

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Orientador : Dr. Roy E. Bruns

ANÁLISES QUÍMICAS MULTIELEMENTARES EM
SISTEMAS FIA-ICP-GSAM e CLASSIFICAÇÕES
DOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Elias Ayres Guidetti Zagatto

Tese de Doutorado

Campinas - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

- a Deus, sem cuja providência nada teria sido possível.
- ao Dr. Roy E. Bruns, pela orientação, pela amizade e por sua disponibilidade em ajudar a qualquer hora do dia ou da noite.
- ao Dr. Antonio O. Jacintho, pelo seu apoio irrestrito e por sua ajuda na obtenção dos dados analíticos.
- ao Dr. João B. de Oliveira, e aos demais pesquisadores de Seção de Pedologia do Instituto Agronômico de Campinas, pela cessão das amostras de solo, e pelas discussões e críticas construtivas.
- ao Dr. Henrique Bergamin Fº, pelo incentivo.
- à Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e à Diretoria do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de S. Paulo, pelas facilidades concedidas durante a realização deste trabalho.
- aos colegas Francisco José Krug, A.O. Jacintho, Boaventura F. dos Reis, Luis Carlos R. Pessenda e demais amigos do CENA que cooperaram para a execução deste trabalho, de forma direta ou indireta.
- ao Dr Bruce R. Kowalski por suas importantes sugestões.
- ao Mário César Ugulino de Araújo, pela sua colaboração e amizade.
- a todos os colegas e amigos da UNICAMP.
- ao Centro de Computação do Instituto de Matemática da UNICAMP.
- ao corpo docente do Instituto de Química da Unicamp e, em particular ao Dr. Kenneth E. Collins, meu orientador de programa.
- aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, de quem aguardo críticas construtivas e sugestões para desenvolvimento futuro.
- a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha esposa Cecília Teresinha
e a meus filhos Alexandre e Gustavo,

DEDICO

	página
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
CAP. I. INTRODUÇÃO	1
CAP. II. FIA-ICP-GSAM	12
II.1. Instrumentos	12
II.2. Reagentes, amostras e padrões	16
II.3. ICP-AES aplicada a solos.	19
II.4. O sistema FIA-ICP	26
II.5. Desempenho do ICP como um detector em FIA	39
II.6. O sistema FIA-ICP-GSAM.	43
CAP. III. CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS	
III.1. Métodos de PR e o programa ARTHUR.	50
III.2. Conjuntos de dados	54
III.3. Características dos dados.	57
III.4. Classificações de solos.	66
CAP. IV. CONCLUSÕES.	73
REFERÊNCIAS.	77
APÊNDICE A. ICP-AES.	82
APÊNDICE B. FIA.	86
APÊNDICE C. Os conjuntos de dados.	89

FIGURAS

Fig.1. O método simples das adições padrão	4
Fig.2. Injetor proporcional com duas secções de comuta- ção	14
Fig.3. Diagramas de fluxos dos sistemas utilizados	33

Fig.4. Representação didática dos sistemas FIA indicados na Fig. 3	.34
Fig.5. O perfil do pico medido e a estimativa da verdadeira distribuição axial da zona de amostra próxima à entrada do nebulizador.	.42
Fig.6. Projeção KARLOV empregando os dois principais au- tovetores como coordenadas.	.65
Fig.7. Projeção KARLOV similar à Fig.6, porém baseada em valores ponderados com relação a duas classes . .	70
Fig.8. Esquema do ICP-AES utilizado	.85

TABELAS

Tab.1. Parâmetros instrumentais para o ICP-AES e concen- trações dos padrões utilizados nas calibrações. . .	.13
Tab.2. Análises da amostra de solo certificada SOIL 5 . .	.17
Tab.3. Interferências espectrais.	.21
Tab.4. Teores médios prováveis dos elementos em solos; li- mites superiores de determinação pelo ICP-AES . .	.22
Tab.5. Efeito das diluições sucessivas dos padrões nos resultados fornecidos pelo ICP.	.23
Tab.6. Efeito da taxa de introdução da amostra no ICP . .	.27
Tab.7. Resultados comparativos das análises de material vegetal de referência "Orchard Leaves".	.30
Tab.8. Efeitos do comprimento da bobina de dispersão e do volume injetado de amostra	.32
Tab.9. Determinação de Ca e Mg em calcários dolomíticos ,	.38
Tab.10. GSAM e SAM: resultados finais.	.47
Tab.11. Distribuição das amostras de solos nas diversas classes	.55

Tab.12. Teores dos elementos nos solos estudados	.58
Tab.13. Correlações.	.59
Tab.14. Alguns parâmetros estatísticos relativos ao con junto A	.60
Tab.15. Potencialidades das variáveis para separação en tre os diversos pares de classes.	.62
Tab.16. Resultados referentes a KARLOV	.63
Tab.17. Resultados finais das classificações dos solos estudados	.71

RESUMO

Estudos iniciais envolvendo preparo de amostras, provável composição elementar de solos, magnitude de efeitos de interferências espectrais e matriciais e sua supressão, sensibilidades analíticas e características do aparelho utilizado, levaram ao desenvolvimento de um método para determinação simultânea de Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V e Zn em solos, através de espectrometria de emissão atômica empregando plasma de argônio.

Como experimentos posteriores indicaram que este espectrômetro podia ser empregado em conjunção com sistemas automatizados baseados no conceito de "flow injection analysis" (FIA) e considerando-se as características favoráveis de tais sistemas, foram desenvolvidos métodos FIA-ICP para determinação de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, P e Zn em materiais vegetais e de Ca e Mg em rochas. As diversas vantagens destes sistemas relativamente aos sistemas ICP convencionais foram demonstradas.

A perspectiva de utilização de sistemas FIA-ICP em conjunção com o método generalizado das adições padrão (GSAM), visando automatizar este método que permite eliminação de interferências espectrais e matriciais, foi investigada. Resultados bem promissores foram obtidos.

Após análises multielementares de 122 amostras de solos representativos do Estado de S. Paulo e aplicação de métodos estatísticos e de conhecimento/reconhecimento de padrões, utilizando o programa de computação ARTHUR, aos dados obtidos, muitas conclusões acerca de relações interelementares foram possíveis. Finalmente, foi demonstrado que classificação de solos

a nível de unidade, baseada exclusivamente em resultados de análises químicas, é viável. De fato, após pré-processamento e seleção de variáveis, e aplicação de técnicas de separação KNN e SIMCA, utilizando-se estratégia de classificação em dois estágios, verificou-se que, em geral, porcentagens de amostras corretamente classificadas acima de 80% eram atingidas.

ABSTRACT

Initial studies involving sample preparation, elemental composition of soils, magnitude of spectral interferences and possibility of suppression, analytical sensitivities and characteristics of the involved apparatus, permitted the development of a method for the simultaneous determination of Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V and Zn in soils by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry.

As further experiments pointed out that this spectrometer could be employed in conjunction with flow injection analysis and considering the favourable characteristics of such systems, FIA-ICP methods for Al, B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Fe, P and Zn determinations in plant materials and Ca and Mg in rocks, were proposed. Several advantages of the FIA-ICP system relative to conventional ICP-AES were demonstrated.

The feasibility of the utilization of FIA-ICP systems in conjunction with the generalized standard addition method (GSAM) in order to eliminate spectral and matrix interferences, was investigated. Very promising results were achieved.

After multielemental analysis of 122 samples of representative soils of the State of Sao Paulo and application of statistical and pattern recognition methods employing the computer program ARTHUR, several conclusions related to interelemental relationships were attained. Finally, it was demonstrated that soil classification based only on chemical composition data, at the unity level, is possible. In fact, after preprocessing and selection of features and application of KNN and SIMCA, percentages above 80% of properly classified samples were attained, using a two step classification procedure.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A sempre crescente demanda por análises químicas elementares, principalmente em Agronomia, Ecologia, Geologia e Biomedicina, tem levado ao desenvolvimento de instrumentos de grande capacidade analítica, bem como à automação dos métodos tradicionais de análise. Dentre as modernas técnicas empregadas para análise simultânea multielementar, destaca-se a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio, ICP-AES^{*}, inicialmente desenvolvida em 1963 em Iowa (EUA) e, independentemente, em Oldbury (GB)^{1,2}. Devido às características favoráveis de precisão, exatidão e sensibilidade na análises de numerosos elementos e considerando-se ainda a rapidez e baixo custo da análise, a possibilidade de análise simultânea multielementar, a simplicidade de operação do instrumento e a larga faixa útil de concentrações^{**}, o ICP-AES tem sido exaustivamente empregado em análises rotineiras, conforme indicam recentes revisões^{3,4}. O processo de análise, detalhadamente discutido em artigos específicos^{5,6}, pode ser descrito sucintamente como segue.^{***}

A amostra, em fase líquida, é geralmente aspirada pneumaticamente por um fluxo de argônio, sofrendo nebulização, sendo o aerosol resultante arrastado até um plasma de argônio indu

* Neste trabalho, a sigla ICP-AES corresponde tanto à técnica envolvida (do inglês: "Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry") como ao espectrômetro (do inglês: "Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometer"), o qual é às vezes referido simplesmente como ICP.

** Do inglês: "dynamical range".

*** Para mais detalhes, V. apêndice A.

tivamente produzido por uma fonte de radiação eletromagnética de alta frequência. No plasma, as espécies químicas sofrem excitação, emitindo seus espectros de radiação característicos. O feixe de radiação emitido é então disperso, e as radiações emitidas nos diversos comprimentos de onda previamente selecionados são detectadas em válvulas fotomultiplicadoras. Os sinais elétricos produzidos, em geral proporcionais às concentrações dos diversos elementos a analisar, são usualmente processados por um computador anexo, o qual é responsável pelo controle e operação do espectrômetro e pelos cálculos dos resultados a serem fornecidos.

Idealmente, a concentração C_o de cada elemento a ser determinada poderia ser obtida através da medida da intensidade de sua linha de emissão mais favorável. A equação de resposta seria

$$R_{o,l} = C_o K_l \dots \dots \dots (I)$$

onde $R_{o,l}$ é a resposta relativa à l -ésima linha e K_l , sua constante de resposta, determinada com emprêgo de padrões. Evidentemente, em situações onde K_l varia com a concentração do elemento a analisar, a dependência $K_l = f(C_o)$ precisa ser determinada e a equação (I), modificada de acordo.

Em ICP-AES, a seletividade da linha l ao elemento s pode ficar comprometida em virtude da ocorrência de interferência espectral. Espécies interferentes podem contribuir na resposta correspondente à l -ésima linha através dos seguintes processos⁷: emissão de uma banda muito próxima ou mesmo coincidente com l ; emissão de um espectro contínuo de radiação, devido principalmente à recombinação íon-elétron; difusão da radiação emitida de maneira que uma parte da radiação espalhada afete $R_{o,l}$. Quando a interferência espectral é significativa, a equa

ção (I) deve ser expandida para

$$R_{o,l} = \sum_{s=1}^r C_{o,s} K_{s,l} \dots \dots \dots (II)$$

onde r é o número total de elementos, $K_{s,l}$ é a constante de resposta da linha l ao elemento s e $C_{o,s}$, sua concentração a ser determinada. Considerando-se as respostas $R_{o,l}$ para todas as linhas ($l = 1, 2, \dots, p$; p indicando o número do sensor considerado) e expressando-se a relação (II) em forma matricial,

$$[R_o] = [C_o] [K]$$

ou
$$[C_o] = [R_o] [K]^{-1} \dots \dots \dots (III)$$

onde $[R_o]$ é a matriz $m \times r$ das respostas $R_{o,l}$ referente a m amostras; $[C_o]$ é a matriz $m \times r$ das concentrações $C_{o,s}$ e $[K]$ é a matriz $r \times r$ das constantes de resposta $K_{s,l}$. Todos os valores $K_{s,l}$ precisam ser conhecidos antes das análises das m amostras, empregando-se, em geral, padrões espectrograficamente puros para isto

Outro tipo de interferência que pode se manifestar em ICP-AES é a interferência química ou matricial, que ocorre quando $K_{s,l}$ varia com a natureza ou meio ambiente da amostra. Também, a viscosidade da amostra afeta sua taxa de aspiração² e, neste caso, efeito análogo à interferência matricial, minimizado pelo emprêgo de bomba peristáltica^{8,9}, pode ocorrer. Nessas situações, a resposta $R_{o,l}$ correspondente, em ausência de interferência, ao elemento s de concentração C_o assume um valor $R'_{o,l}$ (Fig.1), o qual não pode ser utilizado diretamente para a obtenção de C_o . O método simples das adições padrão deve, então, ser utilizado.

Este método requer n sucessivas adições padrão do elemento s à amostra. Idealmente, as adições não devem interfe-

rir na magnitude do efeito matricial. Inicialmente e após cada adição, as respostas $R_{n,l}$ (ou $R'_{n,l}$) são medidas, sendo seus valores numéricos corrigidos de maneira trivial¹¹, se ocorrer aumento significativo no volume da amostra. A seguir, análise de regressão fornece o valor C_0 procurado, conforme indicado na Fig.1, o qual é independente do efeito matricial. Para que este método seja válido, é necessário que, na equação (I), $R_{0,l}$ seja nulo na ausência do elemento s . Desta forma, em ICP-AES, o método simples das adições padrão, para análise monoelementar, só pode ser empregado na ausência de interferências espectrais significativas, ou após sua correção.

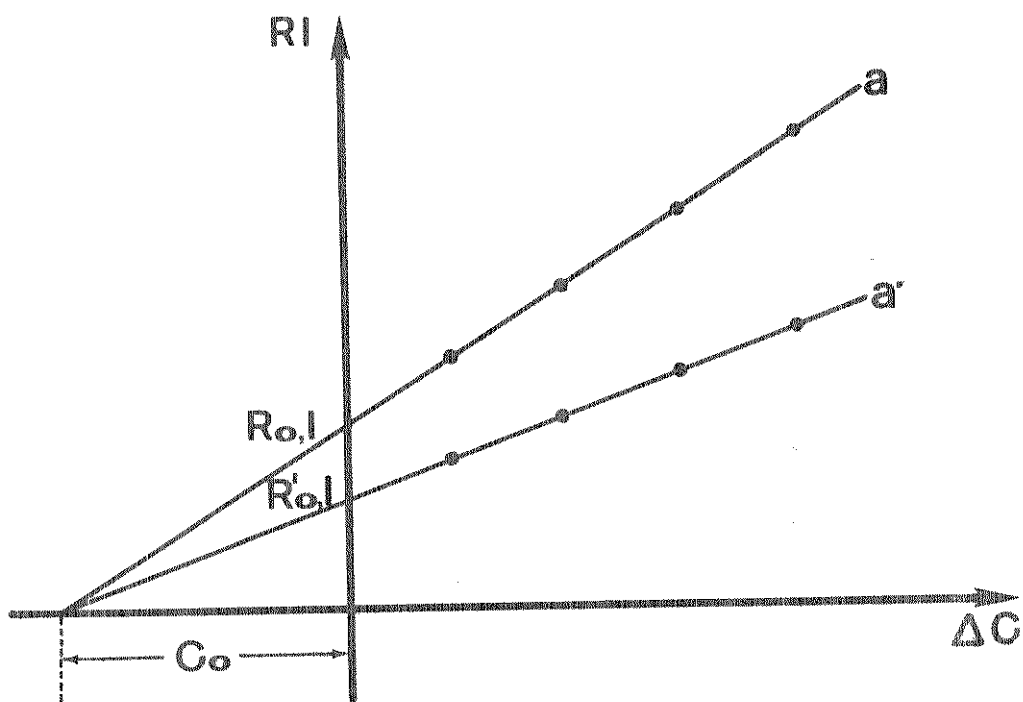


Fig.1. O método simples das adições padrão. ΔC representa as concentrações correspondentes às quantidades adicionadas, supostamente sem afetar o volume da amostra e R_l indica os sinais medidos; a equação (I) é obedecida. Ambas as amostras α e α' apresentam a mesma concentração C_0 do elemento a analisar, porém o efeito matricial reduz as intensidades dos sinais medidos correspondentes a α' . Para detalhes, veja o texto.

Quando se deseja eliminação total das interferências espectrais e matriciais, o método generalizado das adições padrão, GSAM* deve ser utilizado. Este método, cujo tratamento matemático^{11,12} recém proposto permitiu já aplicações em espectrofotometria¹¹ e em ICP-AES⁷, requer que n múltiplas adições padrão ($n > r$) sejam feitas à amostra, de forma a abranger o espaço r -dimensional das concentrações. A amostra é medida inicialmente e após cada adição ($n + 1$ vezes), sendo consideradas as respostas relativas às linhas correspondentes aos r elementos. Cada elemento afeta a resposta de pelo menos um dos sensores. Após correções relativas às expansões de volumes causadas pelas adições, obtêm-se

$$[R] = [C] [K]$$

onde $[R]$ é a matriz $(n+1) \times p$ das respostas correspondentes às $(n+1)$ medidas; $[C]$ é a matriz $(n+1) \times r$ com as concentrações totais ($\Delta C + C_o$) dos r elementos em cada uma das colunas (ΔC = concentração correspondente a cada quantidade adicionada) e $[K]$ é a matriz $r \times p$ das constantes relativas às contribuições de cada um dos elementos a todos os sensores. Muitos elementos de $[K]$ podem ser zero, se interferências espectrais não forem detectadas. Para o caso mais simples, supondo $n = p = r$, vale a seguinte relação¹²

$$[R] = [\Delta R] + [R_o] = [\Delta C] [K] + [C_o] [K]$$

onde $[C_o]$ é a matriz das concentrações procuradas, com todos os elementos de cada coluna iguais às concentrações iniciais; $[R_o]$ é a matriz das respostas iniciais correspondentes a $[C_o]$ e $[\Delta R]$ expressa as mudanças em respostas correspondentes à matriz $[C]$ das múltiplas adições padrão. Pode-se demonstrar¹² que:

* Do inglês: "Generalized Standard Addition Method".

$$[K] = \left([\Delta C]^t [\Delta C] \right)^{-1} [\Delta C]^t [\Delta R] \quad (IV)$$

e

$$[C_o] = \left([R] \left([\Delta C]^t [\Delta R] \right)^{-1} [\Delta C]^t - [I] \right) [\Delta C] \quad . . . (V)$$

Muitas vantagens resultam da aplicação do GSAM, dentre elas:

- tanto as concentrações iniciais como as constantes de resposta são determinadas de forma exata e eficiente, sendo, portanto, superadas interferências espectrais e matriciais;
- o sinal analítico disponível é utilizado de maneira global¹¹, nenhuma informação sendo perdida;
- as constantes de resposta são medidas durante as análises das amostras e, desta forma, variações a longo prazo em $[K]$ não afetam significativamente a exatidão dos resultados analíticos finais;
- para o caso linear ($K_{s,l}$ = constantes), análise de regressão fornece limites de confiança estatística nas constantes de resposta, os quais podem se propagar às concentrações iniciais¹¹;
- o modelo se aplica também a casos onde a resposta do instrumento não é linear¹²;
- desde que as colunas da matriz $[C_o]$ deveriam ser iguais, sua comparação fornece uma estimativa adicional da qualidade da análise;
- não é necessário que os sensores sejam seletivos^{11,12,13} e, então, em ICP-AES com GSAM, uma redefinição de linhas mais favoráveis, baseada mais em sensibilidade do que em seletividade, é recomendável⁷;
- o método GSAM permite que as verdadeiras funções de resposta para todas as linhas correspondentes a todos os elementos a analisar sejam determinadas e empregadas para caracterização das seletividades do instrumento inteiro. O desempenho do ins-

instrumento pode, então, ser avaliado empregando-se apenas uma amostra⁷, procedimento este bastante útil para projetos e ajustes de equipamento;

- não são necessárias adições padrão de elementos não associados a efeitos de interferência.

Entretanto, a necessidade de se efetuar muitas medidas em uma mesma amostra faz com que o GSAM apresente desvantagens no tocante ao maior volume de amostra requerido, às dificuldades de se promoverem as adições padrão e à diminuição da velocidade analítica, quando o processo é realizado manualmente. Estas desvantagens seriam minimizadas se um processo automático eficiente, requerendo pequenos volumes de amostra, fosse empregado para efetuar as adições.

Dentre os sistemas automáticos de análise química, destaca-se, por suas características de precisão, exatidão, velocidade analítica e consumo de amostras e reagentes, o sistema analítico empregando injeção em fluxo, FIA*, proposto em 1975¹⁴. Este sistema, desenvolvido inicialmente no Brasil¹⁵⁻¹⁸, utiliza injeção de amostras líquidas em um fluido carregador** não segmentado por ar. Um resumo do desenvolvimento histórico desta metodologia é apresentado no apêndice B deste trabalho. Após a injeção, é estabelecida uma zona de amostra muito bem definida^{14,19}, a qual sofre um processo contínuo de dispersão pelo fluido carregador à medida em que é transportada pelo mesmo em direção à unidade de detecção. No percurso analítico, a zona de amostra pode receber reagentes, bem como participar de diversos processos tais como diálise²⁰, extrações por solvente^{21,22}, pre-

* Do inglês: "Flow Injection Analysis".

** Do inglês: "carrier stream".

concentração por resinas de troca iônica²³, etc. O sistema de detecção mede a espécie de interesse produzida e, geralmente, um registrador coleta o sinal transiente medido, em forma de pico, cuja altura ou área²⁴ é proporcional à concentração do elemento a analisar. Espectrofotometria, potenciometria, espectrometria de absorção/emissão atômica, etc., já tem sido empregadas rotineiramente em FIA conforme indicam recentes monografia²⁵ e revisões^{26,27}.

Em 1978, Bergamin e colaboradores expandiram o conceito de FIA, com a proposição de sistemas em configuração de zonas confluentes²⁸, MZ*. Nestes sistemas, tanto a amostra como uma outra solução, em geral o reagente, são injetadas simultaneamente nos respectivos fluidos carregadores. A confluência destes provoca a mistura das zonas de amostra e de reagente de maneira reproduzível e sincronizada. Esta configuração, particularmente útil quando se deseja economia de reagentes, permite que adições à zona da amostra sejam efetuadas a uma velocidade bastante alta, já que os sistemas FIA são caracterizados por alta frequência analítica, às vezes superior a 400 determinações por hora¹⁵. Considerando-se ainda a simplicidade e estabilidade dos sistemas FIA, a reprodutibilidade típica dos métodos FIA-MZ (desvios padrão relativos das medidas em geral inferiores a 0,5%^{28,29}) e ainda o baixo volume de amostra requerido (frequentemente da ordem de μl ²⁷), nota-se que a conexão FIA-ICP-GSAM é bastante promissora.

Desta forma, um dos objetivos principais desta pesquisa foi o acoplamento FIA-ICP de maneira a ampliar o potencial de ambas as técnicas analíticas, inclusive permitindo o

* Do inglês: "Merging Zones"

fornecimento de amostras ao ICP por meio de bomba peristáltica, sem a necessidade da passagem da amostra pela mesma. Duas situações distintas foram investigadas: primeiro, quando a dispersão da amostra tende a zero, preservando a sensibilidade inerente do método espectrométrico e segundo, quando a dispersão da amostra é média²⁷, em um sistema FIA típico. Esta última situação permitirá a incorporação na tecnologia ICP-AES de diversos processos facilmente realizados em FIA, tais como dispersão controlada de amostra²⁷, reamostragem¹⁹, bifurcação de amostra¹⁷, diálise²⁰, destilação³⁰, préconcentração por extração líquido-líquido^{21,22} ou por troca iônica²³, adições padrão, etc. Algumas potencialidades do sistema FIA-ICP foram demonstradas nas análises multielementares de material vegetal e nas determinações de cálcio e magnésio em calcários dolomíticos, conforme discutido no capítulo II.

Outro objetivo importante deste trabalho foi a investigação da viabilidade do método FIA-ICP-GSAM para análise multielementar com eliminação automática de interferências, a ser utilizado em análises rotineiras. A comparação entre o método ICP-AES-GSAM empregando adições manuais⁷ e o método a ser proposto é indicada e discutida no final do capítulo II. Deve-se enfatizar que a proposição de sistemas FIA-ICP bem como estudos acerca da viabilidade de automação do GSAM são contribuições inéditas desta pesquisa.

Após as análises multielementares de todas as amostras, é obtido um grande número de dados, tornando-se necessário um tratamento matemático e estatístico destes. Frequentemente, métodos de conhecimento e de reconhecimento de padrões,

PR*, são utilizados para auxiliar o pesquisador na interpretação dos dados multivariados quando visualização direta não é possível e um tratamento aproximado ou análise estatística dos resultados não são viáveis. A pergunta geral a ser respondida por métodos PR é³¹: dado um conjunto de objetos e uma lista de medidas feitas nestes objetos, seria possível achar ou predizer uma propriedade dos objetos que não é mensurável, mas se relaciona com as medidas via alguma relação desconhecida?". A propriedade provavelmente implícita nos dados, pode estar associada à categorização dos objetos. Desta maneira, métodos PR são frequentemente empregados em situações onde classificação é o objetivo, conforme indicam recentes revisões³¹⁻³³.

