p. Embrapa Solos, Boletim de Pesquisa Nº. 11. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000.
- BARBOSA, J. P.; ARAÚJO, R. V.; CUNHA, O. G. **Study of the selective dissolution of the silica contained in the rare earth ore from Catalão**. 2008.
- BEZERRA, J. D. **Quantificação de Arsênio, Zinco, Cobalto, Cromo e Bário no solo de uma área agriculturável no Agreste de Pernambuco**. 2011. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear), Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Disponível em: < http://www.censo2010.ibge.gov.br/resultados_do_censo2010.php>. Acesso em 04, abril, 2012.
- CARDOSO, V. **Estudo das Covariâncias Envolvidas no Método k_0 de Análise por Ativação Neutrônica**. 2011. 119p. Tese (Doutorado em Ciências. Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CASTRO, L. P. de; **Radionuclídeos naturais e ^{137}Cs em cogumelos comestíveis comercializados em São Paulo – Brasil.** 2008. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COLAÇO, M. A. S. **Etnobotânica dos Índios Pankararé, no Raso da Catarina – Bahia: Uso e Importância Cultural de Plantas da Caatinga.** 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Botânica), Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana/BA, 2006.

DINIZ, J. L.; MARQUES, L. S.; FIGUEIREDO, A. M. G. **Determinação de Terras Raras, U, Th e outros Elementos Traços em Diques Mesosóicos do Espinhaço Meridional (MG): Aplicação da Técnica de Ativação com Nêutrons.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2005. Ago-Set. 2005. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 85-99141-01-5.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Terras Raras.** Sumário Mineral 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 412p. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2009.

ERDTMANN, G.; SOYKA, W. **The gamma of the radionuclides: tables for applied gammaRay spectrometry.** v. 7. New York: Verlag Chemie, 1979. 862 p.

FÁVARO, D. I. T.; AFONSO, C.; VASCONCELLOS, M. B. A.; COZZOLINO, S. M. F. **Determinação de Elementos Minerais e Traços por Ativação Neutrônica, em Refeições Servidas no Restaurante da Faculdade de Saúde Pública/USP.** 2000. 25p. São Paulo, 2000.

FRAZÃO, S. V. **Estudo da determinação de elementos traço em cabelos humanos pelo método de análise por ativação com nêutrons.** Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2008.

FREITAS, A. A. **Recuperação de Tório e Terras Raras via Peróxido do Resíduo originado na unidade de purificação de Tório.** 2008. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área: Tecnologia Nuclear – Materiais), Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2008.

GALVÃO, C. V. Contribuição ao Estudo da Ecodinâmica do Semiárido Nordeste: Áreas do Agreste ocupadas por Pecuária e Algarobeira. **Revista de Iniciação Científica da FFC**, v.7, n.1, p.22-33, 2007.

GONÇALEZ, O. L. **Considerações sobre a Toxidez Química e Radiológica das Terras Raras.** Nota Técnica IEAv – 02/87. 1987. 21p. Ministério da Aeronáutica, Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos – São Paulo, 1987.

HORBE, A. M. C.; PEIXOTO, S. F. Geochemistry of Pitinga Bauxite Deposit–Amazonian Region - Brazil. In: Fitzpatrick R.W. & Shand P. (eds.) **Regolith – Consolidation and**

Dispersion of Ideas. **In: The CRC Leme Regolith Symp.**, Hahndorf Resort, South Australia, Proceedings, p. 144-146. 2006.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Measurements of radionuclides in food and the environ, **Technical Reports Series 295**, Vienna, 1989.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory. Vienna, 1990. (IAEA – TECDOC 564).

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006. Disponível em: <www.ipen.br/sitio/?idm=251>. Acesso em 21, Agosto, 2012.

KELLER, C. **Radioquímica**. Editora Universitária – Universidade de Pernambuco. Recife, 1981. p. 305-313.

LAPIDO LOUREIRO, F. E. V. **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. – 189p.: il. – (Série Estudos e Documentos, 21). Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

LIMA, R. B. **Avaliação Experimental do Fluxo de Nêutrons de um Irradiador com Fontes de AmBe e sua Possibilidade de uso em Análise de Materiais**. 2003. 51p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LIMA E CUNHA, M. C.; PEREIRA, V. P.; NETO, A. C. B.; NARDI, L. V. S.; FORMOSO, M. L. L.; MENEGOTTO, E. Biogeoquímica dos elementos terras raras na Província Estanífera de Pitinga (AM). **Revista Brasileira de Geociências** nº39 (3), 2009. p. 560-566.