A classificação de solos é muito importante, tanto em Pedologia como para determinar a utilização e manejo dos solos. Diversas classificações de solos foram propostas³⁴, a partir da tentativa de classificação feita em 1883³⁵. Critérios de classificação mudam de acordo com o conhecimento atual da Ciência do Solo, mas, em geral, todas as classificações propostas, inclusive a francesa³⁶ e a americana de 1970³⁷, se baseiam em características difíceis de serem mensuráveis tais como textura, profundidade do solo, presença de determinadas espécies minerais, cor, etc. Classificações numéricas já foram propostas^{38,39}, porém uma classificação baseada exclusivamente em dados de composição química elementar poderia ser relevante em Pedologia. Deve-se salientar que métodos PR tem sido frequentemente utilizados em problemas de classificação de artefatos arqueológicos⁴⁰, uísques⁴¹, materiais de laboratório⁴², componentes industriais⁴³, águas minerais³³, etc.

* Neste trabalho, a sigla PR pode se referir tanto a "Pattern Recognition" como a "Pattern Cognition", esta última expressão de difícil tradução do inglês para o português.

O outro objetivo principal deste trabalho foi, então, a aplicação de métodos estatísticos e de PR em estudos de solos visando verificar-se a possibilidade de uma classificação dos solos do Estado de S. Paulo, a nível de unidade*, baseada exclusivamente em resultados de análises químicas elementares. Resultados obtidos de relevância em Edafologia não são discutidos aqui, por ser esta uma pesquisa em Química Analítica. Espera-se, entretanto, que esta tese venha a ser contribuição também para pesquisas específicas de solos.

*Para esclarecimentos acerca do termo unidade, veja-se a ref. 44.

CAPÍTULO II

FIA-ICP-GSAM

II.1. Instrumentos

Foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica modelo 975 ICP AtomComp produzido pela Jarrell-Ash, o qual apresenta 40 canais analíticos. Este instrumento, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, era operado segundo os parâmetros especificados na Tab.1. O "software" básico implementado no computador PDP-8 pelo fabricante foi mantido e nenhuma correção de "background" foi aplicada. As calibrações foram feitas sempre utilizando-se de dois pontos: as concentrações de todos os elementos correspondentes aos pontos mais baixos eram zero e as concentrações dos elementos nos diversos padrões, correspondentes aos pontos mais altos, são indicadas na Tab.1. Para operação manual do ICP-AES, um intervalo de medida* de 10 segundos foi sempre selecionado, e todos os resultados foram obtidos em duplicata.

O sistema analítico de injeção em fluxo era constituído de bomba peristáltica MP-13 Ismatec provida de tubos de "tygon" para bombeamento, injetor proporcional, módulo de análise**, conectores, unidade de detecção e registrador. O injetor proporcional (Fig.2) com três seções de comutação 2:3:2⁴⁵ era feito em acrílico, consistindo de duas placas externas fixas e uma placa central móvel, acopladas por meio de dois parafusos

* Do inglês: "burn time".

** Do inglês: "manifold".

Tabela 1. Parâmetros instrumentais para o ICP-AES e concentrações dos padrões utilizados nas calibrações.

Condições de operação do espectrômetro.

Fluxos de argônio - refrigerante: 23 l.min^{-1} .

plasma : 0 l.min^{-1} .

amostrador : $0,5 \text{ l.min}^{-1}$.

Altura de observação - 16 mm acima da bobina de indução.

Potências empregadas - incidente : 1,5 kW.

refletida : menor do que 5 w.

Parâmetros analíticos.

Elemento	comprimento de onda (nm)	concentrações dos elementos nos padrões (ppm)	
		plantas e rochas	solos
Al	308,21	20	50
B	249,6 (2) ^a	10	10
Ba	455,4	-	10
Ca	317,9	100	10
Cd	228,8 (2) ^a	10	-
Co	228,6	-	10
Cr	267,7	-	10
Cu	324,7	10	10
Fe	259,9	10	50
K	404,72	100	100
Mg	279,09	100	10
Mn	257,6	10	10
Na	330,2	-	100
Ni	231,6 (2) ^a	-	10
P	214,9 (2) ^a	10	10
Pb	220,3	-	10
Sr	417,2	-	10
Ti	334,9	-	10
V	292,464	-	10
Zn	213,8	10	10
Zr	339,1	-	50

a) difração de segunda ordem.

com molas. Tiras de borracha de silicone eram colocadas entre as placas para prevenir vazamentos. A placa central do injetor era deslocada por meio de uma alavanca de latão, a qual podia ser operada manual ou eletronicamente; detalhes da eletrônica envolvida já foram descritos²³. O módulo de análise, montado de acordo com a Fig.3, era feito de tubos de polietileno de diâmetro interno igual a 0,8 mm. Estes tubos eram facilmente forçados nos ori-

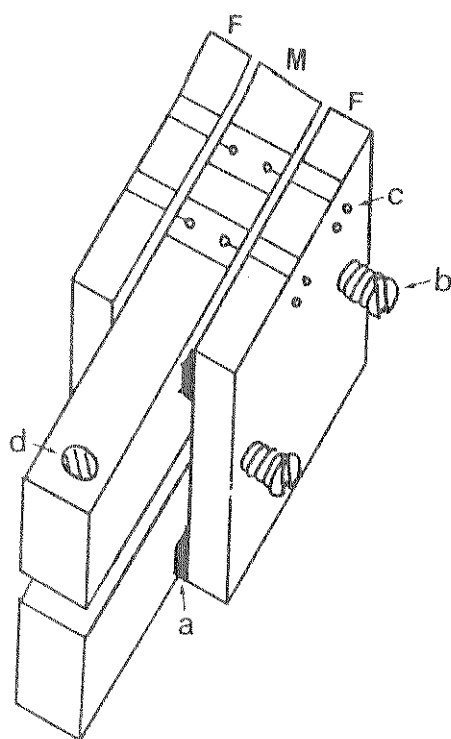


Fig.2. Injetor proporcional com duas seções de comutação. F e M representam as placas fixa e móveis do injetor, a indica tira de borracha de silicone, b representa parafuso provido de mola, c é um orifício para inserção de tubo de polietileno constituinte do módulo de análise e d é o local onde se insere a alavanca responsável pela comutação do injetor. Para detalhes, veja o texto.

fícios para inserção, nas placas do injetor e nos conectores de acrílico, já que estes orifícios eram levemente cônicos. As bobinas eram feitas enrolando-se tubos de polietileno de comprimentos apropriados em suportes cilíndricos de vidro, de diâmetro externo igual a 2 cm.

FIA e ICP-AES eram conectados quando a bomba peristáltica estava ligada, para evitar extinção do plasma. Isto era realizado conectando-se simplesmente a saída do módulo de análise à entrada do nebulizador de espectrômetro (ponto x, Fig.3) , de maneira igual à da conexão FIA-AAS^{29,46}.

Para medidas espectrofotométricas, um instrumento Varian, modelo 634-S equipado com célula de fluxo Hellma tipo 178-OS (passo ótico, 10mm; volume interno, 80 µl) foi empregado. Para espectrometria de absorção/emissão atômica, foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer, modelo 306, provido de lâmpadas de catodo ôco do tipo simples elemento. Foram seguidas as condições padrão de operação do instrumento fornecidas pelo fabricante, visando máxima sensibilidade com chama de ar-acetileno. O registrador empregado era um REC61 da Radiometer, provido de unidade de alta sensibilidade REA 112.

O tratamento dos dados foi realizado pelo computador PDP-10 da Universidade Estadual de Campinas. Na fase final desta pesquisa, programas de computação desenvolvidos permitiam a leitura dos dados fornecidos pelo ICP em forma de fita de papel perfurado e sua modificação em apresentação afim de serem utilizados diretamente em métodos PR.

II.2. Reagentes, amostras e padrões

Todos os reagentes eram de grau analítico, a água era recém destilada-deionizada e o argônio, líquido, era de alta pureza. As soluções tampão e as soluções de cianina eriocromo R, usadas em espectrofotometria, foram já descritas em trabalho anterior¹⁹.

As amostras de solos foram cedidas pelo Instituto Agronômico de Campinas e as amostras de rochas, calcários dolomíticos, eram provenientes do Maranhão, Brasil. Como material de referência para solos, uma amostra certificada de código SOIL 5⁴⁷, fornecida pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), foi utilizada.

Visando a determinação dos teores totais de elementos em solos e rochas, as amostras foram solubilizadas em procedimento similar àquêle já descrito⁴⁸. A 500 mg de amostra moída (60 mesh), seca ao ar e colocada em copo de teflon de 100 ml, eram adicionadas 3 a 5 gotas de água, para umedecimento, e, posteriormente, 1 ml de ácido nítrico concentrado e 4 ml de ácido perclórico concentrado. A mistura era colocada em banho de areia (aprox. 120°C) até secagem e, então, 10 ml de ácido fluorídrico 48% w/v eram adicionados. Após nova secagem (aprox. 105°C) a amostra era dissolvida em uma solução 0,5M de ácido clorídrico e transferida para balão volumétrico de 100ml, sendo o volume final completado com a mesma solução ácida. Este procedimento desenvolvido foi considerado adequado considerando-se a limpidez das soluções obtidas, a ausência de turbulência excessiva durante os ataques ácidos que em casos extremos poderia levar à perda de material e, principalmente, a precisão e exatidão dos resultados obtidos (Tab. 2).

Tabela 2. Análises da amostra de solo certificada SQIL 5. Os dados se referem a % (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti) ou ppm (B, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, - Pb, Sr, V, Zn, Zr) do elemento no solo. Os valores apresentados são médias de três análises e os números entre parênteses expressam os respectivos desvios padrão relativos, em %.

Elemento	resultados obtidos(a)	resultados corrigidos(b)	valores certificados	r.s.d.(c) das medi- das (%)
Al ^(d)	8,26 (2,02)	8,25 (2,02)	8,19 ± 0,26	1,07
B	72 (8,22)	58 (10,2)	63	1,08
Ba	548 (2,58)	542 (2,70)	562 ± 53	1,23
Ca	2,05 (0,61)	2,04 (0,61)	2,2	1,95
Co	35 (1,33)	14 (2,44)	14,8	1,02
Cr	69 (8,89)	36 (17,2)	28,9 ± 2,8	0,74
Cu	90 (2,99)	80 (3,23)	77,1 ± 4,7	1,96
Fe ^(d)	4,41 (0,97)	4,41 (0,97)	4,45 ± 0,19	0,49
K	3,65 (2,55)	2,94 (3,15)	1,86 ± 0,15	0,92
Mg	1,13 (0,89)	1,12 (0,89)	1,5	1,55
Mn	951 (0,69)	941 (0,70)	852 ± 37	1,17
Na	1,68 (2,10)	1,56 (2,22)	1,92 ± 0,11	2,83
Ni	23 (8,93)	15 (13,6)	13	5,21
P	0,138(2,13)	0,108(2,98)	0,11	1,95
Pb	285 (7,27)	143 (12,1)	129 ± 26	5,94
Sr	355 (1,03)	354 (1,03)	330	1,28
Ti	0,45 (1,19)	0,45 (1,19)	0,47	0,68
V	240 (1,56)	151 (1,97)	151	0,48
Zn	408 (19,6)	381 (20,7)	368 ± 8,2	17,69
Zr	82,6 (10,2)	65,7 (13,8)	221	5,27
K ^(e)	2,03 (3,76)		1,86 ± 0,15	(f)
Na ^(e)	1,68 (0,27)		1,92 ± 0,11	0,27
Zn ^(e)	362 (3,45)		368 ± 8,2	1,56

a. Interferências espectrais não corrigidas.

b. Interferências espectrais corrigidas utilizando-se a Eq. III.

c. Calculados a partir de dez repetições.

d. Valores obtidos a partir da amostra diluída.

e. Valores relativos a AAS.

f. Não determinado, por volume insuficiente de amostra.

Em estudos de solos, a análise de uma solução previamente em contacto com o solo é bastante importante, podendo eventualmente fornecer uma idéia quantitativa da fertilidade deste solo bem como subsídios para sua classificação³⁴. Desta maneira, termos como "solução extratora", "extrato de solo", "teores solúveis", "íons trocáveis", etc. são de uso frequente entre os cientistas de solos. Neste trabalho, para obtenção dos extratos de solos foi empregada uma solução extratora 0,025N em ácido sulfúrico e 0,05N em ácido clorídrico, a qual é especialmente recomendada para extração de metais⁴⁹. Foram misturadas 5 g de solo com 50 ml desta solução e, após agitação durante 15 minutos e repouso por 2 a 5 minutos, a suspensão sobrenadante foi filtrada (filtro S & S 589, faixa preta). Os extratos finais foram mantidos em frascos de polietileno.

As amostras de plantas foram mineralizadas por via úmida em bloco digestor BD40 produzido pela Technicon, empregando-se ácidos nítrico e perclórico, conforme procedimento já descrito⁵⁰. Como material de referência, "Orchard Leaves", de código SRM 1571⁵¹, fornecidas pelo National Bureau of Standards, New York (NBS) foram utilizadas.

Substâncias espectrograficamente puras da Johnson, Matthey and Co. (J. M. C. SpecPure Reagents) foram empregadas na preparação das soluções padrão estoque. Padrões multielementares de trabalho para análises de solos, rochas e plantas eram também 0,5M em ácido clorídrico ou 0,25M em ácido perclórico, de forma a apresentarem a mesma acidez que aquela das respectivas amostras. Para preparo dos padrões a serem utilizados nas análises dos extratos de solos, a própria solução extratora foi utilizada como diluente.

II.3. ICP-AES aplicada a solos

Considerando-se os limites de sensibilidade de ICP³, os teores médios prováveis dos elementos nas amostras⁵² o o procedimento para preparo destas, foram escolhidos vinte elementos a serem analisados (Tab.2). Análises de silício, que se volatiliza durante a dissolução das amostras ou de nitrogênio, quantitativamente convertido a amônio porém de difícil determinação por ICP-AES³ não foram cogitadas, mesmo considerando-se sua importância em classificação de solos.

Para cada elemento, foram feitas soluções padrão 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm, em 0,5M HCl, visando a obtenção dos limites superiores de determinação pelo ICP e a matriz $[K]$ (Eq. III). Para elementos onde linearidade na respectiva curva de calibração não foi observada ($r < 0,9$; $N=6$), nova série de padrões (0,50, 100, 150 e 200 ppm, em 0,5M HCl) foi elaborada com o mesmo propósito.

Na Tab.3 estão sumarizados os resultados obtidos , os quais entretanto são aproximados, desde que dependem das condições de operação do instrumento por ocasião das medidas. Estes valores são extremamente úteis para projetos de novas pesquisas por permitirem uma avaliação rápida e semiquantitativa das interferências espectrais a serem superadas. A matriz $[K]$ não é a presentada, apesar de ter sido empregada em cálculos, porque uma matriz que indica diretamente as interferências espectrais interelementares em forma de relações entre concentrações é de maior valor prático. As interferências causadas pelos diversos elementos no sinal analítico correspondente a sódio e potássio não foram determinadas porque êstes elementos são de difícil medida pelo ICP-AES³ e, então os correspondentes valores na Tab.3

seriam bastante altos e de pouca utilidade prática. A ausência de alguns dados na Tab.3 é devida a dois motivos:

- sinal insuficiente para ser medido pelo correspondente sensor; nesta situação o teletipo anexo ao ICP-AES fornece como resultado a notação < 0 .
- valores $K_{s,l}$ (Eq. II) variáveis em função da concentração do elemento interferente.

A Tab.4 indica os limites superiores de concentração do ICP-AES para os diversos elementos estudados, assim como os teores prováveis destes nos solos e a ocorrência de corte eletrônico. Desta maneira, considerando-se as informações constantes nesta tabela e o procedimento para preparo de amostras, pode-se concluir que, para análise de Fe, Al e Ti, diluição das amostras pode ser necessária.

A Tab.5 permite uma avaliação das sensibilidades do ICP relativamente aos diversos elementos considerados, nas condições de operação do instrumento relativas a este trabalho. As medidas foram realizadas após diluições sucessivas dos padrões utilizados para calibrações em análises de solos, com uma solução 0,5M em ácido clorídrico. Apesar de esta tabela ser útil por fornecer uma estimativa semiquantitativa das sensibilidades analíticas, seus valores não podem ser considerados como indicativos dos limites de sensibilidade em análises de solos porque, em solos, usualmente as sensibilidades são limitadas por efeitos de interferências espectrais.

Os resultados obtidos nas análises da amostra SOIL 5 antes e após a correção dos efeitos de interferências, por meio da Eq. III, são apresentados na Tab.2, a qual fornece também os valores recomendados e os desvios padrão relativos referentes aos elementos estudados, obtidos após análise de uma mesma so-

Tabela 3. Interferências espectrais. Os valores, obtidos a partir de análises de regressão linear, correspondem às concentrações hipotéticas medidas, em ppb, quando soluções 1 ppm dos elementos interferentes são analisadas. ND = não determ.

Elemento interfe- rente	concentrações hipotéticas medidas (ppb)																	
	Fe	Al	Zr	Mn	Zn	B	Co	Pb	Ni	Sr	Cr	Cu	Ca	Mg	Ti	V	P	Ba
Fe	-	.38	.15	.10	.50	.3	.15	.50	.16	.01	.30	ND	.4	.75	.01	1.4	2	.01
Al	.3	-	.01	.06	.01	.01	.01	1.2	.01	.001	.01	ND	.1	.09	.01	.03	2.2	.01
Zr	.3	3	-	.12	.1	.10	.14	.5	.15	.02	2	.002	3	1.8	.15	3.5	1.4	.5
Mn	5	2	.014	-	.01	.1	.05	.8	.1	.01	1.4	.3	.6	5	.01	.8	.9	.005
Zn	.1	.1	.07	.02	-	.05	.06	2	.2	ND	ND	ND	ND	ND	.04	.1	2	.01
B	.04	.5	.03	.3	.16	-	.05	.5	.1	.02	ND	1.2	ND	ND	.01	.06	.5	.01
Co	.12	2	.1	.04	ND	3.0	-	1.5	3	.1	.05	ND	1.5	.5	.07	.11	.7	.01
Pb	.01	.1	.01	.01	ND	.01	.01	-	.05	.01	.05	ND	1	.1	.02	.15	ND	.01
Ni	.2	1	.8	.5	4	.01	1	2	-	.1	ND	ND	4	1	.02	.05	.7	.1
Sr	.9	3	.1	.9	1	.02	.05	1	.3	-	ND	ND	2	.3	.05	.07	2	.06
Cr	ND	1	.1	.1	.1	.2	.5	.3	.1	.01	-	ND	3	1.2	.3	1.2	.8	.1
Cu	.2	1	.03	.02	7	.03	.2	6	.1	.5	ND	-	.3	.16	.06	.05	20	.01
K	ND	.1	.01	.003	ND	ND	.02	.1	.01	.001	ND	ND	.7	.3	.05	.05	.3	.02
Na	.05	.01	.01	.001	ND	ND	.01	.1	.03	.01	ND	ND	3	ND	.1	.1	.2	.1
Ca	.1	.1	.02	.02	.5	ND	.03	.4	.2	.3	.2	ND	-	.5	.1	.4	5	.05
Mg	.1	1	.02	.02	1	.04	.04	.5	.3	.01	1	ND	4	-	1	.5	2	.1
Ti	.5	15	1.5	.07	1	.05	3	2	.1	.01	.7	1.8	2	1	-	5	.7	1
V	.9	35	.15	.1	.3	ND	.1	.5	.07	.01	4	ND	4	2	.3	-	1.5	ND
P	.02	.06	.01	.002	ND	ND	.03	.08	.01	.01	.1	ND	.1	.1	.01	.1	-	.007
Ba	.01	.07	.01	.01	ND	ND	.2	.1	.2	.8	ND	ND	.01	.07	.01	.04	.04	-

Tabela 4. Teores médios prováveis dos elementos em solos; limites superiores de determinação pelo ICP-AES.

Elemento	Teor provável nos solos ⁵²⁻⁵⁴ (ppm)	Limite superior de linearidade ^(a) na curva de calibr.(ppm)	Corte eletrônico (ppm)
Al	$8 \cdot 10^4$	1000	
B	2 - 200	800	
Ba	100 - 5000	>400	462
Ca	4000	>400	417
Co	1 - 50	400	680
Cr	8 - 1000	700	
Cu	2 - 100	200	
Fe	$1 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^5$	200	
K	$2 \cdot 10^4$	800	
Mg	7000	400	
Mn	200 - 5000	200	
Na	$1 \cdot 10^4$	>1000	
Ni	8 - 500	600	
P	1000	>1000	
Pb	2 - 200	>1000	
Sr	80 - 1000	200	
Ti	1000 - 10000	200	
V	200 - 600	200	491
Zn	10 - 500	>200	295
Zr	80 - 4000	500	

a) Considerado como:

$$\frac{V_R - V_L}{V_R} \sim 0,1$$

onde V_R = valor a ser determinado pelo ICP-AES.

V_L = valor fornecido pelo ICP-AES. Quando a expressão acima é válida, V_L corresponde ao limite superior de linearidade da curva de calibração.

Tabela 5. Efeito das diluições sucessivas dos padrões nos resultados fornecidos pelo ICP. Os dados, em ppm, são médias de quatro repetições, sendo os correspondentes desvios padrão relativos, expressos em %, indicados entre parênteses. Ausência de dado é causada pelo fornecimento do resultado <0 pelo ICP.

Elemento	concentração	resultados fornecidos pelo ICP-AES				
Al	50,00	51,046 (1,62)	5,011 (1,43)	0,521 (3,37)	0,0621 (22,5)	
B	10,00	10,390 (2,46)	1,051 (2,35)	0,117 (2,16)	0,0124 (21,8)	
Ba	10,00	10,257 (0,63)	1,018 (0,10)	0,099 (0,69)	0,0099 (2,55)	0,0007 (22,9)
Ca	10,00	10,100 (0,43)	1,053 (1,40)	0,113 (2,74)	0,0110 (7,22)	
Co	10,00	9,980 (0,82)	1,020 (2,35)	0,102 (1,82)	0,0097 (3,16)	
Cr	10,00	9,888 (1,08)	1,004 (0,37)	0,082 (5,51)		
Cu	10,00	10,130 (1,29)	0,895 (1,47)			
Fe	50,00	49,500 (0,88)	5,113 (0,49)	0,536 (1,44)	0,0710 (1,21)	
K	100,00	99,907 (1,47)	1,260 (17,1)			
Mg	10,00	10,081 (0,99)	1,011 (0,45)	0,097 (7,60)		
Mn	10,00	9,867 (1,01)	1,006 (0,59)	0,099 (1,02)	0,0086 (5,88)	
Na	100,00	102,283 (2,97)	9,088 (1,26)	0,672 (15,8)		
Ni	10,00	9,827 (3,22)	1,002 (0,93)	0,096 (13,2)		
P	10,00	9,939 (0,45)	1,016 (1,85)	0,117 (8,44)		
Pb	10,00	10,153 (1,15)	1,039 (2,24)	0,095 (4,12)		
Sr	10,00	9,958 (0,66)	1,029 (0,50)	0,105 (0,17)	0,0109 (0,53)	0,0013 (7,79)
Ti	10,00	10,059 (0,71)	1,001 (0,17)	0,097 (0,53)	0,0082 (6,79)	
V	10,00	10,057 (0,74)	1,004 (0,69)	0,097 (2,16)	0,0077 (6,02)	
Zn	10,00	10,018 (0,73)	1,009 (2,78)	0,096 (2,28)		
Zr	50,00	49,393 (1,04)	5,174 (0,45)	0,521 (0,08)	0,0504 (3,10)	0,0067 (18,1)
Fator de diluição		1	0,1	0,01	0,001	0,0001

lução amostra. No tocante à eliminação das interferências espectrais, GSAM seria mais acurado do que este procedimento utilizado. Aliás, nosso interesse no GSAM foi originado quando a magnitude das interferências espectrais nestas análises foi verificada. Desde que o tempo não permitiu o desenvolvimento do método FIA-ICP-GSAM e sua aplicação na análise multielementar de solos visando sua classificação através de métodos PR, uma abordagem intermediária foi considerada:

- para todas as amostras de solos, efeitos grosseiros de interferência foram removidos com emprêgo da Eq. III e os dados resultantes foram utilizados nos estudos de solos;
- desde que alguns elementos foram determinados de maneira insatisfatória (Tab.2) sua análise por espectrometria de absorção ou emissão atômica foi necessária. Ainda, alguns elementos não foram considerados nos estágios finais dos estudos envolvendo PR, conforme é discutido no capítulo III.
- a viabilidade do sistema FIA-ICP-GSAM foi estabelecida, de tal forma que outros estudos com solos envolvendo este mesmo tema poderão ser mais exatos do que este. Entretanto, deve-se enfatizar que já foi demonstrado⁵⁵, que os métodos PR são relativamente pouco influenciados pela exatidão das análises.

Para análise de ferro e alumínio na amostra SOIL 5, diluição da amostra com uma solução 0,5M em ácido clorídrico se tornou necessária, afim de que as concentrações finais se situassem na faixa útil de concentrações do ICP (Tab.4). No tocante às análises dos teores totais dos elementos em todas as amostras, foram igualmente realizadas diluições em todas as amostras. As duas séries foram medidas e um programa de computação foi desenvolvido para escolher a partir de qual série os resultados analíticos referentes a ferro, alumínio e titânio deveriam ser

calculados.

Devido às más condições de medida relativamente a sódio, potássio (características do ICP-AES³) e zinco (problema eletrônico posteriormente solucionado) e considerando-se ainda, que os teores médios totais de potássio e sódio em todas as amostras eram bem menores do que aqueles relativos a SOIL 5 (Tab. 12), as análises destes elementos foram também efetuadas em espectrômetro de absorção/emissão atômica. Foi utilizado sistema FIA-AAS^{24,29}, no qual potássio e zinco eram determinados por espectrometria de absorção atômica e sódio, por espectrometria de emissão atômica. Os resultados do ICP relativos a cálcio foram considerados satisfatórios: experimentos preliminares envolvendo análises de onze amostras, inclusive a SOIL 5, indicaram que os resultados analíticos para aquele elemento obtidos por ICP-AES ou por FIA-AAS não diferiam significativamente entre si ao nível de 99% de probabilidade.

Os resultados relativos a zircônio não apresentaram boas características de precisão e exatidão, isto sendo provavelmente devido à precipitação de fluoreto de zircônio, muito insolúvel. Esta precipitação levaria a um abaixamento dos resultados obtidos, o que é visível na Tab.2. Investigações mais detalhadas a este respeito não foram conduzidas por que este elemento contribui com pouca informação no tocante à classificação dos solos, conforme discutido no capítulo III.

Observa-se na Tab.2 que, para alguns elementos (B, Co, Cr, V), a eliminação das interferências empregando-se a Eq.III leva a um abaixamento drástico da concentração calculada. Nesta situação, o valor inicialmente obtido era bastante influenciado pelos interferentes e a exatidão dos valores corrigidos, muito

dependente dos valores $K_{s,l}$. Pequenas variações na matriz $[K]$ poderiam, então, levar a variações significativas nos valores C_o corrigidos. Neste caso, emprêgo do GSAM como garantia de exatidão analítica é recomendado.

As reprodutibilidades das medidas pelo ICP foram avaliadas em termos de desvios padrão relativos, após dez medidas sucessivas da mesma solução SOIL 5; as reprodutibilidades dos valores C_o , as quais incluem tanto a precisão do preparo da amostra como de sua medida, foram calculadas após medidas da amostra SOIL 5 preparada em triplicata e expressas em têrmos de desvios padrão relativos. Nota-se, na Tab.2, que a correção dos valores C_o com emprêgo da Eq.III leva a um aumento do desvio padrão relativo, o qual é explicado pela teoria da propagação dos êrros, já que muitas subtrações são envolvidas.

II.4. O sistema FIA-ICP

Inicialmente, foi investigado o efeito da taxa de introdução de amostra no ICP. A amostra (100 ppm Ca + 100 ppm Mg, em 0,5M HCl) era bombeada diretamente no nebulizador, em uma geometria de volume infinito^{56,57}, sendo desnecessária, por tanto, a utilização do injetor. Intensidades de fluxo entre 0,42 e 6,6 ml.min⁻¹ foram testadas. Os resultados são indicados na Tab. 6. Verifica-se que, em acórdância com trabalho anterior⁸, a intensidade ótima deste fluxo depende do elemento considerado, porém o sinal medido é pouco afetado por variações neste fluxo, dentro do intervalo investigado. Neste experimento, verificou-se que quando o fluxo de bombeamento da amostra era superior a 5,0 ml.min⁻¹, flutuações na potência refletida tornaram-se observáveis. Em casos extremos, estas flutuações po-

Tabela 6. Efeito da taxa de introdução da amostra no ICP.

Intensidade do fluxo (ml.min ⁻¹)	Emissão relativa (a)	
	Ca	Mg
0,42	88,3	43,1
1,0	109,2	85,8
1,6	108,1	95,5
2,0	109,5	94,3
3,0	106,8	97,2
4,0	102,0	102,1
5,0	105,5	101,0
6,6	97,1	83,9

a) A intensidade relativa à aspiração pneumática da amostra sob condições padrão de operação do ICP é igual a 100,0.

dem levar à extinção do plasma. Como compromisso entre sensibilidade analítica, estabilidade do plasma e velocidade da análise, esta última sendo muito dependente da vazão do fluido carregador da amostra²⁷, uma intensidade de 3,2 ml.min⁻¹ foi escolhida. Este fluxo é maior do que a taxa de aspiração pneumática da amostra sob condições normais de operação do ICP, a qual é de aproximadamente 1 ml.min⁻¹. Deve-se ressaltar que as respostas do ICP relativas a alguns elementos como Cu, B, Sr, etc. são bastante influenciadas pela taxa de bombeamento da amostra⁸ e, desta forma, em sistemas FIA-ICP concernentes à análise de apenas um elemento, esta taxa deve ser definida antes do projeto do sistema. Para análises multielementares, um fluxo otimizado deve ser escolhido, sendo tão intenso quanto possível para minimizar o nível de interpenetração de amostras^{*}, porém considerando

* Do inglês: "carryover".

-se os elementos específicos a analisar, a matriz $|K|$ e a estabilidade do sistema. Para verificação do desempenho do sistema e sua variação com a taxa de bombeamento da amostra, o GSAM pode ser empregado⁷.

Após a definição da vazão a ser fornecida ao ICP, foi projetado o sistema FIA-ICP utilizado para análises de plantas e dos extratos de solos, cujo diagrama de fluxo^{*} é apresentado na Fig.3A. Quando o injetor permanece na posição de amostragem especificada na figura, a amostra é aspirada pela bomba peristáltica, enche o "loop" de amostra, o qual define exatamente o volume a ser utilizado, e o seu excesso é descartado ou recuperado. Quando o injetor é comutado para a posição alternativa, aquela de injeção, um segmento de amostra^{**} é intercalado^{***} no fluido carregador da amostra. Uma zona de amostra muito bem definida é então originada^{14,19,27}, a qual sofre contínua dispersão à medida em que é transportada para o nebulizador do ICP sendo posteriormente medida e descartada. O processo inteiro é apresentado de maneira didática na Fig. 4A. Considerando-se que a sensibilidade era crítica na análise de alguns elementos, a dispersão da amostra neste sistema foi mantida tão baixa quanto possível, empregando-se para isto grande volume injetado de amostra e linha de dispersão curta. Estes fatores são dominantes na dispersão em FIA^{25,27}. Desde que o "loop" de amostra é bem maior do que a bobina de dispersão, o fator de dispersão¹⁹ para este sistema tende a um, preservando desta maneira a sensibilidade intrínseca do ICP-AES. O sistema é ajustado de tal forma

* Do inglês: "flow diagram".

** Do inglês: "sample plug" ou "sample bolus".

*** Este termo é superior ao termo "injetado"⁵⁸, o qual é mantido neste trabalho por razões de desenvolvimento histórico.

que somente a porção mediana da zona de amostra, na qual uma situação estacionária tende a ser atingida, é medida pelo ICP; nesta porção, a relação sinal:ruído é ótima. Neste sistema, o comando para operação do ICP e a injeção da amostra eram feitos manual e simultaneamente, e um tempo de retardo* de 1s foi empregado.

É bem conhecido em FIA que, quando volumes excessivamente grandes de amostra são empregados, a velocidade analítica fica bastante comprometida²⁵. Neste projeto, esta desvantagem foi superada comutando-se o injetor de volta à posição de amostragem imediatamente após a medida da amostra. Desta forma, a porção posterior da zona de amostra ainda no interior do "loop" de amostra é empurrada pela próxima amostra em direção ao esgôto, e não em direção ao detector, a uma vazão bem mais alta do que aquela do fluido carregador de amostra. O processo inteiro pode ser considerado como um processo de reamostragem**¹⁹, no qual uma porção da zona de amostra é selecionada e medida e a outra porção é descartada.

Os resultados analíticos obtidos com o sistema 3A/4A nas análises de material vegetal certificado são apresentados na Tab.7, a qual fornece também resultados obtidos por ICP-AES operado convencionalmente, bem como valores retirados da literatura. A concordância entre os resultados obtidos e os valores recomendados indica que o preparo das amostras foi feito adequadamente. Nota-se também que para alguns elementos, particularmente aqueles mais facilmente determináveis em ICP-AES (menores desvios padrão relativos) as precisões das medidas realizadas no sistema

* Do inglês: "préburn time". Retardo para o início da medida da amostra ou: intervalo de tempo entre o instante do comando para operação do ICP e o início da medida.

** Do inglês: "zone sampling".

Tabela 7. Resultados comparativos das análises de material vegetal de referência "Orchard Leaves". Os dados se referem a % (Ca, K, Mg ou P) ou ppm (Al, B, Cu, Fe, Mn ou Zn) dos elementos nas folhas. Números entre parênteses indicam desvio padrão relativo, *r* em %; *a* se refere ao método proposto e *b* à ICP-AES normal. Para detalhes, V. texto.

Elemento	FIA-ICP-AES ^a		ICP-AES ^b		Valores recomendados	Ref. 61 ^b	Ref. 62 ^b	Ref. 6 ^b
Al	225,1 ± 4,1	(1,8)	207,9 ± 9,0	(4,4)	-	201	-	234 ± 79
B	32,1 ± 0,6	(1,8)	32,7 ± 0,7	(2,1)	33 ± 3	34,31	37 ± 10	41 ± 7
Ca	2,067 ± 0,076	(3,7)	2,146 ± 0,067	(3,1)	2,09 ± 0,03	2,084	2,10 ± 0,05	1,99 ± 0,07
Cu	13,7 ± 0,2	(1,7)	13,3 ± 0,2	(1,8)	12 ± 1	13,01	14,2 ± 1,9	17 ± 4
K	1,48 ± 0,09	(6,0)	1,48 ± 0,04	(3,2)	1,47 ± 0,03	1,453	1,65 ± 0,08	1,60 ± 0,07
Mn	93,8 ± 3,3	(3,6)	96,4 ± 2,5	(2,7)	91 ± 4	88,21	90,8 ± 2,2	101 ± 2
Mg	0,586 ± 0,014	(2,6)	0,556 ± 0,018	(3,3)	0,52 ± 0,02	0,639	0,58 ± 0,02	0,62 ± 0,02
Fe	334,3 ± 11,2	(3,3)	333,2 ± 7,9	(2,4)	300 ± 20	238,2	273 ± 18	183 ± 12
P	0,217 ± 0,004	(2,0)	0,206 ± 0,007	(3,4)	0,21 ± 0,01	0,193	0,189 ± 0,005	0,22 ± 0,005
Zn	25,9 ± 1,0	(4,0)	25,5 ± 0,7	(2,9)	25 ± 3	25,74	27,9 ± 2,2	28 ± 5

FIA-ICP tendem a ser superiores às aquelas relativas à operação manual do ICP.

Efeitos do volume injetado de amostra (25, 100 e 500 μ l, correspondendo aproximadamente a "loops" de amostra de 5, 20 e 100 cm) e comprimento da bobina de dispersão (40 e 140 cm) foram investigados com o sistema 3A/4A e empregando-se o mesmo padrão (100 ppm Ca + 100 ppm Mg, em 0,5M HCl) citado acima. Para cada sistema foi obtida uma estimativa do perfil do pico medido de seguinte maneira. A amostra era injetada e, após um intervalo de tempo ΔI , era acionado o comando para o ICP iniciar a medida. Apenas a radiação de comprimento de onda 317,9nm(Ca) foi considerada, sendo o intervalo de medida de apenas 1 s. Uma varredura em ΔI^{**} permitia, então, a obtenção de uma estimativa do perfil do pico medido, o qual é característico para cada sistema. Os resultados obtidos, em geral concordantes com os valores teóricos esperados⁵⁹, são apresentados na Tab.8. Os dados referentes à bobina de 40 cm são aproximados porque, quando aquela bobina foi empregada, a precisão das medidas se deteriorou. Às vezes, desvios padrão relativos das medidas no intervalo de 10% a 20% foram calculados. Nesta situação, os correspondentes sistemas FIA-ICP eram muito rápidos, causando dificuldades na definição dos valores ΔI .

A largura do pico à meia altura^{***} é um parâmetro importante em projetos FIA-ICP porque o intervalo de medida deve ser compatível com este valor. É interessante notar que quando a bobina de 140 cm foi empregada, a largura do pico à meia

* Do inglês: "measured peak profil".

** Do inglês: "A ΔI scan".

*** Do inglês: "half peak width".

Tabela 8. Efeitos do comprimento da bobina de dispersão e do volume injetado de amostra. Os dados se referem ao sistema FIA-ICP indicado na Fig. 3A.

Comprimento da bobina de dispersão (cm)	"loop" da amostra (cm)	parâmetros do pico medido			
		largura ^(a) (s)	fator de dispersão	tempo de limpeza ^(b) (s)	$\Delta I_{\max}^{(c)}$ (s)
40	5	3	0,21	10	-4
40	20	6	0,26	10	-2
40	100	12	0,93	10	4
140	5	10	0,09	12	8
140	20	11	0,18	14	8
140	100	13	0,78	16	13

a) largura do pico à meia altura.

b) relativo a um grau de interpenetração de amostras de aproximadamente 1%.

c) intervalo de tempo entre o instante de injeção e da medida da porção mais concentrada da zona de amostra.

altura torna-se menos dependente do volume injetado (Tab.8). Pode-se concluir, então, que em sistemas FIA-ICP apresentando maiores graus de dispersão da amostra, a "loop" pode eventualmente ser substituído sem a necessidade de redefinição do intervalo de medida no ICP.

O fator de dispersão normalmente reflete a máxima concentração da zona de amostra relativamente à concentração original desta¹⁹. Em sistemas FIA-ICP, este fator deve ser determinado a partir da estimativa do perfil do pico medido. Se este fator for determinado da maneira usual¹⁹, no sistema FIA-ICP, ele não terá o mesmo significado como em outros sistemas FIA, nos quais a altura do pico é utilizada para fins analíticos. De fato, à medida em que o intervalo de medida aumenta, o fator de dispersão calculado para o sistema FIA-ICP de forma usual torna-se menor, apesar de que a dispersão física da amostra é a

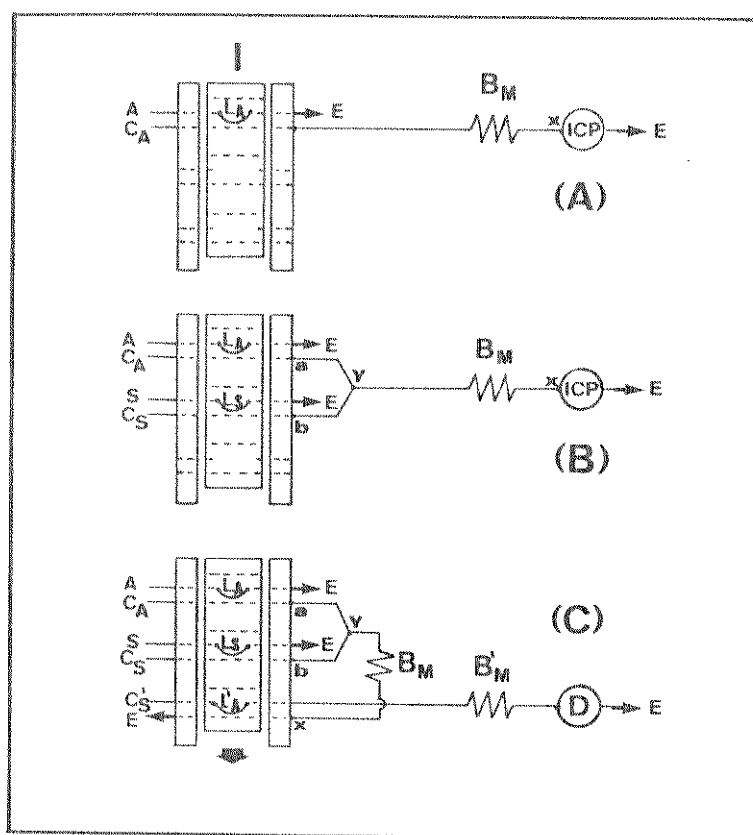


Figura 3. Diagrama de fluxos dos sistemas empregados para análises de plantas ou solos (A), para análises de rochas (B) e para estimar a verdadeira distribuição axial da amostra próxima à entrada do nebulizador do ICP (C).

I representa o injetor na posição de amostragem, com a amostra (A) enchendo o "loop" de amostra (L_A) e indo ao esgoto (E). No sistema 3A, a taxa de aspiração de amostra é de $9,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ e no sistema 3B, tanto a amostra como a solução padrão (S) são aspiradas a $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. As linhas ay e by são linhas de sincronismo (4 cm); M_C são as bobinas de dispersão (40 cm - 3A e 140 cm - 3B); x representa o contacto entre o módulo de análise e o ICP e E indica descarte para o esgoto. No sistema 3A, o fluido carregador de amostra (C_A), bombeado a $3,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, é constituído por soluções 0,25M HClO₄ (análises de plantas) ou 0,5M HCl (análises de solos); B_M = 300 cm. No sistema 3B, os fluidos carregadores da amostra e do padrão interno fluem a $1,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo constituídos por uma solução 0,5M HCl; os "loops" de amostra

e de padrão são de comprimento igual a 20 cm. O intervalo de medida referente aos sistemas 3A e 3B é de 10 s, exceto por ocasião da obtenção do per pil do pico medido, quando este intervalo era de 1 s. No sistema 3C, C_A e C_S são substituídos pela solução tampão, o segundo fluido carregador de amostra (C'_A) é também constituído pela solução tampão, fluindo a $3,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, o segundo "loop" de amostra (L'_A) é de 5 cm, a segunda bobina de dispersão (M'_C) é de 110 cm, uma solução de cianina eriocromo R é usada simulando a amostra e os demais parâmetros são os mesmos relativos ao sistema 3B. Para detalhes. V. texto.

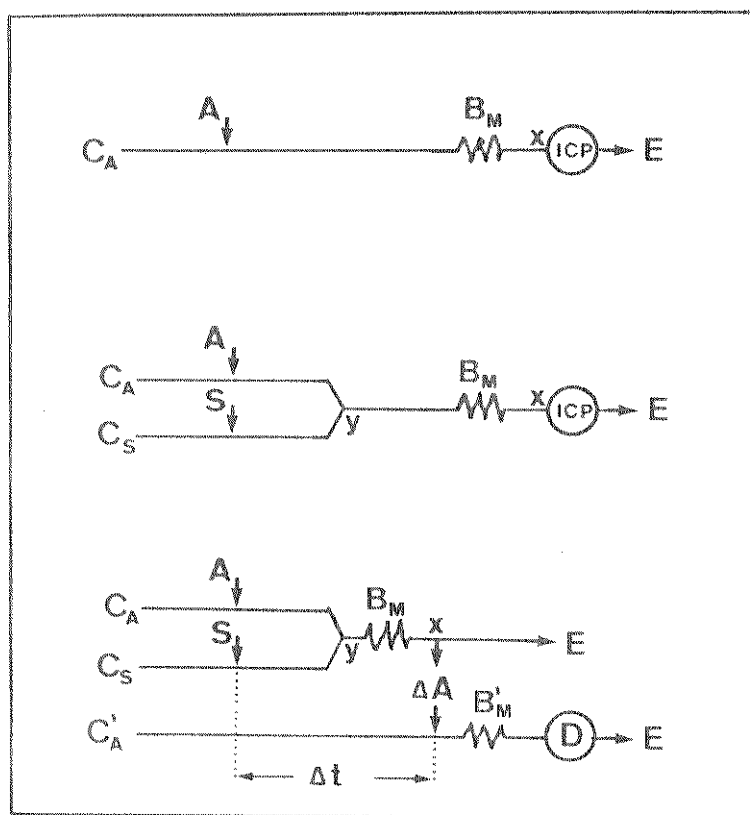


Figura 4. Representação didática dos sistemas FIA indicados na Fig.3.

mesma.

O tempo de limpeza é indicado na Tab.8 por ser um parâmetro importante: dele depende a máxima velocidade analítica para cada grau de interpenetração de amostras. Também, o tempo de amostragem deve ser compatível com o tempo de limpeza. Seria importante a comparação entre os tempos de limpeza relativos a um sistema FIA-ICP e ao sistema normal ICP-AES. Neste trabalho, entretanto, tal estudo não pode ser feito porque a retirada e colocação de amostras a serem medidas no ICP, quando feitas manualmente, não seriam reproduzíveis.

O último parâmetro apresentado na Tab.8 indica o intervalo de tempo entre o instante de injeção da amostra e aquele correspondente à medida da porção mais concentrada da zona da amostra. É boa prática injetar a amostra ao mesmo tempo em que o comando para operação do ICP é acionado ($\Delta I \approx 0$), quando não se dispõe de comandos mais sofisticados. Isto é conseguido empregando-se valor adequado para o tempo de retardo. Evidentemente, o tempo de retardo é dependente de $\Delta I_{\max}$.

Para análise das rochas, calcários dolomíticos, era necessária dispersão das amostras no sistema FIA-ICP, tendo em vista os teores de cálcio e magnésio a serem determinados e os limites superiores de determinação destes elementos pelo ICP (Tab.4). Em sistemas FIA caracterizados por dispersão média^{25,59} um sinal transiente é sempre medido. Desde que a "software" presente disponível no PDP-8 não era compatível com medida de sinais transientes e considerando-se ainda a possibilidade de ocorrerem diferenças nos instantes de injeção e de comando para iniciar medida pelo espectrômetro, a técnica de padronização interna tornou-se necessária. O sistema indicado nas Figs. 3B e 4B

foi, então, projetado na configuração de zonas confluentes²⁸, a fim de que a solução do padrão interno pudesse ser adicionada à zona de amostra de modo sempre reproduzível. Este sistema é simétrico²⁸, de forma a permitir uma perfeita superposição das zonas confluentes⁶⁰.

Quando o injetor permanece na posição de amostra - gem indicada na Fig. 3B, tanto a amostra como a solução padrão estão enchendo os respectivos "loops", seus excessos podendo ser descartados ou armazenados. Após a comutação do injetor, as duas zonas estabelecidas confluem no ponto x de forma reproduzível e sincronizada. A dispersão continua na bobina de dispersão e após um intervalo de tempo apropriado, quando a zona de amostra atinge o ICP, sua medida é realizada. Após a detecção, a amostra é descartada e o injetor é comutado de volta à posição indicada na Fig. 3B, iniciando um outro ciclo. Neste sistema, somente relações entre medidas são utilizadas para os cálculos dos resultados analíticos.

O perfil do pico medido neste sistema foi obtido da maneira descrita acima; a solução 100 ppm Ca + 100 ppm Mg em 0,5M HCl foi empregada como amostra, e uma solução 0,5M HCl foi colocada em substituição à solução do padrão interno. A partir do perfil do pico medido (Fig. 5A) foram definidos um tempo de retardo de 8 s e um intervalo de medida de 10 s: nesta situação, mais de 80% do sinal transiente disponível era medido. Experimentos paralelos mostraram que pequena antecipação ou retardo (2 s) da injeção relativamente ao instante do comando para operação do ICP levavam a diminuição de resultado obtido, indicando que o valor do tempo de retardo fora corretamente escolhido.

O sistema 3B/4B foi, então, utilizado para as análises das rochas. Como padrão interno, cádmio foi empregado por

que:

a) sua concentração em rochas e solos é usualmente muito baixa;⁵⁴
 b) o sinal analítico relativo ao cádmio, no ICP, não é praticamente perturbável por outros elementos presentes nas amostras; testes preliminares indicaram que nenhum efeito na resposta do sensor referente a cádmio podia ser observado quando soluções 400 ppm em Fe, Al, Ti, Ca e Mg eram sucessivamente medidas; c) as interferências espectrais de cádmio nas análises dos outros elementos, inclusive cálcio e magnésio, são negligíveis; experimentos preliminares indicaram que mesmo quando uma solução 1000 ppm em cádmio era medida, sua contribuição nas respostas relativas a cálcio e magnésio não eram observáveis; esta não é, entretanto uma condição *sine qua non*; d) ICP-AES do cádmio é realizada sob condições favoráveis, sendo bastante boa a sensibilidade do método espectrométrico para este elemento³. A concentração da solução padrão interno foi escolhida como 20,00 ppm Cd, em 0,5M HCl, de forma a que os parâmetros da correspondente curva de calibração fossem adequados. Nesta situação, efeitos de memória não foram relevantes. De fato, ao se medir um sinal transiente relativo a Cd sucessivamente por quatro vezes, notou-se que já a resposta correspondente à terceira leitura era fornecida pelo teletipo como < 0 .