MACIEL, A. C.; CRUZ, P. R. **Perfil Analítico do Tório e Terras Raras**. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM). Boletim Nº 28. 72p. Rio de Janeiro, 1973.

MARIA, S. P. **Estudo das Características de Distribuição de Elementos Terras Raras em *Solanum Lycocarpum* em diferentes ambientes tropicais do Brasil por Ativação Neutrônica**. 2001. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MENEZES, M. A. B. C.; PALMIERI, H. E. L.; LEONEL, L. V.; NALINI, J. R. H. A.; JACIMOVIĆ, R. Iron Quadrangle, Brazil: Elemental concentration determined by γ -instrumental neutron activation analysis. Part I: Soil samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** 270 (1): 111–116, 2006.

MONTES, P. J. R. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes dopados com Íons Terras Raras**. 2009. 135p. Tese (Doutorado em Física), Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

OLIVEIRA, K. A. P. **Fator de Transferência de Elementos Terras Raras em Solos Tropicais tratados com Fosfogesso.** 2012. 132p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

PINTO, F. G. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para determinação de Terras Raras, Th, U, e Y em Rochas, Solos e Sedimentos por ICP-MS.** 2010. 119p. Tese (Doutorado em Ciências. Área de Concentração: Química), Instituto de Ciências Exatas (ICEEx), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PRODEEM - Programa de Desenvolvimento Energético dos Estados e Municípios; CPRM - Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado de Pernambuco - Diagnóstico do Município de Pedra.** 2005, 22 p.

QUEIROZ, C. A.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. **Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza.** Cerâmica, 47, n. 301, 2001.

RAN, Y.; LIU, Z., 1999. Contents and distribution of rare earth elements in main types of soils in China. **Journal of Rare Earths** 17, 213-217.

SANTOS JÚNIOR, J. A. **Migração de urânio e rádio-226 no solo em torno da ocorrência uranífera do município de Pedra - PE.** 2005. 89p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

_____. **Avaliação radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 e K-40 em uma área anômala do agreste de Pernambuco.** 2009. 139p. Tese (Doutorado em Ciências. Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação), Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SANTOS JÚNIOR., J. A.; CARDOSO, J. J. R. F.; SILVA, C. M.; SILVEIRA, S. V.; AMARAL, R. S. Determination of radionuclides in the environment using gamma spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** v. 269, n. 2, p. 451-455, 2006.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. Estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo. **Scientia Plena.** v. 5, N. 4, p. 1-16, 2009b.

SANTOS, N. F. **Emprego do método de ativação neutrônica para acompanhamento clínico de pacientes com IRC submetidos à diálise.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Energia Nuclear, 2007.

SANTOS, P. S. **Avaliação dos teores de elementos essenciais no leite materno de mães de recém-nascidos prematuros e a termo e em fórmulas infantis por meio da análise por ativação com nêutrons.** Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2009.

SCHEIBEL, V. **Determinação das doses efetivas por ingestão de farinhas de cereais através da espectrometria de raios gama**. 2006. 159p. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

SCUDINO, P. A. **A utilização de alguns testes estatísticos para a análise da variabilidade do preço do mel nos municípios de Angra dos Reis e Mangaratiba**. Monografia de Licenciatura em Matemática. UFRRJ, 2008

SILVA, P. S. C. **Caracterização Química e Radiológica dos Sedimentos do Estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos**. 2004. 268p. Tese (Doutorado em Ciências. Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SILVA, L. M. O. **Vidros Oxifluoretos dopados com Íons Terras Raras para aplicações em Fotônica**. 2010. 109p. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SOARES, D. C. F. ***Talinum patens*: Análise por ativação neutrônica instrumental e prospecção fitoquímica**. Dissertação (Mestrado) Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, 2005.

STECCA, K. Terras Raras – Especialistas destacam a importância da pesquisa. **Jornal UFG**. Publicação da Assessoria de Comunicação da Universidade Federal de Goiás. Ano VII. Nº 52. p. 5-7. Maio, 2012.