Os resultados das análises de cálcio e magnésio em calcáreos pelo método proposto são apresentados na Tab. 9, a qual indica também, para comparação, os resultados obtidos com ICP-AES normal. Nesta última situação, foram necessárias diluições das amostras (1 + 9, com 0,5M HCl) realizadas manualmente antes das medidas. As pequenas variações entre resultados são provavelmente devidas a erros nas diluições manuais das amostras, e não a diferenças entre os procedimentos de medida.

Tabela 9. Determinação de cálcio e magnésio em calcários dolomíticos. Os dados, obtidos com o método proposto (a) e com o método convencional (b), se referem a porcentagens dos elementos nas rochas.

Amostra	Ca		Mg	
	a	b	a	b
1	8,42	8,48	5,63	5,54
2	12,28	12,05	2,11	2,06
3	14,14	14,17	8,07	7,98
4	3,19	3,33	2,36	2,42
5	10,81	10,04	6,12	6,16
6	10,95	11,34	6,44	6,82
7	4,33	4,50	2,55	2,64
8	9,08	9,31	5,83	5,77
9	9,29	9,88	6,57	6,79
10	5,89	6,13	2,84	2,92

Afim de se avaliar as precisões das medidas, a amostra de número 8 foi analisada dez vezes pelos dois métodos. Foram calculados os desvios padrão relativos das medidas obtidas pelo método proposto (1,34% e 1,76% relativamente a Ca e Mg) e pelo método normal (3,30% e 1,76% relativamente a Ca e Mg). Deve-se salientar que o efeito das diluições manuais das amostras não está incluso nestes dois últimos valores, já que estes se baseiam em medidas realizadas na mesma solução. A melhoria em reprodução analítica pode ser explicada da seguinte forma. Em FIA, um fluido contínuo está sempre alcançando o plasma e uma situação aproximadamente estacionária é atingida, independentemente da presença ou não da amostra. Na operação normal do ICP com aspiração pneumática de amostra, uma bôlha de ar é aspirada durante a substituição das amostras, a qual causa uma brusca per

da desta situação estacionária no plasma. Emprego de maiores tempos de retardo podem minimisar êste efeito. Deve-se considerar, também, que o fluxo provido por uma bomba peristáltica é provavelmente mais estável do que a taxa de aspiração pneumática da amostra pelo ICP.

O sistema FIA-ICP da Fig. 3B é muito estável. Após uma hora de operação, os sinais analíticos medidos referentes a um padrão (100 ppm Ca + 100 ppm Mg; em 0,5M HCl) sofreram variações de apenas -1,0% para o cálcio e +0,7% para o magnésio. As linearidades das curvas de calibração no intervalo 0 - 500 ppm foram verificadas para ambos os elementos. Coeficientes de regressão linear de 0,99991 (Ca) e 0,99975 (Mg) foram calculados a partir de 10 pares de valores, indicando que as constantes de resposta $K_{s,l}$ (Eq.1) para estes elementos são constantes para o sistema FIA-ICP-AES.

II.5. Desempenho do ICP como detector em FIA

Os dados constantes na Tab.8 indicam de maneira semiquantitativa que a utilização do ICP-AES como unidade de detecção em diversos sistemas FIA não modifica de maneira drástica o perfil do pico medido, do qual dependem muitas características do sistema FIA. Entretanto, uma avaliação mais exata do desempenho do ICP para o sistema FIA indicado nas Figs. 3B e 4B era necessária porque, além de este sistema ser empregado nas análises de rocha e posteriormente ser modificado a fim de ser empregado em conjunção com GSAM, êste sistema requer a medida de um sinal transiente pelo ICP. Idealmente, a performance de um detector pode ser avaliada comparando-se o perfil do pico medido com a verdadeira distribuição axial da zona da

amostra nas vizinhanças da unidade de detecção. O perfil do pico medido relativamente ao sistema 3B/4B foi obtido conforme descrito na pg. 31 desta; para a obtenção de uma estimativa da distribuição axial da zona da amostra na entrada do ICP, foi utilizado o sistema FIA indicado nas Figs. 3C e 4C. Este sistema pode ser considerado como aquêle da Fig. 3B/4B com a inclusão de um processo de reamostragem¹⁹.

Na situação indicada pela Fig. 3B, os "loops" de amostra e de padrão interno estão sendo carregados. Quando o injetor é comutado para a posição alternativa, ambos os volumes selecionados de amostra e de padrão são introduzidos nos respectivos fluidos carregadores, e o segundo "loop" de amostra é colocado no mesmo percurso. A confluência das zonas e os processos de dispersão envolvidos procedem como no sistema 3B/4B. Após um intervalo de tempo Δt ¹⁹, quando a zona de amostra ainda está passando pelo segundo "loop", o injetor é comutado de volta à posição especificada na Fig. 3C, iniciando novo ciclo. Este simples movimento faz com que uma porção da amostra seja selecionada e injetada no segundo fluido carregador. Isto origina uma segunda zona de amostra, a qual é similarmente processada e medida. Uma representação didática do processo de reamostragem é indicada na Fig. 4C.

Quando o segundo "loop" de amostra é muito pequeno, atuando quase como um amostrador puntual, uma varredura em Δt faz com que a zona de amostra inteira seja passo a passo transferida para o segundo fluido carregador. Isto permite que o detector forneça uma imagem da distribuição axial da amostra na vizinhanças do ponto x o qual, no sistema 3B, corresponde à junção FIA-ICP. A verdadeira distribuição axial da zona de amostra na entrada do nebulizador do ICP pode, então, ser avaliada, in-

dependentemente das dispersões ocorrendo após o processo de reamostragem e das características da unidade de detecção.

Para este experimento, detecção espectrofotométrica (450 nm) foi utilizada. Uma solução colorida, cianina e-riocromo R, foi empregada simulando a amostra e uma solução tampão acetato foi usada em substituição ao fluido carregador e ao padrão interno. O tampão evita a ocorrência de variações de pH na solução colorida causadas pela dispersão da zona de amostra, as quais modificariam a absortividade molar do composto colorido.

A Fig.5 permite uma comparação entre o perfil do pico medido (A) e uma aproximação da verdadeira distribuição axial da zona de amostra (B) próxima à interface FIA-ICP. Todos os valores são expressos em unidades relativas e referidos às medidas obtidas quando volumes infinitos de amostra⁵⁷ foram empregados. Percebe-se que a forma do pico medido depende muito mais do sistema FIA do que do detector ICP. De fato, as similaridades entre larguras de pico à meia altura, alturas de picos e tempos de limpeza sugerem que, no sistema 3B, o ICP se comporta como um detector para o qual efeitos de volume morto* ou tempo de resposta não são relevantes. Isto é um resultado prático importante e talvez inesperado, considerando-se as grandes dimensões do nebulizador.

A abscissa relativa à curva 5A é expressa em ΔI e os valores Δt se referem à curva 5B. Desde que o valor ΔI é igual ao valor Δt menos um intervalo constante de tempo, o qual inclui o tempo de retardo, as duas curvas da Fig.5 não são superpostas. O perfil do pico medido pode ser deslocado para a esquer

* Do inglês: "dead volume".

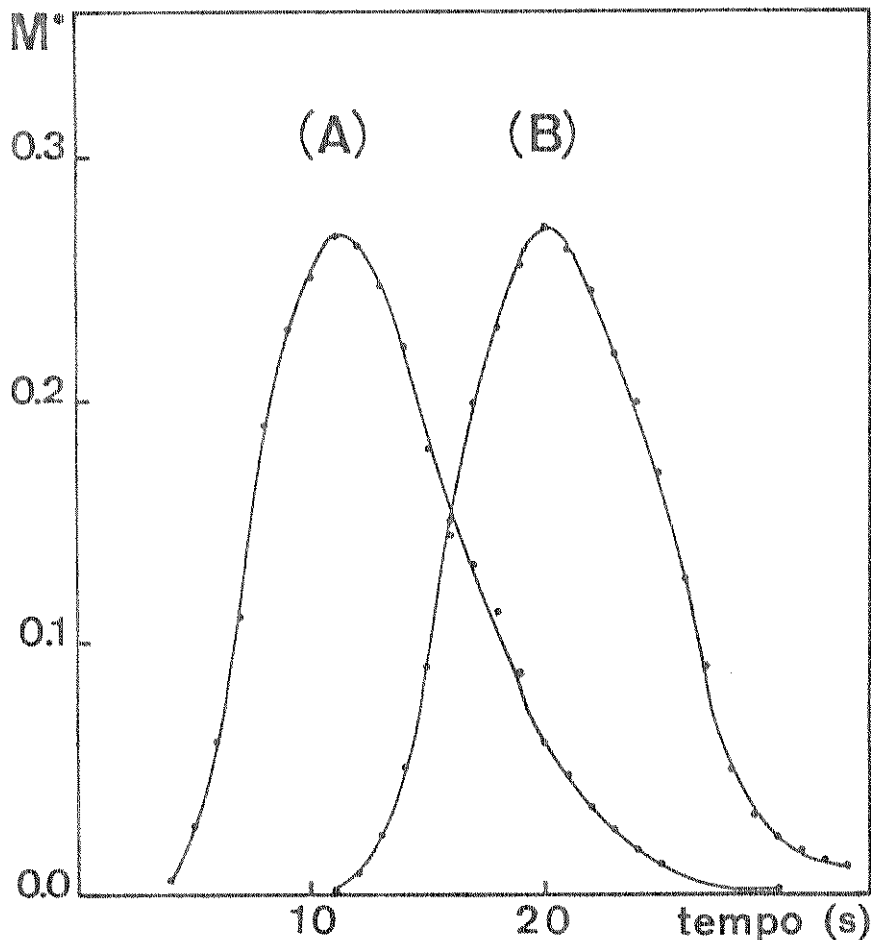


Figura 5. O perfil do pico medido (A) e a estimativa da verdadeira distribuição axial da zona de amostra (B) próxima à entrada do nebulizador. Abscissa corresponde a valores Δt ou ΔI e M^* é a relação entre uma dada medida e aquela correspondente à configuração de volume infinito⁵⁷. O perfil do pico medido se baseia em dados relativos a Ca. Para detalhes, V. texto. da, na figura, empregando-se maiores tempos de retardo.

Desde que o tempo de limpeza ao nível de 1% de interpenetração de amostras é menor do que 15 s (Fig.5), é evidenciado que mais de 240 amostras por hora poderiam ser analisadas no sistema 3B/4B. Esta frequência de amostragem não foi atingida neste trabalho, entretanto, por que o tempo requerido pelo teletipo para escrever os resultados limitava a velocidade analítica a apenas 80 amostras por hora. Esta limitação será superada após o desenvolvimento de "software" no PDP-8 que permita o armazenamento de dados na memória do computador e posterior listagem dos resultados após análise de todas as amostras. Isto

levará a uma grande economia de mão de obra e de argônio, além de permitir uma mais eficiente incorporação do GSAM ao sistema FIA-ICP. Estudos focalizando este ponto acham-se atualmente em andamento.

O ICP poderia ser um fator limitante na frequência analítica em sistemas FIA mais rápidos. Esta possibilidade não foi investigada por duas razões práticas. Primeiro, quando velocidades analíticas extremamente altas são atingidas, o tempo disponível para medida pode se tornar insuficiente, causando perda de precisão analítica. Também, seria difícil verificar se o ICP estaria acompanhando um sistema FIA muito rápido, porque as incertezas em ΔI aumentariam, devido a este valor depender de operação manual do sistema. Entretanto, este tipo de problema deverá ser atacado de modo a ser viável um sistema FIA-ICP-GSAM envolvendo um número elevado de adições padrão.

II.6. O sistema FIA-ICP-GSAM

A viabilidade do sistema FIA-ICP-GSAM foi investigada analisando-se uma amostra padrão (40,00 ppm Ni + 40,00 ppm Cu + 2,00 ppm Zn, em 4% HNO_3) pelo método GSAM, sendo que as adições padrão requeridas era realizadas manualmente ou através de FIA. Esta amostra, como também o ICP-AES e os parâmetros para sua operação, eram os mesmos relativos a trabalho anterior⁷, o qual indica uma descrição dos tipos de interferências espectrais envolvidas entre Ni, Cu e Zn e fornece um estudo de propagação de erros. Uma variação do método GSAM que requer a parti-

ção da amostra em alíquotas¹¹, denominada PGSAM*, foi escolhida por não ser afetada pela aspiração da amostra pelo ICP e por ser mais apropriada para FIA.

Para análise empregando-se PGSAM com adições manuais de padrões, um procedimento similar àquele descrito⁷ foi seguido. Nove alíquotas de 25,00 ml de amostra foram preparadas de modo que a cada elemento correspondiam três alíquotas. A estas alíquotas foram adicionados cinco, dez e quinze ml da correspondente solução padrão. As concentrações dos padrões, preparados também em 4% HNO₃, eram: 100,0 ppm Ni, 100,0 ppm Cu e 50,0 ppm Zn. O teor de zinco na correspondente solução padrão era bastante alto, comparativamente ao teor deste elemento na amostra, porém foi mantido, afim de que os resultados a serem obtidos pudessem ser comparados com aqueles constantes na Ref.7. Testes preliminares indicaram que, se o padrão de Zn fosse 5,00ppm neste elemento, o resultado C_o para Zn seria melhor. Após as adições, tanto a amostra original como suas alíquotas foram medidas por ICP-AES, utilizando-se intervalo de medida de 10 s, sendo considerados os valores médios de quatro medidas. Estes valores eram expressos em intensidades de cada canal analítico relativas a uma corrente constante causada por uma fonte estabilizada de radiação de Hg. Destes valores, eram subtraídos os valores correspondentes à medida de um branco (4% HNO₃), a qual era feita antes do início da série de adições de determinado elemento. Este procedimento minimiza o efeito de variações instrumentais que afetem a linha básica**. Todos os valores medidos foram transferidos para a Universidade Estadual de Campinas, on

*Do inglês: "Partition Generalized Standard Addition Method".

**Do inglês: "drift".

de um programa de computação desenvolvido pela Infometrix Inc.¹³ em Seattle, Washington, USA e adaptado para o computador PDP-10 da UNICAMP por Mário César Ugulino de Araújo, foi utilizado para os cálculos envolvidos.

Para permitir a conjugação FIA-ICP-GSAM, um sistema FIA-ICP similar ao indicado na Fig. 3B foi projetado com os seguintes parâmetros: fluidos carregadores - solução 4% HNO_3 ; volumes injetados de amostra e de padrão - 500 μl ; bobina de dispersão - 40 cm; tempo de retardo - 1 s; demais parâmetros - especificados na Fig. 3B.

Este sistema foi projetado em configuração simétrica afim de que perfeita superposição entre as zonas de amostra e de padrão fôsse atingida. Para confirmação desta simetria, o seguinte experimento foi realizado. Inicialmente, a amostra era injetada normalmente sendo a solução branco (4% HNO_3) utilizada como padrão. A seguir, invertia-se a situação de forma que o "loop" de padrão fôsse utilizado para a amostra e vice-versa. Após três repetições, obteve-se o fator 0,9829 dividindo-se a média das leituras referentes ao sistema proposto por aquela relativa ao sistema invertido. Para este experimento foram consideradas apenas as medidas correspondentes ao sensor do níquel, devido às boas características de medida deste elemento pelo ICP. Evidentemente, este fator foi posteriormente utilizado como fator de correção para os resultados obtidos.

A reprodutibilidade das adições foi considerada adequada. De fato, medindo-se a amostra dez vezes calculou-se o desvio padrão relativo das medidas como sendo 1,48%. Considerando-se que a reprodutibilidade da medida pelo ICP também contribui para este valor, pode se concluir que as injeções são realizadas de maneira precisa neste sistema FIA-ICP. Deve se salien-

tar que a utilização de cádmio como padrão interno não levou a uma melhoria desta reprodutibilidade. Isto se deveu principalmente a dois motivos. Primeiramente, a utilização de grandes volumes injetados e consequente tendência de eliminação do gradiente de concentrações na porção mediana da zona da amostra faz com que pequenas variações em ΔI (compensadas pelo uso do padrão interno) não afetem de maneira significativa os valores fornecidos pelo ICP. Também, a divisão de duas quantidades medidas leva inevitavelmente a um aumento da variância total. Desta maneira, a técnica de padronização interna não foi utilizada para este sistema FIA-ICP-GSAM.

Para análise da amostra padrão empregando-se PGSAM e sistema FIA-ICP, o seguinte procedimento foi seguido. A amostra era injetada ($n + 1$) vezes e o correspondente padrão era continuamente substituído, de maneira a permitir a obtenção de $[R_0]$ e de $[R]$. Inicialmente, para se obter $[R_0]$, a própria solução branco (4% HNO_3) era empregada como solução adicionada e, a seguir, soluções padrão 15,00 ppm Ni, 25,00 ppm Ni, 40,00 ppm Ni, 15,00 ppm Cu, 25,00 ppm Cu, 40,00 ppm Cu, 7,50 ppm Zn, 12,50 ppm Zn e 20,00 ppm Zn (todas 4% em HNO_3) eram sucessivamente utilizadas. A mesma ressalva relativa à concentração de Zn procede para esta situação. O experimento foi realizado com duas repetições e as médias dos valores de intensidades relativas fornecidas pelo ICP foram consideradas. As leituras correspondentes ao branco eram obtidas simplesmente acionando-se o comando para operação do espectrômetro sem a concomitante comutação do injetor. O tratamento dos dados obtidos foi o mesmo realizado com referência ao método PGSAM-ICP-AES normal.

Os resultados finais obtidos são indicados na Tab.

Tabela 10. GSAM e SAM : resultados finais. Os valores de concentração indicados se referem a ppm dos elementos na amostra, os dados entre parênteses correspondem a erros relativos^(a), expressos em %, e os valores constantes na matriz $[K]$ indicam as contribuições dos elementos nos diversos sensores.

$$(a) \text{ erro relativo} = \frac{|\text{valor verdadeiro} - \text{valor calculado}|}{\text{valor verdadeiro}}$$

Elemento	Ni	Cu	Zn
valores verdadeiros	40,00	40,00	2,00
FIA-ICP-GSAM	40,20 (0,50)	39,28 (1,80)	2,12 (6,00)
ICP-GSAM manual	39,03 (2,42)	42,52 (6,30)	1,92 (4,00)
FIA-ICP-SAM	40,52 (1,30)	37,02 (7,45)	2,37 (18,5)
valores verdadeiros, Ref.7	39,82	40,41	1,968
GSAM, Ref.7	38,89 (2,33)	41,71 (3,21)	1,976(0,35)
SAM, Ref.7	39,13 (1,73)	41,74 (3,29)	2,422(23,1)

Matriz $[K]$ - sistema proposto.

Elemento	Ni	Cu	Zn
Sensor Ni	269,4	3,63	-6,26
Sensor Cu	-29,54	831,4	12,06
Sensor Zn	0,92	11,48	2749

Matriz $[K]$ - Ref. 7

Sensor Ni	0,8537	-0,0002	0,0137
Sensor Cu	0,0051	1,822	0,0162
Sensor Zn	0,0042	0,0362	2,734

10, a qual permite avaliar algumas potencialidades do sistema FIA-ICP-GSAM. Valores calculados a partir do método simples das adições padrão, SAM^{*10} , também são fornecidos na tabela, de modo a permitir uma avaliação do erro envolvido na análise desta amostra quando interferências espectrais não são consideradas. As diferenças entre valores obtidos pelos dois métodos envolvendo o PGSAM são provavelmente devidas a dificuldades materiais no preparo das soluções e a limitações na precisão das medidas de pequenas intensidades de radiação emitidas. As duas matrizes indicadas na Tab. 10 não podem ser diretamente comparadas entre si porque não se relacionam ao mesmo instrumento e por serem expressas em unidades diferentes. Apesar disto, pode-se notar bastante similaridades entre elas, tais como as relações entre os correspondentes valores nas diagonais das matrizes, as interferências entre Zn e Cu e vice-versa. etc.

Durante o desenvolvimento dos experimentos, foram ressaltadas diversas vantagens do sistema FIA-ICP-GSAM relativamente ao sistema ICP-GSAM manual, tais como:

- para análise de m amostras pelo sistema FIA-ICP-GSAM, apenas uma série de soluções padrão é requerida, enquanto que, no sistema ICP-GSAM com adições manuais, uma série de soluções precisa ser preparada relativamente a cada amostra. Espera-se, ainda, que com a utilização de sistemas FIA com reamostragem, o número de soluções padrão a serem preparadas seja igual ao número de elementos envolvidos na análise.
- durante a aplicação do método FIA-ICP-GSAM, o grau de diluição da amostra é mantido constante, de forma a preservar a magnitude do efeito de interferência matricial. Cálculos visando eliminação do efeito de expansões do volume da amostra causadas pelas

adições não são, então necessários.

- as leituras referentes à solução branco podem ser facilmente efetuadas entre as leituras relativas às alíquotas de maneira que variações na linha básica são mais eficientemente corrigidas. A possibilidade de contaminação da solução branco, constituinte do próprio fluido carregador, é muito pequena no sistema FIA-ICP-GSAM.

- todas as vantagens do sistema FIA-ICP relativas ao sistema usual ICP-AES valem também para o sistema FIA-ICP-GSAM relativamente ao sistema normal ICP-GSAM.

Evidentemente, muito há ainda a ser realizado: automação completa do sistema, incorporação de sistema FIA com reamostragem, aplicação do método a amostras reais, etc. Estudos acerca destes itens estão presentemente planejados ou em execução.

CAPÍTULO III

CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS

III.1. Métodos de PR e o programa ARTHUR

Foi utilizado o programa de computação ARTHUR⁶³, escrito em Fortran IV, disponível na Universidade Estadual de Campinas, o qual permite a aplicação de métodos estatísticos e de PR a estudos que requerem análise de dados multivariados. As potencialidades deste programa, bem como a descrição dos principais métodos de préprocessamento de variáveis, de representação visual de distribuições x -dimensionais e de PR já foram focalizadas em trabalho anterior realizado por este mesmo grupo de pesquisa³³. Nesta tese, foram utilizados os seguintes métodos, cujos nomes correspondem aos nomes das respectivas sub-rotinas constantes no ARTHUR.

CHANGE - permite que mudanças nos conjuntos de dados, envolvendo escolha de variáveis, redefinição de classes, mudanças de arquivos de dados ou transformações nos valores numéricos das variáveis. A transformação logarítmica $y \rightarrow \ln(y + 1)$ foi utilizada, sendo y o valor numérico original. Esta transformação é recomendada afim de que a distribuição dos dados se aproxime da distribuição normal.

CORREL - fornece a matriz das correlações intervariáveis, indicando também o intervalo de confiança relativo ao valor da correlação, bem como a probabilidade de a correlação ser significativa.

SCALE - fornece a média aritmética, desvio padrão absoluto e relativo, intervalo de variação^{*}, valor mínimo e máximo, bem como índices de assimetria relativos às diversas variáveis. Possibilita também o escalamento^{**} das variáveis; neste trabalho, autoescalamento foi feito de forma a que a média aritmética relativa a cada variável fosse zero e a variância, unitária. As variáveis resultantes são chamadas autoescaladas³³.

WEIGHT - permite avaliar quantitativamente a utilidade de cada variável para a separação de duas classes⁴¹. Neste trabalho, o peso de variância foi empregado, o qual é recomendado também quando as variáveis não apresentam distribuição normal. O peso de variância é calculado como a relação entre a variância interclasse e a variância intraclasse, para cada variável relativamente a duas classes. Quando o número de classes consideradas é maior do que dois, pode-se calcular o peso global de variância para cada variável como a média geométrica dos pesos de variância relativos a esta variável para a separação de cada par de classes^{33,42}. Após os cálculos de todos os pesos globais de variância correspondentes a todas as variáveis, determinam-se os valores ponderados, multiplicando-se os dados iniciais pelos respectivos pesos globais de variância, de maneira a enfatizar aquelas variáveis com maior potencial no tocante à habilidade em separar as diversas classes. Então, este método de preprocessamento de variáveis requer que a classificação das amostras, ou pelo menos de algumas amostras (conjunto de treinamento^{***}), seja conhecido *a priori*. Desta forma, este método é específico pa

* Do inglês: "range".

** Do inglês: "scaling".

*** Do inglês: "training set".

ra PR supervisionado^{*}, requerendo variáveis autoescaladas
 DIST - fornece a matriz das distâncias entre amostras. A distância entre amostras tem significado quando se supõe que cada amostra, em um problema PR típico, pode ser considerada como um ponto no espaço x -dimensional cujas coordenadas correspondem às variáveis envolvidas. Neste trabalho, apenas a distância euclidiana foi calculada, a qual é válida também quando maiores dimensões são consideradas.

KARLOV - realiza a transformação KARHUNEN-LOEVE^{64,65}, a qual é muito útil para seleção de variáveis, para indicação da dimensionalidade do problema⁶⁶, como também para mapeamento^{*} do conjunto de amostras. O método inicialmente calcula a matriz de covariância, cujos elementos $C_{i,j}$ comparam as variáveis i e j como

$$C_{i,j} = \frac{\sum_{k=1}^m (y_{i,k} - \bar{y}_i)(y_{j,k} - \bar{y}_j)}{(m-1)}$$

onde m é o número de amostras, $y_{i,k}$ é o valor numérico da i -ésima variável da k -ésima amostra, e $\bar{y}_i$ é a média aritmética desta variável relativamente às m amostras. A seguir, os autovalores λ_i e os autovetores μ_i para $i = 1$ até r são calculados resolvendo a equação

$$C\lambda_i = \mu_i\lambda_i$$

Desde que cada autovalor é proporcional à variância ao longo do correspondente autovetor, uma medida da porcentagem de variância correspondente a cada autovalor (%V) pode ser calculada como

$$\%V = 100 \lambda_i / \sum_{i=1}^r \lambda_i \dots \dots \dots (VI)$$

* Para esclarecimentos acerca dos diversos tipos de métodos PR, refira-se, por exemplo, à Ref. 31.

** Do inglês: "display".

Desta forma, são geradas novas variáveis, combinações lineares das variáveis iniciais, as quais podem ser ordenadas de maneira que a primeira delas contenha a maior quantidade de variância e que cada sucessiva nova variável contenha a próxima maior variância residual. Então, redundâncias nos dados podem ser minimizadas eliminando-se as últimas novas variáveis, cujas correspondentes variâncias são negligíveis. Desta forma, este método tem sido muito utilizado para ordenação e seleção de variáveis, indicando também a composição das novas variáveis relativamente às variáveis iniciais. Se apenas os dois primeiros autovetores são utilizados como coordenadas de um gráfico cartesiano bidimensional, o emprêgo de KARLOV permite o mapeamento das amostras, indicando também a porcentagem da informação contida nos dados que está disponível para visualização.

SELECT - diminui o número de variáveis, gerando características linearmente independentes (ortogonais), as quais retêm a identidade das variáveis originais⁶⁷. O processo é uma ortogonalização de Schmidt, comumente utilizada para ortogonalização dos orbitais moleculares³³. Inicialmente, as variáveis são autoescaladas e normalizadas. A variável mais importante é então selecionada sem transformação. Neste trabalho, esta importância foi avaliada através do peso global de variância. A seguir, as outras variáveis são decorrelacionadas da primeira, processo este que gera novas variáveis que mantêm em parte a identidade das variáveis originais. Depois, é selecionada a mais importante das $(r - 1)$ variáveis e removidas as correlações entre as $(r - 2)$ variáveis remanescentes e a última selecionada. O processo continua até que o número de variáveis a serem selecionadas seja atingido ou o peso global de variância da última variável escolhida

seja muito próximo da unidade⁶³.

SIMCA - permite a classificação de uma amostra com base na semelhança entre esta amostra e modelos de classes definidos por meio de análise de componentes principais^{*68}. O número de componentes principais para descrição de cada classe pode ser determinado usando a técnica de validação cruzada^{**}. Este método, que se aplica a variáveis autoescaladas, permite, então, a classificação de objetos a determinada classe indicando, também, de forma semiquantitativa, a qualidade desta classificação, bem como prevendo a possibilidade de determinada amostra não pertencer a nenhuma das classes modeladas.

KNN - permite a classificação de determinada amostra com base na regra do vizinho mais próximo^{***}, ou seja, a amostra pertence à classe a que os seus K vizinhos mais próximos pertencem⁶⁹. Evidentemente, o conceito de distância se relaciona à matriz distância.

Além destes foram empregados, em experimentos preliminares, métodos como GRAB, HIER, etc, não descritos aqui por não serem apresentados nesta os respectivos resultados. Igualmente subrotinas utilizadas para fornecimento de dados ao ARTHUR, terminação, obtenção de gráficos, etc., não são aqui descritas por serem triviais.

III.2. Conjuntos de dados

Foram selecionadas 122 amostras dos solos Podzôli-

* Do inglês: "principal component analysis"

** Do inglês: "cross validation".

*** Do inglês: "K-nearest neighbor rule", conforme Ref. 33.

co Vermelho Amarelo, Latossolo Roxo, Latossolo Vermelho Escuro, Terra Roxa Estruturada, Latossolo Vermelho Amarelo e Cambriossolo, já previamente classificadas pelo Instituto Agrônômico de Campinas⁴⁴. Estes solos correspondem a 80,53% da superfície da quadrícula* de Campinas⁴⁴. Considerando-se que a área urbana abrange 6,25% desta área e lagoas e represas cobrem 0,51%⁴⁴, nota-se que apenas 12,61% da área considerada não é coberta por algum dos solos acima. A Tab. 11 indica o número de amostras utilizadas relativamente a cada solo, de agora em diante considerado, por simplicidade, como classe. Apenas o horizonte B dos solos** foi considerado, por ser o mais representativo e frequentemente relacionado à problemática da classificação³⁵.

Tabela 11. Distribuição das amostras de solos nas diversas classes.

Classe	Solo	número de amostras
1	Podzólico Vermelho Amarelo	33
2	Latossolo Roxo	29
3	Latossolo Vermelho Escuro	28
4	Terra Roxa Estruturada	10
5	Latossolo Vermelho Amarelo	13
6	Cambriossolo	9

* Área de 2874 km², situada entre as coordenadas geográficas 22°30' - 23°00' S e 47°00' - 47°30' W, abrangendo total ou parcialmente os municípios de Campinas, Valinhos, Monte-Mór, Capivari, Sumaré, Santa Bárbara D'Oeste, Americana, Jaguariuna, Santo Antonio da Posse, Cosmópolis, Artur Nogueira, Moji-Mirim, Limeira, Itacemópolis e Cordeirópolis⁴⁴.

** Para explicação do conceito de horizonte de solo, veja-se, por exemplo, a Ref. 53.

Relativamente a estas amostras, foram determinados os teores totais dos 20 elementos constantes da Tab.12 , assim como os teores destes elementos nos respectivos extratos preparados conforme descrito na página 18. As concentrações de potássio, sódio e zinco foram sempre determinadas por FIA-AAS^{24,46} e as concentrações dos demais elementos, por ICP-AES, sendo as interferências espectrais minimizadas com emprêgo da Eq. III. O sistema FIA-ICP-AES indicado na Fig. 3A(solução extratora como fluido carregador, 500 µl como volume de amostra injetado, demais parâmetros mantidos) foi empregado para análises dos extratos dos solos. Testes preliminares envolvendo análises de 7 extratos de solos por ICP-AES com aspiração pneumática de amostras e por FIA-ICP-AES, indicaram que não havia diferença estatística, ao nível de 99% de probabilidade, entre os resultados referentes a cada elemento, obtidos pelos dois métodos.

Desta maneira, foram obtidos dois conjuntos de dados, os quais são apresentados no apêndice C. O primeiro conjunto (conjunto A) indica os teores totais dos elementos nas amostras, os quais são característicos destas e o segundo (conjunto B), se refere aos teores dos elementos nos extratos de solos. Este último conjunto é muito dependente do processo de obtenção dos extratos, relacionando-se mais às propriedades dos solos. Então, nas etapas iniciais do tratamento dos dados, estes dois conjuntos foram considerados separadamente.

III.3. Características dos dados

Os teores médios de cada elemento encontrados nos diversos solos estudados podem ser obtidos a partir dos dados da Tab. 12, a qual fornece também as variabilidades destes valores, expressas em termos de desvios padrões relativos. Esta tabela é muito importante, considerando-se que no Brasil, a escassez destes dados analíticos é uma realidade. Deve-se enfatizar que a maioria dos dados referentes a zinco, cobre e cobalto estão em acórdância com valores divulgados pelo Instituto Agrônômico de Campinas⁷⁰⁻⁷².

As correlações entre os teores totais dos diversos elementos nos solos estudados estão indicadas na Tab. 13, a qual indica também as correlações entre os teores totais de cada elemento e os teores do mesmo elemento nos respectivos extratos. Todas as correlações são fornecidas, porém deve-se ter em mente que, especialmente para os valores menores de correlação, existe alta probabilidade de que os valores tenham sido calculados a partir de dados não correlacionados. É interessante observar as altas correlações entre Ti, V e Fe, e também aquelas entre estes elementos e Zr, Zn, Ni, Mn e Cu. No tocante às correlações entre teores de mesmo elemento referentes ao conjunto de dados A e ao conjunto B, apenas Ca, Mg, Cu e Mn devem ser salientadas.

A Tab. 14 mostra os teores médios totais de cada elemento, os correspondentes desvios padrão relativos, os índices de assimetria e os pesos globais de variância originalmente calculados e também estes valores calculados após a transformação logarítmica dos dados. Verifica-se que, com excessão dos

Tabela 12. Teores dos elementos nos solos estudados. Os valores de concentrações, em ppm do elemento, se referem à solução resultante da solubilização total dos solos, e os correspondentes desvios padrão relativos são expressos em %.*

Ele- mento	Classe 1		Classe 2		Classe 3		Classe 4		Classe 5		Classe 6	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Al	288,8	53,17	571,2	14,98	379,5	36,89	562,7	16,05	355,6	61,27	472,7	44,23
B	0,1940	197,8	0,2363	229,0	0,3099	120,4	0,5298	113,1	0,6500	74,61	0,1855	61,56
Ba	0,4049	107,7	0,3420	127,1	0,2319	108,5	0,8587	56,00	0,1820	81,19	0,8836	83,05
Ca	1,622	80,31	1,690	63,24	1,088	94,18	4,535	46,52	0,4458	36,65	0,8160	93,98
Cr	0,1819	69,51	0,3139	71,31	0,2764	60,57	0,2273	62,23	0,2365	65,87	0,2757	54,34
Co	0,02438	79,04	0,03545	176,8	0,01423	130,7	0,1456	86,40	0,01458	87,11	0,01639	107,4
Cu	0,1028	120,9	0,9079	42,56	0,2593	78,63	1,173	45,10	0,05605	136,2	0,00442	300,0
Fe	183,2	57,32	821,1	14,22	354,4	40,10	810,9	15,02	140,8	48,10	216,3	56,34
K	9,615	112,0	1,362	44,26	2,550	144,8	4,417	56,08	3,898	123,8	35,91	91,55
Mg	4,770	98,74	4,795	34,81	3,288	75,29	9,276	50,23	1,559	46,11	3,671	66,41
Mn	1,201	83,05	6,031	27,48	2,406	48,09	8,948	51,55	0,6162	43,45	1,013	72,03
Na	0,9608	71,23	0,9419	75,75	0,9229	54,97	1,845	67,32	1,638	50,54	2,822	87,63
Ni	0,06465	61,24	0,1940	47,35	0,08432	54,48	0,2117	53,56	0,05201	56,77	0,06132	32,29
P	0,7322	69,55	2,612	38,87	1,324	62,38	3,114	40,33	0,6719	48,06	1,053	26,95
Pb	0,06193	162,0	0,03241	229,1	0,06520	131,1	0,01265	292,6	0,1204	90,67	0,4357	109,4
Sr	0,09356	157,2	0,1990	79,18	0,07628	72,77	0,1740	63,22	0,07575	131,9	0,1044	55,75
Ti	35,84	66,35	171,7	14,85	74,74	39,36	153,9	15,74	27,09	49,85	28,78	42,65
V	0,5639	74,59	2,955	19,43	1,222	41,35	2,839	22,52	0,4819	79,71	0,4672	74,67
Zn	0,2083	81,34	0,6714	24,63	0,2830	43,71	0,7735	35,31	0,1654	59,19	0,1783	20,32
Zr	0,7436	72,12	2,019	20,34	1,057	32,72	1,955	18,74	0,6554	49,09	0,7679	33,69

* Para obtenção de teores em ppm nos solos, multiplicam-se os valores de concentração acima por 200.

Tabela 13. Correlações. Os valores se referem ao conjunto A (teores totais), excetuando-se a última linha (**), que indica as correlações entre teores do mesmo elemento referentes ao conjunto A e ao conjunto B.

Elem.	Fe	Al	Zr	Mn	Zn	B	Co	Pb	Ni	Sr	Cr	Cu	K	Na	Ca	Mg	Ti	V	P	Ba
Fe	1																			
Al	.719	1																		
Zr	.886	.671	1																	
Mn	.839	.484	.811	1																
Zn	.875	.627	.823	.852	1															
B	-.007	.144	-.023	.045	.090	1														
Co	.350	.188	.350	.683	.508	.029	1													
Pb	-.214	.139	-.172	-.225	-.170	-.038	-.090	1												
Ni	.756	.571	.686	.754	.733	.047	.515	-.159	1											
Sr	.267	.360	.530	.315	.354	-.015	.248	-.022	.249	1										
Cr	.315	.502	.305	.170	.192	-.019	.023	.089	.519	.135	1									
Cu	.869	.546	.790	.877	.847	-.032	.528	-.256	.866	.277	.278	1								
K	-.249	.047	-.164	-.193	-.180	.038	-.007	.160	-.114	.201	.017	-.288	1							
Na	-.027	.168	-.026	.014	.038	.540	.049	.059	.020	.149	.036	-.059	.598	1						
Ca	.447	.194	.282	.612	.557	-.043	.614	-.207	.489	.245	-.082	.614	-.054	.074	1					
Mg	.321	.308	.489	.457	.455	.015	.508	-.150	.483	.560	.133	.435	.278	.154	.515	1				
Ti	.971	.606	.879	.829	.851	-.038	.303	-.252	.679	.226	.224	.826	-.033	-.097	.405	.248	1			
V	.954	.630	.830	.819	.831	-.077	.387	-.234	.729	.206	.260	.866	-.317	-.106	.478	.283	.955	1		
P	.812	.537	.808	.850	.805	-.052	.474	-.167	.617	.436	.125	.792	-.156	-.058	.542	.357	.803	.778	1	
Ba	-.118	.214	.279	.320	.314	.031	.477	.047	.223	.683	.001	.185	.592	.389	.360	.585	.035	.047	.394	1
**	.261	.540	.114	.799	.262	.032	.657	.246	.373	.470	.192	.895	.054	-.093	.940	.808	.333	.632	.423	.242

Tabela 14. Alguns parâmetros estatísticos relativos ao conjunto A.

Elemento	valores originais(y)				valores transformados (ln(y+1))			
	média (ppm)*	desvio padrão relativo(%)	índice de as simetria**	peso global de variância	média (ppm)*	desvio padrão relativo(%)	índice de as simetria**	peso global de variância
Al	419,9	43,52	0,2195	1,579	5,928	8,780	-1,019	1,634
B	0,3061	150,1	2,200	1,194	0,2211	128,8	1,422	1,204
Ba	0,3990	115,0	1,838	1,425	0,2940	93,28	1,270	1,452
Ca	1,565	98,45	1,793	1,837	0,8105	60,17	0,7880	2,097
Co	0,03298	179,5	3,611	1,331	0,03100	168,9	3,351	1,346
Cr	0,2514	68,85	1,214	1,083	0,2155	60,47	0,8696	1,083
Cu	0,4056	119,1	1,331	2,954	0,2911	104,0	0,8925	3,575
Fe	423,5	71,63	0,5079	5,086	5,725	15,53	-0,5229	3,470
K	6,936	196,5	3,927	1,518	1,453	65,11	1,260	1,817
Mg	4,382	82,82	2,995	1,642	1,531	34,40	0,5476	1,876
Mn	3,185	98,21	1,688	3,100	1,194	57,17	0,2991	4,133
Na	1,230	88,54	2,905	1,313	0,7215	51,77	1,180	1,337
Ni	0,1104	79,53	1,704	1,799	0,1018	73,40	1,451	1,863
P	1,527	76,35	1,012	2,219	0,8305	52,42	0,2999	2,306
Pb	0,08542	211,0	5,278	1,364	0,07261	173,6	3,791	1,453
Sr	0,1011	105,2	2,972	1,146	0,09236	93,54	2,411	1,160
Ti	85,28	74,51	0,5186	5,549	4,101	22,93	-0,5653	3,869
V	1,454	79,44	0,6242	4,189	0,7893	59,11	0,1818	4,360
Zn	0,3751	73,13	0,9182	2,770	0,3004	62,45	0,6979	2,968
Zr	1,210	57,33	0,6149	2,881	0,7458	41,23	0,1703	3,015

*Referente à solução resultante da solubilização total dos solos.

**Do inglês: "skewness" = $m_{3,1} / (m_{2,1})^{3/2}$, sendo $m_{3,1}$ e $m_{2,1}$ os terceiro e segundo momentos.

dados relativos a Fe, Al e Ti, houve uma diminuição dos índices de assimetria para todas as variáveis, o que implica em aproximação de distribuição normal. Deve-se salientar que a aplicação da transformação logarítmica causa uma acentuada diminuição nos desvios padrão relativos a cada variável, porém leva a um aumento nos pesos globais de variância (com excessão de Fe e Ti, altamente correlacionados - V. Tab.13). Pode-se então concluir que o potencial do conjunto de dados A em separar os diversos solos aumenta com a aplicação da transformação logarítmica. Testes preliminares confirmaram que realmente, a utilização desta transformação levava a uma melhoria nos resultados das classificações, tanto para o conjunto de dados A como para o conjunto de dados B. Desta forma, neste trabalho a transformação logarítmica foi sempre empregada nos métodos visando separações dos solos.

As habilidades das principais variáveis no tocante a separações entre os diversos pares de classes, avaliadas em função dos pesos de variância, são indicadas na Tab. 15. Nota-se que os teores totais dos elementos nos solos são mais importantes para a classificação dos solos estudados do que os teores dos elementos nos correspondentes extratos. Deve-se enfatizar que os valores da Tab. 15 refletem a informação implícita na Tab. 12. De fato, a partir dos valores da Tab.12, poderiam ser calculados pesos de Fisher⁷³ que, similarmente, indicariam o potencial de determinada variável para separação dos solos. Neste trabalho, ponderação a partir dos pesos de Fisher não foi realizada porque os índices de assimetria para a maioria das variáveis, mesmo após a transformação logarítmica, eram bastante altos.

Para aplicação do método KARLOV aos dados do con-

Tabela 15. Potencialidades das variáveis para separação entre os diversos pares de classes. Os números entre parênteses indicam pesos de variância, calculados após a transformação logarítmica das variáveis. A parte superior da tabela se refere ao conjunto de dados A, e a parte inferior, ao conjunto B.

classes	principais variáveis envolvidas (ordem decrescente)				
	1	2	3	4	5
1 - 2	V (12,55)	Mn(8,233)	Cu(6,529)	Fe(6,343)	Ti(5,931)
1 - 3	V (2,095)	Ti(1,928)	Fe(1,855)	K (1,760)	Mn(1,729)
1 - 4	V (11,08)	Cu(7,605)	Mn(7,047)	Fe(6,211)	Ti(5,332)
1 - 5	Mg(2,422)	Ca(2,222)	B (1,658)	Na(1,496)	K (1,354)
1 - 6	Pb(1,932)	Na(1,801)	Cu(1,750)	Al(1,611)	K (1,588)
2 - 3	V (5,555)	Zn(4,991)	Fe(4,950)	Ti(4,477)	Zr(4,290)
2 - 4	K (2,678)	Ca(2,665)	Ba(1,774)	Co(1,708)	Mg(1,659)
2 - 5	Mn(29,45)	Fe(17,47)	V (17,12)	Ti(16,42)	Zn(9,576)
2 - 6	V (17,19)	Ti(15,21)	Mn(13,40)	Zn(12,99)	Cu(10,33)
3 - 4	V (4,811)	Fe(4,752)	Cu(4,562)	Ca(4,305)	Zr(4,243)
3 - 5	Mn(4,090)	Ti(3,364)	Fe(3,270)	V (2,637)	Cu(1,977)
3 - 6	K (3,518)	Ti(3,030)	Cu(2,899)	V (2,696)	Mn(2,224)
4 - 5	Fe(16,88)	V (14,88)	Ti(14,58)	Mn(13,64)	Ca(10,57)
4 - 6	V (14,97)	Ti(13,45)	Cu(11,04)	Mn(9,145)	Zr(9,092)
5 - 6	K (2,729)	Ba(2,065)	Mg(2,024)	P (1,959)	B (1,864)
1 - 2	Cu(4,419)	Mn(3,103)	Al(2,361)	Fe(2,018)	V (1,907)
1 - 3	Mn(1,252)	Sr(1,248)	Al(1,216)	V (1,214)	Ca(1,178)
1 - 4	Cu(5,904)	Mn(5,382)	Co(4,944)	Ca(3,526)	Mg(3,004)
1 - 5	Ca(3,086)	Ba(2,227)	Mg(2,098)	Sr(2,002)	Zn(1,811)
1 - 6	Al(1,888)	Ca(1,590)	Pb(1,510)	Ti(1,400)	Sr(1,381)
2 - 3	Cu(2,651)	Fe(2,259)	Mn(1,775)	Co(1,714)	Ba(1,537)
2 - 4	Ca(3,800)	Sr(3,360)	Mg(2,909)	Cr(2,234)	P (2,187)
2 - 5	Cu(8,738)	Mn(7,203)	Ba(3,824)	Ca(3,589)	Fe(3,315)
2 - 6	Cu(4,048)	Mn(2,439)	Ba(2,033)	Pb(2,018)	Co(1,857)
3 - 4	Co(6,465)	Ca(6,090)	Sr(5,091)	Mg(4,581)	Cu(4,303)
3 - 5	Mn(2,053)	Cu(1,942)	Ca(1,886)	Fe(1,674)	Ba(1,542)
3 - 6	Pb(1,366)	Ti(1,333)	Cr(1,312)	B (1,302)	P (1,296)
4 - 5	Ca(48,10)	Sr(11,50)	Mg(11,15)	Mn(10,60)	Cu(8,449)
4 - 6	Ca(9,136)	Co(7,016)	Sr(6,116)	Mg(5,518)	Cu(5,611)
5 - 6	Ba(1,823)	Pb(1,640)	Cu(1,380)	Sr(1,331)	Cr(1,312)

Tabela 16. Resultados referentes a KARLOV. Todos os valores indicados foram obtidos após aplicação de KARLOV ao conjunto de dados A. A parte superior da tabela se refere às variáveis originais autoescaladas e a parte inferior, às variáveis originais autoescaladas e ponderadas. Para detalhes, V. texto.

autovalor	inf. preserv. *		constituintes principais dos autovetores															
	parcial	acum.																
1 9,307	46,5	46,5	-.3059 Fe	-.3044 Cu	-.3042 Mn	-.3027 Zn	-.2974 Zr	-.2962 V	-.2927 Ti	-.2876 P	-.2748 Ni							
2 2.853	14,3	60,8	.4949 Ba	+.4743 K	+.3927 Na	+.3237 Ca	+.3169 Sr	-.1919 Ti	-.1798 V	+.1741 Co	+.1468 B							
3 1.754	8,8	69,6	-.4772 Cr	-.4339 Al	+.3713 Ca	+.3246 Co	-.2878 Pb	-.2706 Na	+.2534 B	+.1564 Mg	-.1377 K							
4 1.371	6,9	76,4	.6661 B	+.4438 Na	-.3159 Sr	-.2943 Pb	-.2472 Cr	-.1574 Ba	-.1299 Mg	+.1222 Ca	-.1063 Al							
5 0.9867	4,9	81,4	-.4402 Co	-.4219 Cr	+.3974 Sr	-.3679 Ni	-.2763 Pb	+.2486 Zr	-.2331 Ca	+.1984 P	+.1962 Ti							
1 107,7	77,5	77,5	-.5214 Ti	-.4829 Fe	-.3898 V	-.2680 Mg	-.2584 Cu	-.2523 Zr	-.2423 Zn	-.1830 P	-.1352 Ni							
2 8.917	6,4	83,9	-.3946 Ba	-.3842 Mg	+.3401 Ti	-.3160 Ca	-.2894 Mn	-.2737 K	-.2728 Co	-.1960 Sr	-.1846 Cu							
3 4.759	3,4	87,4	-.3835 Al	+.3692 Ca	-.3642 K	-.2959 Zr	-.2744 Na	+.2651 Mn	+.2650 Cu	+.2264 Co	-.2052 Fe							
4 2.996	2,2	89,5	-.4516 Ni	-.3372 Cu	+.3353 P	-.3344 Cr	+.2934 Zr	+.2656 Ti	-.2601 Al	+.2379 Sr	+.2059 Ba							
5 2.546	1,8	91,4	.5358 Na	+.4520 B	-.3250 Zr	-.2614 Mg	-.2589 Cr	-.2165 Sr	-.2044 Ni	+.1886 K	-.1690 Cu							

* Calculada a partir da Eq. VI, expressa em %.

junto A, os valores originais foram autoescalados. Os resultados são apresentados na Tab. 16. Observa-se que aproximadamente 70% da informação disponível nos dados se concentra ao longo dos tres primeiros autovetores. O primeiro autovetor é constituído principalmente pelos teores dos metais mais altamente intercorrelacionados citados acima, enquanto que os teores relativos aos metais alcalinos e alcalino-terrosos contribuem acentuadamente no segundo autovetor. O terceiro autovetor, ao qual corresponde apenas 8,8% da informação contida nos dados, é devido principalmente a Cr, Al, Ca, Co, Pb, B, etc. Um gráfico cartesiano cujas coordenadas são os dois principais autovetores e que, portanto permite a visualização da distribuição espacial do conjunto de dados, mantendo 60,8% da informação intrínseca destes, é mostrado na Fig. 6. Analisando-se esta figura, pode-se concluir quão difícil é a classificação destes solos utilizando-se o conjunto A de dados sem nenhuma modificação. É importante reportar aqui que aplicação da transformação logarítmica aos dados seguida de autoescalamento e utilização do método KARLOV não resultou em mudança acentuada na composição dos autovetores, nos autovalores e, portanto nas quantidades de informação relativas a cada autovetor.