TAO LIANG; SHEN ZHANG; LIJUN WANG; HSIANG-TE KUNG; YUQI WANG; AITANG HU; SHIMING DING. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. **Environmental Geochemistry and Health**. 27: 301–311. 2005.

VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; CARVALHO, L. R. F.; **Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras**, São Paulo, 1980.

WISNIEWSKI, S.; BELKOUCH, J.; MONCEAUX, L.; C. R. Acad. Sci., Paris, Ser.Iic, **Chim./Chem**. 2000, 3, 443.

YAMASHITA, C. I. **Estudo sobre os constituintes inorgânicos presentes em diferentes espécies da planta medicinal do gênero *Casearia* coletadas em regiões distintas da Mata Atlântica, sp**. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2006.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; MACEDO, S. H. M.; GIOIA, T.; YUYAMA, K.; FÁVARO, D. I. T.; AFONSO, C.; VASCONCELLOS, M. B. A.; COZZOLINO, S. M. F. Determinação dos Teores de Elementos Minerais em alimentos convencionais e não convencionais da Região Amazônica pela Técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental. **Acta Amazônica** nº 27 (3), 1997. p. 183-196.

ZANGIROLAMI, D. M. **Fluxo neutrônico a 100 kW nos terminais de irradiação do reator triga IPR-R**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2009.

ANEXO A – TABELA DE VALORES CRÍTICOS DE SHAPIRO-WILKS

		<i>Nível de significância α</i>								
		0.01	0.02	0.05	0.10	0.50	0.90	0.95	0.98	0.99
Tamanho da Amostra, N	3	0.753	0.756	0.767	0.789	0.959	0.998	0.999	1.000	1.000
	4	0.687	0.707	0.748	0.792	0.935	0.987	0.992	0.996	0.997
	5	0.686	0.715	0.762	0.806	0.927	0.979	0.986	0.991	0.993
	6	0.713	0.743	0.788	0.826	0.927	0.974	0.981	0.986	0.989
	7	0.730	0.760	0.803	0.838	0.928	0.972	0.979	0.985	0.988
	8	0.749	0.778	0.818	0.851	0.932	0.972	0.978	0.984	0.987
	9	0.764	0.791	0.829	0.859	0.935	0.972	0.978	0.984	0.986
	10	0.781	0.806	0.842	0.869	0.938	0.972	0.978	0.983	0.986
	11	0.792	0.817	0.850	0.876	0.940	0.973	0.979	0.984	0.986
	12	0.805	0.828	0.859	0.883	0.943	0.973	0.979	0.984	0.986
	13	0.814	0.837	0.866	0.889	0.945	0.974	0.979	0.984	0.986
	14	0.825	0.846	0.874	0.895	0.947	0.975	0.980	0.984	0.986
	15	0.835	0.855	0.881	0.901	0.950	0.975	0.980	0.984	0.987
	16	0.844	0.863	0.887	0.906	0.952	0.976	0.981	0.985	0.987
	17	0.851	0.869	0.892	0.910	0.954	0.977	0.981	0.985	0.987
	18	0.858	0.874	0.897	0.914	0.956	0.978	0.982	0.986	0.988
	19	0.863	0.879	0.901	0.917	0.957	0.978	0.982	0.986	0.988
	20	0.868	0.884	0.905	0.920	0.959	0.979	0.983	0.986	0.988
	21	0.873	0.888	0.908	0.923	0.960	0.980	0.983	0.987	0.989
	22	0.878	0.892	0.911	0.926	0.961	0.980	0.984	0.987	0.989
	23	0.881	0.895	0.914	0.928	0.962	0.981	0.984	0.987	0.989
	24	0.884	0.898	0.916	0.930	0.963	0.981	0.984	0.987	0.989
	25	0.888	0.901	0.918	0.931	0.964	0.981	0.985	0.988	0.989
	26	0.891	0.904	0.920	0.933	0.965	0.982	0.985	0.988	0.989
	27	0.894	0.906	0.923	0.935	0.965	0.982	0.985	0.988	0.990
	28	0.896	0.908	0.924	0.936	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
	29	0.898	0.910	0.926	0.937	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
	30	0.900	0.912	0.927	0.939	0.967	0.983	0.985	0.988	0.900

Fonte: Disponível em <<http://www.portallaction.com.br/content/64-teste-de-shapiro-wilk>>. Acesso em 20, Abril, 2013.