Se, após autoescalamento, os dados forem ponderados (WEIGHT) e, em seguida, o método KARLOV for aplicado, observa-se que maior concentração da informação disponível ocorre ao longo dos tres primeiros autovetores. (Tab. 16). Nesta situação, 77,5% da variância total está ao longo do primeiro autovetor, cuja composição é semelhante àquela correspondente aos dados não ponderados. Nota-se também que quase 90% da informação intrínseca do conjunto de dados A se concentra nos tres principais autovetores, indicando a baixa dimensionalidade deste estudo, em que pese o número de variáveis envolvidas. Deve-se reportar aqui que

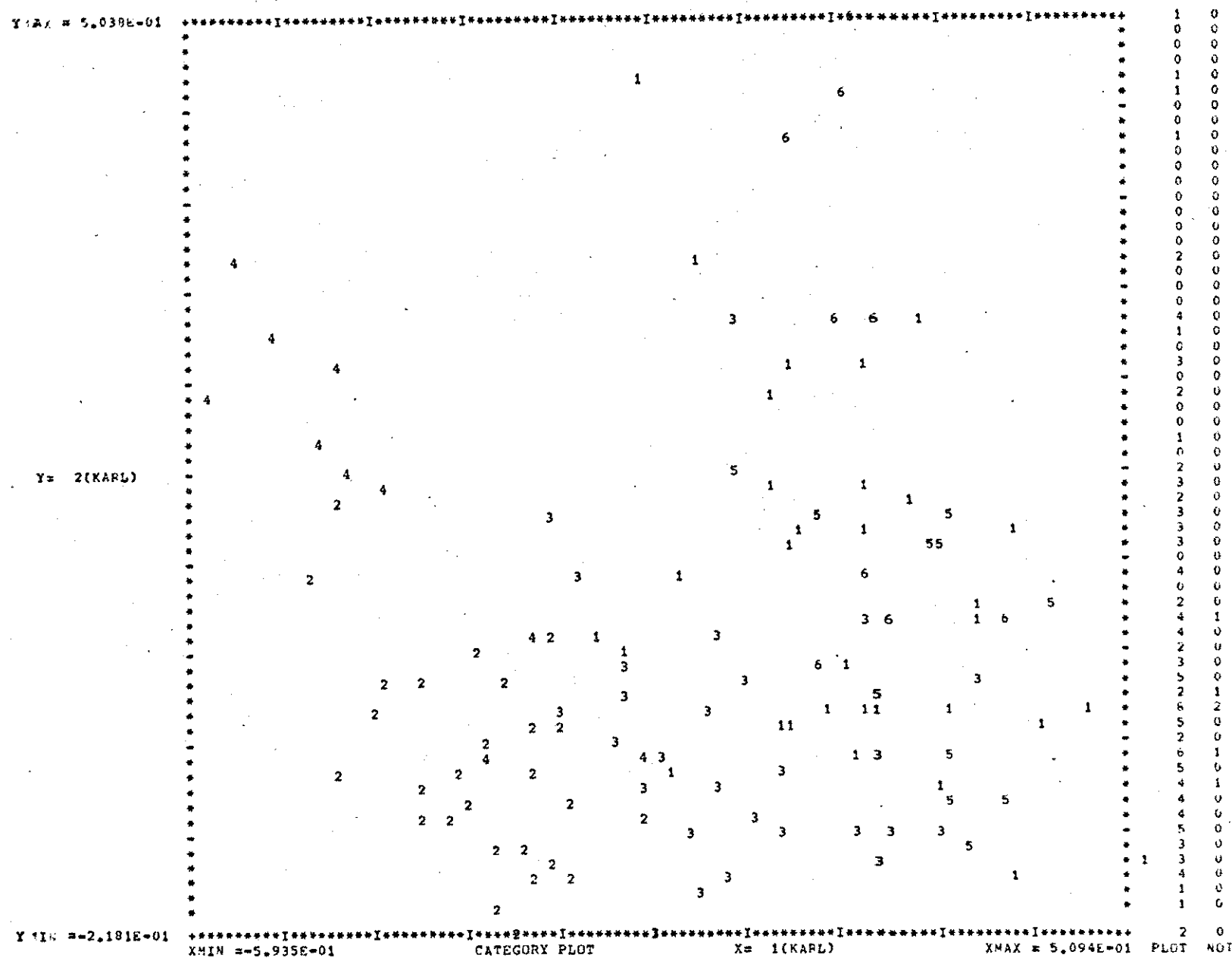


Figura 6. Projeção KARLOV empregando os dois principais autovetores como coordenadas. Para detalhes, V. texto.

experimentos paralelos indicaram que, em acórdância com trabalho anterior⁴¹, a ponderação seguida de aplicação de KARLOV leva não só a uma maior concentração da informação disponível nas primeiras mais importantes novas variáveis, como também a um aumento nos correspondentes pesos globais de variância destas novas variáveis.

III.4. Classificações dos solos

Inicialmente, a transformação logarítmica seguida de autoescalamamento foi aplicada, tanto para os dados do conjunto A como para os do conjunto B. Afim de se ter uma idéia preliminar acêrca de quais variáveis eram mais importantes no tocante às separações dos solos, SELECT foi utilizado. Para o conjunto A, as cinco primeiras variáveis selecionadas foram aquelas correspondentes a V(4,360), K(1,659), Ca(1,585), B(1,264) e Mg(1,226), e para o conjunto B, Ca(2,764), Cu(1,808), Cr(1,302), Ba(1,229) e B(1,181) foram escolhidas. Os números indicados acima expressam os correspondentes pesos globais de variância, os quais, em geral são diferentes daqueles mostrados na Tab. 14, porque, em SELECT, apenas parte da identidade das variáveis é mantida. Verifica-se novamente que o conjunto de dados A apresenta maior potencial para separar os solos do que o conjunto B. É interessante notar que, apesar de Ti e Fe apresentarem altos pesos globais de variância (Tabs. 14 e 15), não foram selecionados; isto é explicado pelas altas correlações entre os teores destes elementos e os de V, no conjunto A, correlações estas que são eliminadas quando SELECT é aplicado. Evidentemente a seleção de Ti e Fe juntamente com V apenas causaria redundância.

Aplicação de KNN e SIMCA aos dados dos conjuntos A e B forneceu diversas informações preliminares:

- para este estudo, K deve ser pequeno. De fato, à medida em que K aumenta, a classificação relativa à classe 6 deteriora acentuadamente, enquanto que aquela relativa à classe 1, por exemplo, sofre uma leve melhoria. Isto pode ser explicado, considerando-se a distribuição das amostras pelos solos estudados: como a classe 6 é representada por apenas 9 amostras, à medida em que K aumenta, a probabilidade de o K-ésimo vizinho mais próximo pertencer à classe 6 diminui. Neste trabalho, então, um valor de K igual a um foi sempre utilizado. Deve-se salientar que o primeiro vizinho mais próximo é o que mais informação fornece no tocante à classificação pelo método KNN⁶⁹.
- sem nenhuma seleção ou ponderação de variáveis, e utilizando os dados do conjunto A, KNN classifica corretamente 73,0% das amostras e SIMCA, 67,2%. Relativamente ao conjunto B, percentuais de classificações corretas são 45,4% (KNN) e 34,7% (SIMCA).
- as classes mais críticas, nas quais menores porcentagens de classificação correta foram observadas, são as classes 4 e 3.
- a utilização de apenas 16 variáveis (removendo-se Zr, Ni, Sr e Cr do conjunto A ou Zr, Ni, K e Na do conjunto B) melhora a qualidade das classificações de forma pouco acentuada. Os valores de porcentagens de amostras corretamente classificadas foram 74,6% (KNN) e 74,6% (SIMCA), relativamente aos dados do conjunto A. Similar tendência foi observada com relação ao conjunto B. Como critério para remoção de variáveis, a exatidão das correspondentes análises (Tab. 2) e os pesos de variância (Tab. 15), foram considerados.
- seleção de apenas cinco variáveis (SELECT) antes da aplicação de KNN e SIMCA não leva a melhoria acentuada na qualidade das classificações.

- ponderação de variáveis (WEIGHT) anterior à aplicação dos métodos de classificação, também não leva a melhoria na qualidade das classificações. De fato, com relação ao conjunto A, as porcentagens de amostras corretamente classificadas por KNN (SIMCA não se aplica a valores ponderados) foram de 72,3% e de 74,6%, conforme eram consideradas 20 ou 16 variáveis, respectivamente. A baixa eficácia de WEIGHT neste caso pode ser explicada. A cada variável corresponde um peso global de variância, o qual é a média geométrica dos pesos de variância entre os diversos pares de classes. Desta forma, determinada variável pode ser bastante enfatizada devido à sua alta habilidade em separar duas classes específicas, mesmo que não contribua para a separação entre outras duas classes. Nota-se, então, que a eficiência de WEIGHT diminui com o número de classes envolvidas e também com o número de variáveis.

Afim de minimizar este efeito, e considerando-se a dificuldade de classificação dos solos em apenas um estágio, foi, então, investigada a possibilidade de classificação em dois estágios, a qual é viável para problemas onde o número de classes envolvidas é alto⁷⁴. No primeiro estágio, apenas duas classes seriam consideradas, as quais corresponderiam a agrupamentos das classes originais. Nesta situação WEIGHT pode ser aplicado sem ressalvas. Após esta etapa, cada agrupamento seria considerado isoladamente, de maneira a permitir a separação entre as classes originais.

Análise das Tabs 12, 14 e 15 e da Fig.6, assim como investigações envolvendo HIER levaram à conclusão de que o melhor esquema para separação dos solos em dois estágios seria aquele no qual inicialmente as amostras pertencentes às classes

2 e 4 constituíssem uma das classes e aquelas pertencentes às classes 1,3,5 e 6 constituíssem a outra classe.

A Fig.7, obtida de maneira similar à Fig.6, porém ponderando-se as variáveis (WEIGHT) antes da aplicação de KARLOV, indica também que estas duas novas classes 1(englobando as classes originais 1,3,5 e 6) e 2(englobando as classes originais 2 e 4) eram muito bem separáveis no primeiro estágio de separação (V. também Tab. 17). Nota-se que o primeiro autovetor, ao qual corresponde 84% da informação intrínseca do conjunto de dados A, permite, se considerado sozinho, uma boa separação entre as classes, indicando a unidimensionalidade do estudo neste primeiro estágio de classificação. Aqui, é interessante reportar, como exemplo, os pesos de variância relativos a V, a qual é uma variável muito importante neste estudo, conforme já salientado. Seu peso global de variância, relativo às 6 classes originais, é de 4,360 (Tab. 14). Relativamente à classificação em dois estágios, pesos de variância de 7,510 (separação entre as duas novas classes), 4,451 (entre classes 2 e 4) e apenas 1,583 (entre classes 1,3,5 e 6) podem ser calculados. Nota-se, então, que uma ponderação global de 4,360 poderia prejudicar as classificações de amostras pertencentes às classes 1,3,5 ou 6. Desta forma, WEIGHT só deve ser utilizado em conexão com a classificação em dois estágios.

Os resultados obtidos nas diversas classificações (Tab. 17) confirmaram a eficiência da estratégia de classificação em dois estágios. Dois conjuntos de dados foram empregados: o conjunto A, com 16 variáveis e um conjunto C incluindo as variáveis Fe, Mn, Zn, B, Cu, K, Na, Ca, Mg, Ti e V do conjunto A e Ca do conjunto B, escolhidas analisando-se as Tabs 12,14 e 15 e, ainda, considerando-se os resultados de GRAB e SELECT obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. A aplicação de KNN foi

sempre realizada após inclusão de WEIGHT ou WEIGHT + SELECT (5 variáveis), sendo considerados apenas os dados referentes a K=1. SIMCA foi sempre aplicado aos dados não ponderados, sendo optativa a inclusão de SELECT.

Tabela 17. Resultados finais das classificações dos solos estudados. Os dados se referem a porcentagens de amostras corretamente classificadas. Para detalhes, V. texto.

	classes envolvidas	conjunto de dados A (16 var.)				conjunto de dados C	
		sem SELECT		com SELECT		sem SELECT	
		KNN	SIMCA	KNN	SIMCA	KNN	SIMCA
1º estágio	2+4 e 1+3+5+6	98,4	90,2	97,5	87,7	96,7	88,5
2º estágio	2 e 4	87,2	89,7	92,3	94,9	87,2	94,9
	1-3-5-6	77,0	83,0	77,0	83,0	73,5	81,9

Todos os valores da Tab. 17 referentes ao segundo estágio devem ser multiplicados pelos correspondentes valores do primeiro estágio, afim de se determinarem as porcentagens reais de classificação correta envolvendo os dois estágios. Desta maneira, emprêgo de um terceiro estágio de classificação, visando melhorar a qualidade das classificações de amostras pertencentes aos solos 1,3,5 ou 6, não foi aqui considerado.

Utilização de outras estratégias de classificação, envolvendo as mesmas subrotinas foram frequentemente testadas. Igualmente, outros métodos de pré-processamento de variáveis como

GRAB; KARLOV; SELECT com 11 variáveis, etc., foram testados, porém os resultados obtidos foram sempre semelhantes ou inferiores àqueles da Tab. 17. Pode-se concluir, então, que a qualidade das classificações provavelmente só poderá ser melhorada se se modificar a informação disponível nos conjuntos de dados, através da determinação de outros elementos como Si, N, C, etc.

Como experimento final, foi aplicado KNN ao conjunto de dados C, porém considerando-se apenas as classes 1, 2 e 3, de forma a se eliminar a possibilidade de que as amostras pertencentes às demais classes menos representadas estivessem influenciando na qualidade das classificações. 85,6% (K=1) a 88,9% (K=6) das amostras foram corretamente classificadas em apenas um estágio, o que indica o potencial do método de classificação estudado.

Finalmente, deve-se enfatizar a possibilidade de que determinadas amostras tenham sido *a priori* classificadas erroneamente. Esta possibilidade é bastante alta, principalmente porque as classificações das amostras pelos métodos convencionais dependem de quantificações de quantidades difíceis de serem mensuráveis.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Após estudos iniciais acerca de preparo de amostras de solos para análise, composição provável dos solos, avaliação das magnitudes das interferências espectrais interelementares na ICP-AES, da faixa útil de concentrações, das sensibilidades analíticas, bem como emprego de cálculo matricial para minimização de interferências, foi possível determinar-se Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, e Zn em amostras de solos sob condições adequadas de precisão e exatidão, confirmadas com auxílio de material certificado. As determinações de Cr, Mg e Mn apresentaram características regulares de precisão e exatidão analíticas.

O sistema FIA-ICP é bastante eficiente e permite análises por ICP-AES caracterizadas por ótimas precisão e velocidade analíticas, independentemente de a amostra sofrer ou não dispersão significativa no sistema FIA. Os resultados obtidos nas análises de Al, B, Ca, Cu, K, Mn, Mg, Fe, P e Zn em material vegetal certificado, e de Ca e Mg em calcários dolomíticos, concordaram com os resultados obtidos por ICP-AES normal empregando aspiração pneumática de amostra. Adequação do "software" no computador PDP-8 anexo ao ICP deve ser prioritariamente estudada a fim de que altas velocidades, características dos sistemas FIA, possam a ser atingidas também nos sistemas FIA-ICP. O detector ICP não é fator limitante na velocidade analítica dos sistemas estudados, comportando-se como um detector para o qual efeitos de volume morto e tempo de resposta não fossem relevantes.

tes. Desta maneira, as variáveis associadas ao sistema FIA, tais como volume injetado de amostra, dimensões do módulo de análise, presença de fluxos confluentes, etc., produzem no sistema FIA-ICP o mesmo efeito que produziriam em sistemas FIA convencionais. A vazão do fluido carregador de amostra no sistema FIA-ICP é especialmente importante porque, além de ser limitada por problemas relacionados à estabilidade do plasma, influi diretamente na magnitude do sinal envolvido; para cada elemento, existe uma vazão ótima, à qual corresponde sensibilidade máxima do método espectrométrico. Finalmente, como conclusão bastante importante acêrca das potencialidades dos sistemas FIA-ICP, deve ser enfatizado que, apesar de o sistema FIA permitir altas velocidades analíticas e o ICP não limitar esta velocidade (com provadamente quando esta é inferior a 240 amostras por hora), sistemas FIA-ICP apresentando altíssimas taxas de amostragens ("sampling rates") não são viáveis: de fato, à medida que a velocidade analítica aumenta, o tempo disponível para integração do sinal medido pelo ICP diminui, levando, em situações extremas, à deterioração da precisão da medida.

O sistema FIA-ICP-GSAM é viável. Reprodutibilidade das adições da ordem de 1% (expressas em termos de r.s.d.) e boa estabilidade do sistema, permitiram a obtenção de resultados analíticos levemente superiores aos obtidos (após adições manuais de padrões às amostras) neste trabalho e por outros pesquisadores. Além disto, o método FIA-ICP-GSAM investigado apresentou diversas vantagens relativamente ao já existente: facilidade de leitura da solução branco, manutenção do grau de dispersão da amostra, com consequente manutenção da magnitude do efeito matricial, maior velocidade analítica, menor possibilidade de contaminação, além de englobar todas as vantagens associadas

ao emprego de sistemas FIA-ICP. Como este método permite a eliminação de interferências espectrais e matriciais, conclui-se que aplicação deste método a amostras reais, automação completa do sistema e utilização de sistemas FIA com reamostragem visando diminuir o número de soluções a serem preparadas, devem tornar este método de análise recomendável para análises de rotina em larga escala.

No tocante ao estudo envolvendo métodos estatísticos e de PR e sua aplicação a problema relativo a classificação de solos baseada exclusivamente em resultados de análises químicas, importantes resultados podem ser citados:

- os dados relativos à composição elementar dos solos apresentam sempre maior potencial no tocante à separação das classes do que os dados referentes às análises de soluções extratoras previamente em contacto com os solos.
- existem altas correlações entre os teores totais de Fe, Ti e V. Então, quando SELECT é aplicado, apenas V é selecionada entre as cinco primeiras variáveis.
- nos solos estudados, as correlações entre teores de mesmo elemento relativos aos solos e aos extratos de solos, são em geral baixas.
- aplicação de KARLOV indica que a informação disponível nos conjuntos de dados se concentra quase totalmente nos tres primeiros autovetores. Esta conclusão é válida para todos os conjuntos estudados.
- a transformação logarítmica dos dados leva a um aumento nos pesos globais de variância, relativamente a quase todos os elementos, melhorando, então, as potencialidades dos conjuntos de dados para separar as diversas classes.

- ponderação de variáveis não causa uma melhoria nas qualidades das classificações, quando estas são realizadas em um único estágio.
- diferentes estratégias envolvendo diversos métodos de préprocessamento de variáveis levam sempre a resultados de classificação semelhantes.
- emprêgo da técnica de classificação em dois estágios permite que, no primeiro estágio, aproximadamente 95% das amostras sejam corretamente classificadas como pertencentes a um de dois grupos formados. O método KNN empregando $K=1$ foi, neste estágio, levemente superior ao método SIMCA.
- para separação final das classes originais, valores de porcentagens de classificações corretas ao redor de 80% foram obtidos
- considerando-se apenas as amostras pertencentes às três classes mais representadas, e aplicando-se os métodos de classificação, porcentagens de amostras corretamente classificadas superiores a 85% foram verificadas.

Desta forma, classificação de solos a nível de unidade, baseada exclusivamente em resultados de análises químicas elementares mostrou-se bastante favorável. A qualidade das classificações poderá eventualmente, ser melhorada se outros elementos vierem a ser determinados. Finalmente, deve-se salientar que existe uma alta possibilidade de determinada amostra ter sido inicialmente mal classificada; investigações a este respeito não foram conduzidas tendo-se em vista os bons resultados obtidos nas classificações.

REFERÊNCIAS

01. V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 51(1979)1290A.
02. S. Greenfield, *Pure & Appl. Chem.*, 52(1980)2509.
03. R. M. Barnes, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 7(1978)203.
04. P. W. J. M. Boumans, *Mikrochim. Acta*, (1978)399.
05. S. Greenfield e H. McD. McGeachin, *Chem. in Britain*, 16(1980)646.
06. J. B. Jones Jr, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 8(1977)349.
07. J. H. Kalivas e B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, in press.
08. D. R. Beasecker e L. L. Williams, *Jarrell-Ash Plasma Newsl.*, 1:3(1978)5.
09. J. A. C. Broekaert e F. Leis, *Anal. Chim. Acta*, 109(1979)73.
10. I. L. Larsen, N. A. Hartmann e J. J. Wagner, *Anal. Chem.*, 45(1973)1511.
11. C. Jochum, P. Jochum e B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 53(1981)85.
12. B. E. H. Saxberg e B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 51(1979)1031.
13. Infometix, Inc, "GSAM" P.O. Box 25808, Seattle, Washington 98125, United States of America.
14. J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78(1975)145.
15. J. Ruzicka e J. W. B. Stewart, *Anal. Chim. Acta*, 79(1975)79.
16. J. W. B. Stewart, J. Ruzicka, H. Bergamin Fº e E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 81(1976)371.
17. J. Ruzicka, J. W. B. Stewart e E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 81(1976)387.
18. J. W. B. Stewart e J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 82(1976)137.
19. B. F. Reis, A. O. Jacintho, J. Mortatti, F. J. Krug, E. A. G. Zagatto, H. Bergamin Fº e L. C. R. Pessenda,

- Anal. Chim. Acta*, 123(1981)221.
20. J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 87(1976)353.
 21. H. Bergamin Fº, J. X. Medeiros, B. F. Reis e E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 101(1978)9.
 22. B. Karlberg e S. Thelander, *Anal. Chim. Acta*, 98(1978)1.
 23. H. Bergamin Fº, B. F. Reis, A. O. Jacintho e E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 117(1980)81.
 24. W. R. Wolf e K. K. Stewart, *Anal. Chem.*, 51(1979)1201.
 25. J. Ruzicka e E. H. Hansen, "Flow Injection Analysis", Wiley Interscience, New York, 1981, 207 pp.
 26. C. Ranger, *Anal. Chem.*, 53(1981)20A.
 27. J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 114(1980)19.
 28. H. Bergamin Fº, E. A. G. Zagatto, F. J. Krug e B. F. Reis, *Anal. Chim. Acta*, 101(1978)17.
 29. E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, H. Bergamin Fº, S. S. Jørgensen e B. F. Reis, *Anal. Chim. Acta*, 104(1979)279.
 30. E. A. G. Zagatto, B. F. Reis, H. Bergamin Fº e F. J. Krug, *Anal. Chim. Acta*, 109(1979)45.
 31. B. R. Kowalski e C. F. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, 94(1972)5632.
 32. K. Varmuza, *Anal. Chim. Acta*, 112(1980)227.
 33. I. S. Scarminio, "Análises espectrométricas de águas minerais e suas classificações por meio de reconhecimento de padrões", Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP, Campinas, 1981, 90 pp.
 34. J. B. Oliveira, "Princípios básicos para classificação e sinopse dos principais grandes grupos de solos do mundo", em: A. C. Moniz, "Elementos de Pedologia", Ed. Da Universidade de S. Paulo, Brasil, 1972, p.351.
 35. S. W. Buol, F. D. Hole e R. J. McCracken, "Soil genesis and Classification", Iowa State Univ. Press, Ames, 1973, p.4.

36. Comission de Pedologie et de Cartographie des Sols, "Clas-
sification des sols", Versailles, 1967, 96pp.
37. United States Soil Taxonomy, "A basic system of soil clas-
sification for making and interpreting soil surveys"
Washington, Department of Agriculture, 1973, 330 pp.
38. R. E. Hughes e D. V. Lindley, *Nature*, 175(1955)806.
39. P. K. Sarkar, O. W. Bidwell e L. F. Marcus, *Soil Sci. Soc.*
Amer. Proc., 30(1966)269.
40. B. R. Kowalski, T. F. Schatzki e F. H. Stross, *Anal. Chem.*,
44(1972)2176.
41. B. E. H. Saxberg, D. L. Duewer, J. L. Booker e B. R. Kowalski,
Anal. Chim. Acta, 103(1978)201.
42. D. L. Duewer e B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 47(1975)526.
43. B. R. Kowalski, *Chemtech*, May(1974)300.
44. J. B. Oliveira, J. R. F. Menk e C. L. Rotta, "Levantamento
pedológico semidetalhado dos solos do Estado de S.
Paulo", IBGE, SUPREN, Rio de Janeiro, 1979, 172 pp.
45. B. F. Reis, E. A. G. Zagatto, A. O. Jacintho, F. J. Krug e H.
Bergamin Fº, *Anal. Chim. Acta*, 119(1980)305.
46. W. D. Basson e J. F. V. Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*,
302(1980)370.
47. R. Dybczynski, A. Tugsavul e O. Suschny, "Report on the inter
comparison run Soil-5 for the determination of trace
elements in soil"; Report IAEA/RL/46, Vienna, 1978.
48. W. J. Hanna, "Methods for chemical analysis of soils", In: F.
E. Bear, ed. "Chemistry of the soil", New York, Rein-
hold, 1967, p 474-502.
49. H. F. Perkins, *Soil Sci. Plant Anal.*, 1(1970)35.
50. F. J. Krug, H. Bergamin Fº, E. A. G. Zagatto e S. S. Jørgen-
sen, *Analyst*, 102(1977)714.

51. Standard Reference Material 1571, Orchard Leaves, National Bureau of Standards, New York.
52. L. M. Thompson, "El suelo y su fertilidad", Ed. Reverté, Barcelona, B. Aires, México, 1962, 407.
53. H. O. Buckman e N. C. Brady, "Natureza e propriedade dos solos, Trad. de A.B.N.Figueiredo Fº, Ed. Freitas Bastos, Rio de Janeiro-S. Paulo, 1968, 594 pp.
54. M. Pinta, "Atomic Absorption Spectrometry", Adam Hilger, London, 1975, p 140-150.
55. O. H. J. Christie, *Anal. Lett.*, 12(1979)713.
56. M. F. Giné, H. Bergamin Fº, E. A. G. Zagatto e B. F. Reis, *Anal. Chim. Acta*, 114(1980)191.
57. F. J. Krug, J. Mortatti, L. C. R. Pessenda, E. A. G. Zagatto e H. Bergamin Fº, *Anal. Chim. Acta*, 125(1981)29.
58. S. M. Ramasamy, M. S. A. Jabbar e H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, 52(1980)2062.
59. J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 99(1978)37.
60. B. F. Reis, H. Bergamin Fº, E. A. G. Zagatto e F. J. Krug, *Anal. Chim. Acta*, 107(1979)309.
61. H. Bradbury, *Jarrell-Ash Plasma Newsl.*, 1:2(1978)1.
62. B. E. Rutledge e J. E. McClurg, *Jarrell-Ash Plasma Newsl.*, 3:3(1980)4.
63. D. L. Duewer, J. R. Koskinen e B. R. Kowalski, "ARTHUR", 1975, obtido de B. R. Kowalski, Laboratory for Chemometrics, Department of Chemistry BG-10, University of Washington, Seattle, Washington 98195.
64. K. Fukunaga e W. L. G. Koontz, *IEEE Trans. Comput.*, C-19(1970)311.
65. B. R. Kowalski e C. F. Bender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95(1973)686.

66. B. R. Kowalski, "Chemometrics: Theory and Applications",
ACS Symposium Series, Ed. Amer. Chem. Soc., Washington,
D.C., 1977.
67. B. R. Kowalski e C. F. Bender, *Pat. Recog.*, 8(1976)1.
68. S. Wold, *Pat. Recog.*, 8(1976)127.
69. T. M. Cover e P. E. Hart, *IEEE Trans. Inf. Theory*, IT-13(1967)
21.
70. J. M. A. S. Valadares, *Bragantia*, 34:5(1975)133.
71. J. M. A. S. Valadares, *Bragantia*, 34:4(1975)125.
72. P. R. Furlani, O. C. Bataglia e J. M. A. S. Valadares, *R. bras.
Ci. Solo*, 1(1977)65.
73. R. A. Fisher, *Ann. Eugen.*, 7(1936)179.
74. W. S. Meisel, "Computer-oriented Approaches to Pattern Recog-
nition", Academic Press, New York, 1972.

APÊNDICE A

ICP-AES

O desenvolvimento da espectrografia tem permitido, nas últimas décadas, a realização de análises químicas multielementares baseadas em emissão atômica. A amostra, em geral sólida, recebe uma descarga elétrica (CC ou CA) e, como consequência, ocorre emissão de radiação eletromagnética. O feixe de radiação emitido é, então, disperso e as intensidades de radiação de determinadas frequências, proporcionais às concentrações dos elementos a determinar, são medidas. O termo espectrografia se origina talvez do fato de as medidas das radiações emitidas serem inicialmente realizadas com emprego de chapas fotográficas. Com o aparecimento das modernas válvulas fotomultiplicadoras, que permitem medida das radiações com maior precisão, e possibilitam a utilização de computadores anexos ao instrumento, surgiram no mercado os modernos espectrógrafos, tão utilizados em metalografia, geologia, etc. Entretanto, a necessidade de se utilizar amostra sólida, preparada convenientemente de forma a constituir um eletrodo, tem limitado a utilização deste instrumento. Ainda, dificuldades de homogeneização das amostras podem comprometer a exatidão dos resultados, principalmente em se tratando de amostras mais complexas. Outros problemas como dificuldades em estabilização e reprodutibilidade da descarga elétrica, faixa útil de concentrações, interferências, etc., tem levado, nos últimos anos, a uma diminuição gradativa do emprego destes aparelhos.

A partir da década de 1950, surgiram os espectrôme-

tros de absorção atômica (AAS), muito apropriados para determinações de metais. A amostra, normalmente em solução, é aspirada até um nebulizador, sendo que o aerosol resultante é dirigido até uma chama, onde diversos processos fisico-químicos tais como dessolvatação, rompimentos de ligações químicas, absorção e emissão atômicas, etc., ocorrem. Para se medir a intensidade de radiação absorvida em um dado comprimento de onda, correspondente ao comprimento de onda de absorção mais favorável do elemento sob análise, uma fonte discreta de radiação, em geral lâmpada de catodo ôco, é necessária. A intensidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento a analisar, idealmente de acordo com a lei de Lambert-Beer. A espectrometria de absorção atômica tem sido muito utilizada devido principalmente às suas características de simplicidade, disponibilidade de aparelhos, em geral mais baratos do que os espectrógrafos e, principalmente, por ser um método muito seletivo. Entretanto, esta técnica se baseia em medidas de absorbâncias e, então, quando as absorbâncias a serem medidas não se situam entre determinados limites, o método não se aplica. Desta forma, a faixa útil dos AAS é muito pequena, às vezes não cobrindo uma década de concentrações. Ainda, problemas relativos à insuficiência de energia fornecida pela maioria das chamas fazem com que baixas sensibilidades analíticas nas determinações de diversos elementos e efeitos de interferências matriciais limitem a utilização deste espectrômetro. Finalmente, deve-se salientar que este é um método de análise monoelementar, não se aplicando, portanto, de maneira eficiente a problemas onde o número de analitos é alto.

Nos últimos anos, tem sido cada vez mais empregados os espectrômetros ICP-AES, os quais permitem análises multielementares de amostras líquidas, baseadas em emissão atômica, sem as limitações intrínsecas dos AAS e dos espectrógrafos. A amos-

tra é aspirada pneumáticamente por um fluxo de Ar, sofrendo nebulização e sendo arrastada até um plasma de argônio, o qual é produzido indutivamente por meio de uma fonte de radiação eletromagnética de alta frequência. No, plasma, as espécies químicas sofrem processos similares aos citados acima, emitindo seus espectros de radiação característicos, ao lado de um espectro contínuo de radiação. Devido à alta temperatura do plasma, frequentemente acima de 8000K, efeitos de interferências matriciais são minimizados e altas sensibilidades analíticas são atingidas. Desta forma, larga faixa útil de concentrações, em geral envolvendo três décadas de concentrações, e alta sensibilidade, frequentemente ao nível de ppb, são características na ICP-AES de muitos elementos. Argônio é utilizado como formador do plasma por ser um material facilmente encontrado em alto grau de pureza, por desenvolver um ambiente quimicamente inerte e por apresentar potencial de ionização favorável. O próprio argônio (às vezes nitrogênio) e um fluxo de água, que flui junto à tocha do plasma, são os responsáveis pela refrigeração do sistema.

Deve-se salientar que, apesar de chamas e arcos voltaicos também constituírem plasmas, este termo tem sido aceito exclusivamente quando em relação ao ICP-AES.

Um diagrama que indica o funcionamento básico do ICP-AES utilizado neste trabalho é mostrado a seguir. Este instrumento pode também ser utilizado como um espectrógrafo, se não forem empregados a fonte de radiofrequência, os fluxos de Ar e de água e o compartimento do plasma. A amostra, constituindo um eletrodo é, então, colocada no compartimento anexo, onde ocorre a descarga elétrica. Apenas são utilizadas as partes ótica, eletrônica e computacional do instrumento.

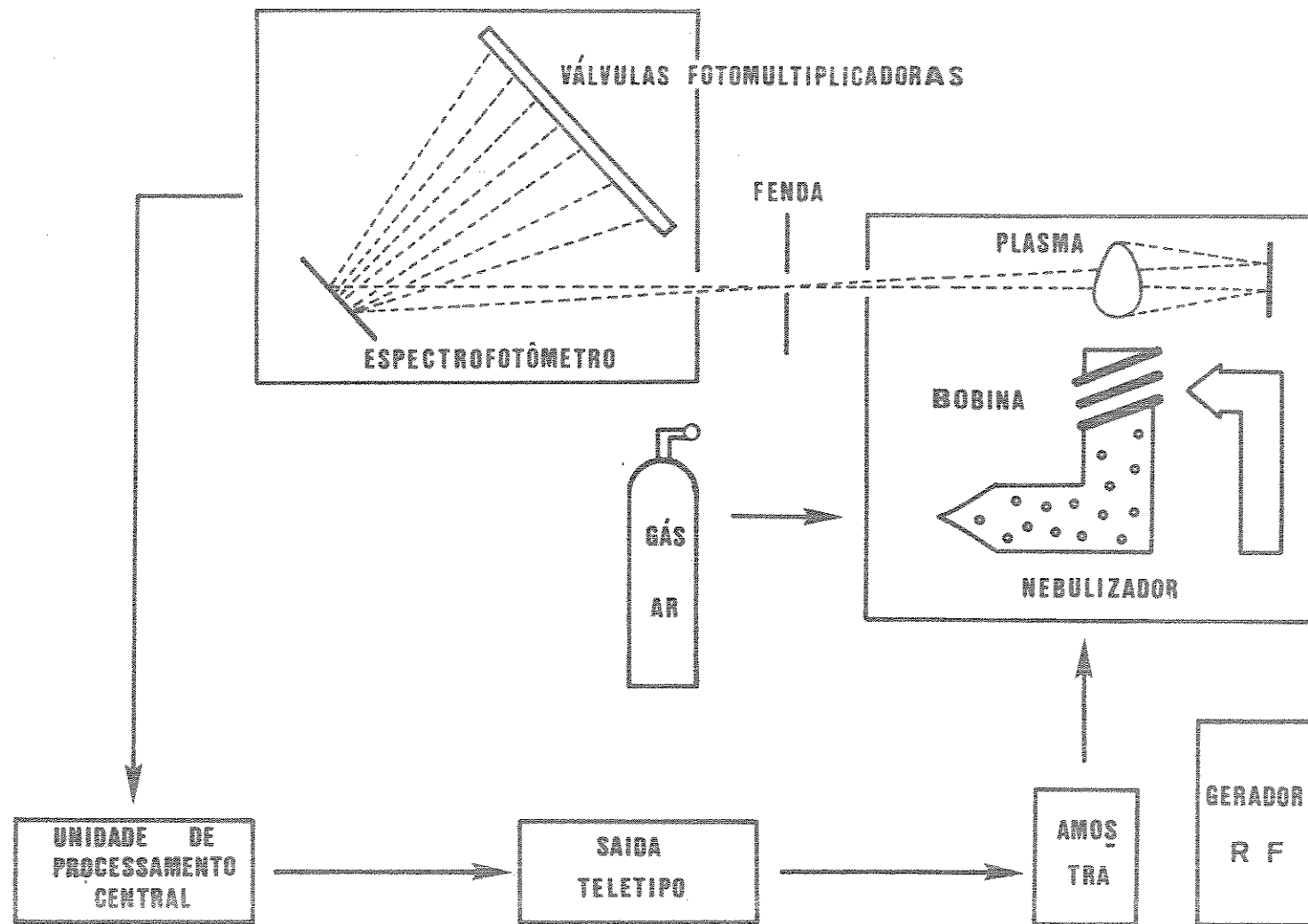


Figura 8. Esquema do ICP-AES utilizado.

APÊNDICE B

FIA

Análises contínuas em fluxo tem sido realizadas a partir de 1957, quando o conceito de automação da análise química foi proposto por Skeggs (L. Skeggs, *Am. J. Clin. Pathol.*, 13(1957)451). Desenvolvimento deste conceito levou à fabricação dos modernos autoanalisadores, equipamentos hoje presentes na maioria dos laboratórios envolvidos em análises químicas de rotina (hospitais, indústrias, etc.). O sistema é caracterizado pelo bombeamento proporcional de amostras e de reagentes, segmentação dos fluidos por ar e completação dos processos físico químicos envolvidos. Os métodos automatizados segundo este princípio requerem equipamento sofisticado. Além disto, a necessidade de passagem da amostra através da bomba peristáltica e o tempo requerido para atingir o estado estacionário, fatores em geral limitantes na velocidade analítica e como consequência, levando a aumento do consumo de reagentes, podem ser considerados outras desvantagens deste sistema.

Em 1975, este conceito foi modificado por Ruzicka e Hansen, que propuseram o sistema de análise por injeção em fluxo. Este sistema utiliza injeção de amostra líquida em um fluido carregador não segmentado por ar e medição de um sinal transiente após os processos físico-químicos envolvidos. O fluido carregador da amostra é, em geral, quimicamente inerte, de maneira a prevenir a ocorrência de gradientes de concentração que se estabeleceriam entre a amostra e o correspondente fluido carregador; em sistemas apresentando alto grau de dispersão da amostra, o

respectivo fluido carregador pode, eventualmente, ser um reagente específico. Após a injeção da amostra, a qual inicialmente era conseguida por meio de seringas e agulhas, é originada uma zona de amostra muito bem definida e reprodutível, a qual sofre um processo contínuo de dispersão à medida em que é transportada em direção à unidade de detecção. O grau de dispersão, constante para cada sistema FIA, é determinado principalmente pelo volume injetado da amostra, dimensões do módulo de análise, vazões dos fluidos envolvidos, etc. Afim de prevenir excessiva dispersão de amostra, a qual pode comprometer a frequência analítica e a sensibilidade do método envolvido, utilizam-se em FIA tubos condutores de pequeno diâmetro interno, da ordem de 1 mm. À medida em que a zona de amostra atravessa o percurso analítico, no módulo de análise, podem ocorrer processos físico-químicos tais como adição de reagentes, extrações, pré-concentrações, diálises, destilações, precipitações, etc. Finalmente, a espécie de interesse atinge a unidade de detecção, sendo que o sinal transiente medido é proporcional à concentração da espécie a determinar. Espectrofotometria, potenciometria, espectrometria de absorção/emissão atômica, turbidimetria, etc., já tem sido empregadas com sucesso em sistemas FIA. Deve-se enfatizar que o caráter transiente dos sistemas FIA permite a medida de espécies instáveis, assim como não exige a completação total dos processos físico-químicos envolvidos.

Entretanto, tanto nos autoanalisadores como em sistemas FIA baseados no conceito original de Ruzicka e Hansen, os reagentes são bombeados continuamente, durante todo o processo analítico. Em 1978, Bergamin e colaboradores expandiram o conceito de FIA com a proposição de sistemas em configuração de zonas confluentes. Nestes sistemas, tanto a amostra como o(s) reagente(s) são injetados em carregadores quimicamente inertes, e os proces

sos de interação entre as zonas estabelecidas ocorrem após a mistura destas, a qual é causada pela confluência dos respectivos fluidos carregadores. Desta maneira, os reagentes são consumidos somente em presença das amostras. Conforme foi enfatizado neste trabalho, esta configuração permite, também, a adição de soluções padrão à zona de amostra, sendo particularmente útil em sistemas FIA onde adições padrão são empregadas visando minimizar interferências espectrais e matriciais.

Finalmente, deve ser salientado que cada sistema FIA é caracterizado por um perfil de distribuição axial da zona de amostra, o qual é extremamente bem definido e reproduzível. Isto permite que métodos que explorem os gradientes de concentrações estabelecidos ao longo da zona de amostra sejam possíveis. Desta forma, sistemas empregando geração de gradientes, titulações, reamostragens, tem sido frequentemente propostos.

Todos os sistemas FIA são caracterizados por alta frequência analítica, baixo consumo de amostras e de reagentes, baixo custo operacional e extrema versatilidade, e incluem as características típicas de precisão analítica e facilidade de operação por microprocessadores e computadores inerentes de todos os sistemas automatizados de análise.

Considerando-se que, nos últimos dois anos, centenas de pesquisadores se envolveram com FIA, e as vantagens apresentadas por estes sistemas, prevê-se um grande desenvolvimento deste método nos próximos anos.

APÊNDICE C : Os conjuntos de dados

Conjunto A. A primeira coluna indica o número da amostra considerado pelo programa, a segunda coluna se refere ao número da amostra por ocasião das análises, a terceira amostra se refere ao código da amostra fornecido pelo Instituto Agronômico de Campinas, a quarta coluna se refere à classe da amostra e as demais colunas correspondem a ppm dos elementos na solução obtida após solubilização total dos solos. Os elementos correspondentes seguem a ordem Fe, Al, Zr, Mn, Zn, B, Co, Pb, Ni, Sr, Cr, Cu, K, Na, Ca, Mg, Ti, V, P, Ba. Para detalhes, V. texto.

Y I-D X	YOUR INDEX	NAME	CATEGORY	*****INPUT FEATURES*****											
1	1	5957	1.00	5.84E+01 5.99E+02	1.71E+02 3.31E+02	3.84E+01 5.65E+00	4.96E+01 5.15E+01	1.00E+01 2.44E+00	1.53E+02 3.69E+00	1.21E+02 1.11E+01	1.32E+01 1.60E+01	3.85E+02 3.49E+01	5.97E+02 2.05E+01		
2	2	5959	1.00	2.28E+01 9.00E+00	7.67E+01 1.60E+03	1.06E+01 6.80E+01	2.36E+01 2.25E+01	7.00E+02 5.70E+01	0.00E+00 5.08E+01	2.10E+03 3.16E+00	3.30E+02 7.02E+02	1.81E+02 1.72E+01	1.64E+02 4.92E+02		
3	3	5942	1.00	3.65E+01 2.95E+02	2.01E+02 1.11E+02	2.17E+01 8.10E+00	1.11E+01 6.70E+01	1.20E+01 1.28E+00	0.00E+00 5.89E+00	7.80E+03 4.32E+00	3.61E+02 1.45E+01	1.62E+02 1.44E+01	5.04E+02 3.28E+01		
4	4	P1201	1.00	9.61E+01 1.22E+01	1.72E+02 2.26E+02	5.02E+01 5.37E+00	5.92E+01 4.55E+01	1.20E+01 9.04E+01	0.00E+00 2.54E+00	1.83E+02 2.94E+01	6.73E+02 3.17E+01	2.06E+02 4.03E+01	2.90E+02 1.55E+01		
5	5	5369	1.00	3.15E+01 2.15E+02	1.10E+02 6.20E+03	2.18E+01 3.82E+00	3.40E+01 4.20E+01	8.00E+02 4.87E+01	0.00E+00 1.74E+00	6.40E+03 5.42E+00	3.38E+02 5.65E+02	2.46E+02 1.90E+01	1.90E+02 1.48E+01		
6	9	3119	1.00	1.16E+02 1.24E+01	2.35E+02 7.69E+02	7.08E+01 4.55E+00	1.64E+00 3.90E+01	8.50E+02 1.71E+00	0.00E+00 4.81E+00	2.54E+02 3.77E+01	1.12E+01 5.53E+01	7.01E+02 5.91E+01	6.07E+02 2.20E+01		
7	10	3239	1.00	1.29E+02 1.59E+01	1.48E+02 7.35E+02	7.26E+01 4.27E+00	1.00E+00 3.40E+01	1.05E+01 2.16E+00	0.00E+00 3.60E+00	2.55E+02 3.32E+01	8.07E+02 4.71E+01	8.20E+02 4.86E+01	4.45E+02 1.28E+01		
8	13	3231	1.00	2.90E+02 2.56E+01	2.20E+02 1.45E+01	9.45E+01 2.30E+00	1.63E+00 2.90E+01	1.95E+01 1.89E+00	4.10E+03 4.58E+00	4.82E+02 4.99E+01	1.70E+01 8.48E+01	1.05E+01 9.76E+01	6.00E+02 1.29E+01		

9	22	P1263	1.00	1.48E+02 9.33E-02	2.63E+02 7.75E-02	3.99E-01 1.22E+01	3.90E-01 1.14E+00	8.00E-02 1.14E+00	6.53E-02 7.61E+00	1.16E-02 1.92E+01	1.14E-02 4.28E-01	2.48E-02 9.10E-01	7.94E-02 5.31E-01
10	23	P1177	1.00	7.10E+01 5.51E-02	1.73E+02 9.90E-03	4.73E-01 6.65E+00	4.12E-01 6.40E-01	8.00E-02 1.25E+00	2.83E-02 2.67E+00	1.16E-02 1.39E+01	1.60E-02 1.77E-01	1.94E-02 5.77E-01	1.05E-01 4.00E-01
11	27	3108	1.00	1.75E+02 2.07E-01	2.46E+02 7.08E-02	8.43E-01 1.33E+00	1.29E+00 9.15E-01	1.20E-01 9.44E-01	1.07E-01 3.47E+00	2.02E-02 4.91E+01	3.43E-02 5.80E-01	5.92E-02 5.09E-01	2.01E-02 1.64E-02
12	28	3105	1.00	1.31E+02 1.91E-01	2.14E+02 8.60E-02	6.63E-01 2.75E+00	9.27E-01 6.75E-01	1.15E-01 2.00E+00	6.32E-02 3.27E+00	2.37E-02 3.61E+01	1.25E-02 5.14E-01	6.02E-02 5.70E-01	2.49E-02 1.02E-01
13	29	3226	1.00	1.30E+02 2.58E-01	2.24E+02 1.27E-01	9.14E-01 1.30E+01	2.07E+00 1.17E+00	1.60E-01 1.03E+00	6.84E-02 6.55E+00	4.80E-02 5.70E+01	1.25E-01 6.91E-01	9.80E-02 6.34E-01	5.30E-02 3.37E-01
14	30	3756	1.00	4.04E+02 2.24E-01	3.25E+02 4.82E-01	1.19E+00 3.60E+00	2.34E+00 1.17E+00	3.50E-01 3.51E+00	4.88E-02 5.02E+00	3.46E-02 8.93E+01	0.00E+00 1.52E+00	1.16E-01 1.78E+00	1.15E-01 2.72E-01
15	31	4121	1.00	2.72E+02 6.91E-02	2.21E+02 2.84E-01	8.30E-01 1.20E+01	2.25E+00 8.55E-01	2.85E-01 3.70E+00	0.00E+00 4.53E+00	4.63E-02 6.88E+01	0.00E+00 1.31E+00	6.20E-02 2.04E+00	8.71E-02 4.08E-01
16	32	3232	1.00	2.07E+02 2.49E-01	2.54E+02 1.36E-01	8.83E-01 2.50E+00	1.49E+00 4.80E-01	1.70E-01 1.22E+00	2.72E-02 5.41E+00	3.02E-02 4.91E+01	1.06E-02 8.09E-01	8.54E-02 8.07E-01	5.41E-02 1.20E-01
17	33	3771	1.00	1.01E+02 1.71E-01	1.31E+02 4.51E-02	4.85E-01 2.10E+00	1.33E+00 6.65E-01	1.85E-01 6.61E-01	9.09E-02 1.23E+00	2.44E-02 2.65E+01	7.20E-03 3.43E-01	2.66E-02 6.13E-01	1.86E-02 6.34E-02
18	34	3759	1.00	3.69E+02 1.15E-01	3.14E+02 3.59E-01	1.09E+00 1.64E+00	2.30E+00 5.20E-01	2.65E-01 4.25E+00	6.40E-03 3.72E+00	3.09E-02 8.55E+01	0.00E+00 1.43E+00	1.01E-01 1.22E+00	5.80E-02 1.30E-01
19	35	3240	1.00	1.32E+02 1.12E-01	2.13E+02 5.60E-02	6.45E-01 3.82E+00	9.72E-01 4.65E-01	1.00E-01 2.13E+00	0.00E+00 3.46E+00	2.03E-02 3.16E+01	1.72E-02 4.35E-01	5.57E-02 4.12E-01	5.20E-02 1.15E-01
20	36	4120	1.00	4.25E+02 3.61E-02	2.92E+02 4.76E-01	9.36E-01 4.80E+00	3.89E+00 9.70E-01	4.65E-01 4.38E+00	3.00E-03 4.32E+00	4.90E-02 8.91E+01	0.00E+00 1.78E+00	7.10E-02 1.46E+00	7.42E-02 3.80E-01
21	37	4278	1.00	1.77E+02 6.47E-02	1.46E+02 1.99E-01	5.21E-01 1.00E+01	1.15E+00 8.35E-01	1.85E-01 5.33E+00	2.07E-02 4.32E+00	4.18E-02 3.18E+01	1.47E-02 6.56E-01	5.60E-02 9.26E-01	6.41E-02 4.33E-01
22	42	3100	1.00	7.72E+01 1.04E-01	4.14E+01 2.76E-02	4.43E-01 6.30E-01	1.21E+00 5.35E-01	1.35E-01 4.54E-01	5.53E-02 1.77E+00	2.31E-02 2.99E+01	3.60E-02 2.91E-01	3.10E-02 2.38E-01	9.80E-03 1.67E-02
23	61	P1283	1.00	3.12E+02 4.00E-01	5.48E+02 1.10E-01	3.10E+00 4.12E+01	4.38E+00 3.30E+00	5.35E-01 1.35E+00	8.59E-01 2.71E+01	5.77E-02 5.71E+01	4.50E-02 5.33E-01	1.88E-01 3.05E-01	5.47E-01 1.70E+00
24	62	P1274	1.00	2.74E+02 3.75E-01	4.47E+02 2.21E-02	8.04E-01 1.85E+01	6.43E-01 1.40E+00	1.90E-01 2.86E-01	1.15E-01 4.57E+00	0.00E+00 3.40E+01	0.00E+00 6.37E-01	1.45E-02 1.38E-01	6.01E-02 3.43E-01
25	63	P1268	1.00	2.39E+02 2.45E-01	3.81E+02 4.96E-02	1.52E+00 8.50E+00	1.30E+00 8.30E-01	1.75E-01 4.78E-01	2.04E-02 3.48E+00	6.50E-03 5.13E+01	3.23E-02 6.87E-01	6.04E-02 1.66E+00	7.37E-01 1.87E+00
26	64	P1252	1.00	2.50E+02 2.37E-01	4.12E+02 3.73E-02	1.41E+00 7.60E-01	1.14E+00 1.23E+00	1.85E-01 3.57E-01	8.32E-01 2.63E+00	2.40E-03 5.30E+01	0.00E+00 7.29E-01	6.73E-02 7.50E-01	8.40E-02 2.25E-01
27	65	P1202	1.00	4.90E+01 4.18E-02	1.51E+02 6.40E-03	3.30E-01 1.98E+00	1.40E-01 4.05E-01	1.60E-01 8.01E-01	5.26E-02 2.01E+00	5.00E-03 5.44E+00	2.22E-02 1.09E-01	1.75E-02 3.01E-01	3.00E-02 2.02E-01
28	66	P1194	1.00	2.55E+02 2.25E-01	5.20E+02 3.71E-02	4.74E-01 9.50E+00	1.52E+00 1.97E+00	9.40E-01 2.36E+00	1.08E+00 4.05E+00	7.78E-02 3.06E+01	5.18E-01 5.09E-01	1.17E-01 1.28E+00	8.48E-02 1.23E+00

29	67	P1267	1.00	1.93E+02 1.95E-01	4.67E+02 9.18E-02	8.84E-01 1.80E+01	4.49E-01 9.15E-01	2.65E-01 1.64E+00	6.43E-02 1.52E+01	2.02E-02 1.91E+01	5.09E-02 5.92E-01	7.33E-02 9.70E-01	1.67E-01 6.83E-01
30	70	P1055	1.00	1.54E+02 2.98E-01	5.53E+02 7.09E-02	6.00E-01 4.40E+01	3.40E-01 1.92E+00	1.85E-01 5.05E-01	3.51E-01 3.82E+00	1.90E-02 1.55E+01	2.24E-01 1.68E-01	1.10E-01 3.69E-01	5.27E-02 6.28E-01
31	71	P1934	1.00	2.40E+02 1.42E-01	5.20E+02 3.13E-02	3.78E-01 1.52E+01	1.00E+00 1.94E+00	3.15E-01 1.44E+00	6.84E-01 4.10E+00	5.05E-02 2.83E+01	1.76E-01 3.41E-01	8.42E-02 1.10E+00	7.31E-02 6.68E-01
32	72	P988	1.00	2.37E+02 4.26E-01	5.55E+02 8.78E-02	4.47E-01 1.89E+01	3.09E-01 2.45E+00	1.75E-01 6.71E-01	1.64E+00 3.02E+00	3.20E-03 1.94E+01	2.53E-02 3.39E-01	1.04E-01 7.71E-01	5.05E-02 5.54E-01
33	73	P943	1.00	2.47E+02 4.94E-01	5.35E+02 4.32E-02	4.67E-01 2.90E+01	2.97E-01 1.02E+00	1.80E-01 2.16E-01	9.34E-02 2.75E+00	0.00E+00 1.77E+01	0.00E+00 3.70E-01	4.65E-02 2.03E-01	2.86E-02 5.62E-01
34	8	3248	2.00	7.50E+02 3.89E-01	4.56E+02 7.53E-01	1.94E+00 1.05E+00	5.78E+00 4.70E-01	5.35E-01 7.37E-01	0.00E+00 3.08E+00	1.24E-02 1.57E+02	3.93E-02 2.74E+00	2.10E-01 3.13E+00	6.50E-02 1.67E-01
35	8	3243	2.00	8.97E+02 2.71E-01	5.37E+02 8.89E-01	2.71E+00 2.37E+00	1.07E+01 4.70E-01	7.72E-01 1.60E+00	0.00E+00 5.55E+00	2.83E-01 1.70E+02	5.98E-02 2.80E+00	1.95E-01 4.47E+00	3.58E-01 2.04E+00
36	14	3222	2.00	6.38E+02 3.96E-01	4.99E+02 5.82E-01	1.83E+00 1.22E+00	4.56E+00 3.10E-01	3.95E-01 5.46E-01	0.00E+00 6.51E+00	4.57E-02 1.25E+02	2.07E-02 2.46E+00	1.85E-01 1.84E+00	2.42E-01 2.1E-01
37	15	3147	2.00	8.53E+02 3.56E-02	5.34E+02 4.97E-01	1.69E+00 1.66E+00	5.66E+00 6.10E-01	8.05E-01 1.66E+00	0.00E+00 3.37E+00	1.21E-01 2.05E+02	0.00E+00 3.49E+00	4.15E-02 2.44E+00	3.01E-02 8.73E-02
38	16	P1210	2.00	7.24E+02 4.07E-01	6.01E+02 7.11E-01	1.03E+00 1.31E+00	3.52E+00 6.50E-01	4.60E-01 1.47E+00	4.87E-02 3.52E+00	3.28E-02 1.47E+02	9.00E-03 4.52E+00	2.11E-01 1.02E+00	2.53E-02 0.00E+00
39	25	P1099	2.00	1.04E+03 6.35E-02	6.50E+02 1.23E+00	3.08E+00 1.28E+00	9.13E+00 5.90E-01	9.20E-01 2.48E+00	2.07E-02 5.12E+00	4.86E-02 2.46E+02	0.00E+00 3.76E+00	9.28E-02 5.38E+00	2.28E-01 4.37E-01
40	38	3117	2.00	8.50E+02 5.01E-01	5.38E+02 1.20E+00	1.99E+00 1.57E+00	6.70E+00 5.25E-01	6.75E-01 1.12E+00	0.00E+00 5.97E+00	9.70E-02 1.60E+02	0.00E+00 2.93E+00	2.65E-01 2.00E+00	1.25E-01 2.40E-01
41	39	3115	2.00	7.77E+02 4.90E-01	5.17E+02 1.14E+00	1.91E+00 1.08E+00	5.40E+00 4.00E-01	6.35E-01 1.14E+00	0.00E+00 5.04E+00	5.00E-02 1.48E+02	0.00E+00 2.73E+00	2.44E-01 1.43E+00	8.43E-02 1.45E-01
42	43	3103	2.00	9.03E+02 5.45E-01	5.31E+02 9.20E-01	2.08E+00 9.50E-01	5.68E+00 3.50E-01	6.35E-01 3.93E-01	0.00E+00 3.69E+00	3.60E-03 1.78E+02	0.00E+00 3.06E+00	2.27E-01 2.60E+00	3.25E-02 9.57E-02
43	44	3102	2.00	8.25E+02 5.59E-01	5.08E+02 1.08E+00	2.01E+00 7.00E-01	5.57E+00 3.90E-01	6.25E-01 5.87E-01	0.00E+00 5.20E+00	0.00E+00 1.79E+02	0.00E+00 3.34E+00	3.02E-01 2.56E+00	4.02E-02 5.62E-02
44	46	3096	2.00	7.49E+02 2.27E-01	5.06E+02 5.73E-01	1.81E+00 5.50E-01	5.65E+00 2.95E+00	5.65E-01 4.66E-01	2.76E+00 4.32E+00	0.00E+00 1.61E+02	0.00E+00 2.43E+00	1.33E-01 2.53E+00	1.24E-01 1.75E-01
45	74	P1283	2.00	6.53E+02 2.19E-02	4.31E+02 1.31E-01	1.61E+00 5.80E-01	4.16E+00 1.41E+00	6.90E-01 3.44E-01	7.17E-01 2.59E+00	0.00E+00 1.63E+02	0.00E+00 2.03E+00	5.92E-02 1.18E+00	3.35E-02 0.00E+00
46	75	P1271	2.00	8.72E+02 2.62E-01	6.53E+02 3.76E-01	1.27E+00 1.07E+00	3.83E+00 2.60E+00	6.55E-01 2.28E+00	6.37E-01 3.19E+00	0.00E+00 1.40E+02	0.00E+00 2.74E+00	1.15E-01 1.01E+00	2.78E-02 0.00E+00
47	76	P1121	2.00	8.72E+02 2.66E-01	6.93E+02 5.60E-01	1.62E+00 1.07E+00	4.10E+00 2.65E+00	5.05E-01 2.73E+00	6.95E-01 3.56E+00	0.00E+00 2.00E+02	0.00E+00 3.67E+00	1.56E-01 1.34E+00	4.23E-02 0.00E+00
48	100	4707	2.00	5.63E+02 2.67E-01	4.31E+02 3.62E-01	1.74E+00 7.00E-01	4.26E+00 9.55E-01	4.45E-01 6.30E-01	2.03E-01 3.02E+00	2.41E-02 1.19E+02	3.70E-01 1.74E+00	1.23E-01 1.97E+00	1.20E-01 2.18E-01

49	101	4706	2.00	9.07E+02 1.76E-01	6.58E+02 8.00E-01	7.45E+00 1.32E+00	6.99E+00 1.28E+00	7.15E-01 4.30E+00	2.62E-01 6.44E+00	0.00E+00 1.93E+02	0.00E+00 2.68E+00	1.33E-01 3.76E+00	2.38E-01 4.22E-01
50	106	4715	2.00	7.51E+02 7.46E-01	5.17E+02 6.35E-01	1.94E+00 8.80E-01	5.05E+00 7.55E-01	5.55E-01 5.17E-01	1.11E-01 4.25E+00	0.00E+00 1.70E+02	0.00E+00 2.83E+00	1.15E-01 1.38E+00	5.13E-02 3.80E-02
51	107	4716	2.00	8.19E+02 1.49E-01	5.89E+02 8.48E-01	2.23E+00 2.31E+00	6.00E+00 9.00E-01	5.25E-01 1.06E+00	1.95E-01 5.26E+00	2.03E-02 1.63E+02	5.10E-02 2.50E+00	1.58E-01 2.62E+00	1.71E-01 8.90E-01
52	108	4717	2.00	7.02E+02 2.50E-01	5.87E+02 8.95E-01	1.94E+00 2.60E+00	6.54E+00 7.70E-01	5.85E-01 1.91E+00	4.67E-02 5.43E+00	1.19E-02 1.32E+02	8.11E-02 2.48E+00	2.42E-01 3.10E+00	1.15E-01 9.51E-01
53	110	4720	2.00	7.73E+02 2.04E-01	5.84E+02 7.07E-01	2.01E+00 1.64E+00	5.15E+00 6.15E-01	5.35E-01 1.25E+00	2.15E-02 4.66E+00	0.00E+00 1.56E+02	1.20E-01 2.38E+00	1.80E-01 2.41E+00	8.52E-02 3.65E-01
54	114	4726	2.00	8.77E+02 2.31E-01	6.21E+02 1.06E+00	2.55E+00 1.55E+00	6.41E+00 5.65E-01	1.11E+00 3.24E+00	9.00E-03 5.44E+00	0.00E+00 1.78E+02	0.00E+00 2.67E+00	1.64E-01 3.85E+00	3.52E-01 1.10E+00
55	115	4727	2.00	9.00E+02 5.94E-02	5.98E+02 1.16E+00	2.17E+00 1.35E+00	5.69E+00 8.15E-01	7.00E-01 2.28E+00	1.74E-02 4.22E+00	0.00E+00 1.85E+02	0.00E+00 3.34E+00	1.56E-01 3.11E+00	4.82E-02 2.27E-01
56	116	4728	2.00	9.03E+02 8.54E-01	7.37E+02 1.35E+00	2.19E+00 1.60E+00	5.97E+00 2.05E+00	7.50E-01 4.93E-01	7.82E-01 3.62E+00	0.00E+00 1.91E+02	0.00E+00 2.66E+00	4.10E-01 2.34E+00	2.05E-02 7.44E-02
57	117	4729	2.00	1.00E+03 7.85E-01	7.47E+02 1.64E+00	2.08E+00 2.65E+00	7.93E+00 7.60E-01	7.60E-01 2.98E+00	8.20E-02 6.32E+00	7.23E-02 1.81E+02	0.00E+00 3.09E+00	4.78E-01 3.00E+00	1.18E-01 2.34E-01
58	118	4730	2.00	9.34E+02 4.71E-01	5.70E+02 1.25E+00	2.08E+00 8.00E-01	8.31E+00 6.55E-01	7.90E-01 2.49E+00	6.90E-02 5.13E+00	0.00E+00 1.90E+02	0.00E+00 3.04E+00	2.27E-01 2.65E+00	1.61E-01 5.38E-01
59	119	4731	2.00	8.35E+02 1.54E-01	6.44E+02 1.79E+00	2.23E+00 2.37E+00	7.28E+00 8.00E-01	9.20E-01 2.42E+00	7.18E-02 1.14E+01	1.64E-01 1.67E+02	3.71E-02 3.59E+00	2.77E-01 3.78E+00	2.31E-01 7.80E-01
60	120	4732	2.00	7.65E+02 1.41E-01	4.94E+02 1.23E+00	1.97E+00 1.07E+00	5.87E+00 7.70E-01	8.80E-01 3.51E+00	6.24E-02 4.58E+00	2.28E-02 1.78E+02	2.31E-02 3.47E+00	1.80E-01 2.92E+00	1.04E-01 2.56E-01
61	123	4735	2.00	6.70E+02 9.66E-02	4.72E+02 8.95E-01	1.84E+00 7.20E-01	4.71E+00 5.95E-01	5.10E-01 2.02E+00	1.69E-02 3.94E+00	0.00E+00 1.61E+02	0.00E+00 2.98E+00	1.01E-01 2.34E+00	8.04E-02 1.83E-01
62	124	4737	2.00	9.02E+02 1.60E-01	6.62E+02 1.26E+00	2.56E+00 1.49E+00	8.21E+00 6.50E-01	8.15E-01 2.35E+00	2.65E-02 4.65E+00	1.83E-02 1.84E+02	1.29E-01 3.51E+00	1.98E-01 3.06E+00	9.08E-02 9.77E-02
63	7	3246	3.00	4.18E+02 4.95E-02	3.06E+02 4.77E-01	1.09E+00 6.30E+00	3.57E+00 6.05E-01	4.25E-01 1.59E+00	0.00E+00 4.62E+00	6.88E-02 8.72E+01	2.87E-02 1.70E+00	9.19E-02 1.45E+00	5.04E-02 3.35E-01
64	12	3234	3.00	3.69E+02 2.95E-01	3.28E+02 3.14E-01	1.18E+00 1.50E+00	3.47E+00 4.55E-01	3.85E-01 7.30E-01	0.00E+00 5.89E+00	3.97E-02 8.75E+01	3.03E-02 1.45E+00	1.03E-01 1.43E+00	8.98E-02 3.95E-01
65	17	P1205	3.00	3.68E+02 2.37E-01	5.65E+02 3.63E-01	8.49E-01 7.20E+00	1.86E+00 7.85E-01	2.50E-01 4.39E-01	9.17E-02 4.02E+00	3.61E-02 6.55E+01	1.06E-01 1.23E+00	1.32E-01 1.03E+00	3.48E-02 3.32E-01
66	18	P1071	3.00	5.86E+02 4.53E-01	6.69E+02 1.90E-01	1.57E+00 1.78E+00	2.58E+00 4.10E-01	2.45E-01 5.10E-01	3.68E-02 2.56E+00	0.00E+00 1.01E+02	1.46E-01 1.50E+00	7.11E-02 1.87E+00	1.71E-01 5.28E-02
67	26	P1077	3.00	6.24E+02 4.71E-01	6.98E+02 3.86E-01	1.62E+00 2.42E+00	3.40E+00 7.45E-01	2.50E-01 8.31E-01	7.82E-02 3.19E+00	0.00E+00 1.04E+02	1.10E-01 1.75E+00	9.15E-02 1.98E+00	5.40E-02 3.13E-02
68	40	3254	3.00	4.77E+02 5.52E-01	3.89E+02 6.78E-01	1.07E+00 1.95E+00	2.98E+00 5.30E-01	3.65E-01 4.52E+00	0.00E+00 7.86E+00	5.60E-02 8.29E+01	0.00E+00 2.07E+00	2.04E-01 1.79E+00	9.20E-02 1.65E-01

69	45	3100	3.00	3.79E+02 3.07E-01	3.81E+02 2.82E-01	1.12E+00 6.80E-01	2.51E+00 1.65E+00	2.60E-01 1.18E+00	1.15E+00 2.73E+00	0.00E+00 8.14E+01	0.00E+00 1.35E+00	1.37E-01 1.50E+00	8.63E-02 1.74E-01
70	48	3077	3.00	5.11E+02 2.54E-01	3.36E+02 3.91E-01	1.18E+00 5.70E-01	4.57E+00 4.15E-01	4.95E-01 3.26E-01	0.00E+00 2.72E+00	0.00E+00 1.36E+02	0.00E+00 1.51E+00	1.31E-01 1.76E+00	7.41E-02 5.22E-02
71	54	P1287	3.00	5.12E+02 2.96E-01	5.44E+02 9.33E-02	2.00E+00 8.20E-01	2.55E+00 3.90E-01	2.95E-01 3.87E-01	4.52E-02 1.95E+00	0.00E+00 1.30E+02	0.00E+00 1.84E+00	2.38E-02 1.52E+00	1.22E-01 1.31E-01
72	55	P1285	3.00	3.04E+02 3.27E-01	6.88E+02 2.04E-01	1.06E+00 1.92E-01	7.29E-01 2.14E+00	3.50E-01 1.09E+00	1.09E+00 1.15E+01	1.94E-02 3.12E+01	1.54E-02 6.42E-01	1.18E-01 7.50E-01	1.18E-01 5.58E-01
73	56	P1289	3.00	3.53E+02 6.37E-02	2.71E+02 1.23E-01	1.04E+00 8.00E-01	1.73E+00 1.62E+00	3.25E-01 4.05E-01	9.68E-01 1.99E+00	1.82E-02 8.31E+01	0.00E+00 1.32E+00	4.54E-02 7.01E-01	2.18E-02 0.00E+00
74	57	P1250	3.00	3.19E+02 8.18E-02	2.33E+02 8.49E-02	9.72E-01 4.00E-01	2.03E+00 8.55E-01	2.70E-01 4.29E-01	4.66E-01 2.45E+00	3.37E-02 9.01E+01	0.00E+00 1.35E+00	5.01E-02 6.10E-01	3.42E-02 1.95E-02
75	58	P1219	3.00	2.09E+02 2.57E-01	5.26E+02 5.28E-02	7.37E-01 1.97E+00	4.89E-01 1.46E+00	2.80E-01 4.71E-01	9.44E-01 2.40E+00	2.57E-02 2.76E+01	7.73E-02 5.34E-01	8.86E-02 3.33E-01	2.44E-02 1.18E-01
76	59	P1188	3.00	1.14E+02 8.17E-02	2.56E+02 3.68E-02	4.44E-01 1.90E+00	6.42E-01 3.65E-01	1.30E-01 3.50E-01	1.04E-01 1.08E+00	7.50E-03 3.84E+01	0.00E+00 4.21E-01	1.42E-02 2.49E-01	9.80E-03 6.33E-02
77	60	P1151	3.00	1.11E+02 1.23E-01	2.68E+02 3.98E-02	3.98E-01 1.80E+00	5.97E-01 1.39E+00	1.35E-01 3.92E-01	9.97E-01 1.26E+00	1.30E-02 1.68E+01	4.02E-02 2.87E-01	4.19E-02 2.93E-01	1.93E-02 4.48E-02
78	102	4708	3.00	1.97E+02 2.65E-01	2.72E+02 0.00E+00	7.81E-01 2.05E+00	1.63E+00 1.77E+00	1.60E-01 5.94E-01	1.77E-01 1.77E+00	2.10E-03 5.29E+01	4.12E-02 6.20E-01	3.58E-02 5.69E-01	4.40E-02 1.21E-01
79	103	4799	3.00	2.09E+02 3.08E-01	2.72E+02 0.00E+00	7.30E-01 1.52E+00	1.95E+00 1.17E+00	1.60E-01 4.92E-01	2.82E-01 1.54E+00	0.00E+00 5.50E+01	2.71E-01 6.52E-01	5.41E-02 6.09E-01	5.41E-02 5.41E-02
80	104	4711	3.00	2.96E+02 4.18E-01	3.47E+02 7.13E-02	9.58E-01 1.22E+00	1.86E+00 1.23E+00	2.65E-01 1.81E+00	4.18E-01 2.46E+00	0.00E+00 6.36E+01	0.00E+00 9.33E-01	9.91E-02 1.48E+00	1.10E-01 4.16E-01
81	105	4713	3.00	3.33E+02 6.02E-01	3.39E+02 1.75E-01	9.77E-01 1.30E+00	2.11E+00 5.35E-01	2.55E-01 4.81E-01	9.41E-02 1.87E+00	0.00E+00 7.00E+01	0.00E+00 1.08E+00	1.42E-01 1.81E+00	7.17E-02 2.90E-01
82	109	4719	3.00	1.86E+02 1.84E-01	2.40E+02 9.37E-02	6.84E-01 7.50E-01	1.52E+00 5.95E-01	1.45E-01 5.86E-01	6.49E-02 1.35E+00	0.00E+00 4.83E+01	8.36E-02 6.49E-01	3.84E-02 7.31E-01	2.44E-02 4.82E-02
83	111	4721	3.00	3.70E+02 7.11E-01	2.95E+02 3.21E-01	1.09E+00 6.50E-01	2.52E+00 5.10E-01	1.75E-01 4.90E-01	6.70E-02 1.99E+00	1.39E-02 8.40E+01	4.00E-04 1.58E+00	4.23E-02 1.64E+00	7.82E-02 1.85E-01
84	112	4723	3.00	1.83E+02 2.09E-01	2.44E+02 1.56E-01	1.09E+00 1.55E+00	1.36E+00 5.60E-01	1.35E-01 8.35E-01	6.88E-02 1.50E+00	3.10E-03 4.64E+01	4.30E-02 7.83E-01	3.00E-02 8.13E-01	3.12E-02 3.40E-02
85	113	4725	3.00	5.25E+02 4.24E-01	4.03E+02 4.17E-01	1.38E+00 6.00E-01	3.68E+00 6.00E-01	6.65E-01 1.03E+00	8.97E-02 2.82E+00	0.00E+00 1.14E+02	3.15E-01 1.82E+00	1.10E-01 1.43E+00	8.57E-02 7.38E-01
86	121	4733	3.00	3.30E+02 2.04E-01	3.16E+02 3.62E-01	1.06E+00 1.27E+00	2.35E+00 1.04E+00	3.94E-01 9.42E-01	2.19E-01 2.37E+00	8.00E-04 7.90E+01	4.20E-02 1.46E+00	6.65E-02 1.28E+00	5.97E-02 1.85E-01
87	122	4734	3.00	1.63E+02 1.70E-01	4.26E+02 6.01E-01	1.34E+00 2.77E+00	4.70E+00 1.61E+00	3.60E-01 2.76E+00	5.71E-01 4.53E+00	2.14E-02 9.77E+01	1.23E-01 1.81E+00	1.14E-01 2.84E+00	1.42E-01 5.21E-01
88	125	4739	3.00	4.42E+02 1.72E-01	3.65E+02 5.62E-01	1.12E+00 1.45E+00	3.73E+00 1.18E+00	2.80E-01 2.41E+00	3.73E-01 3.14E+00	1.21E-02 7.89E+01	2.06E-02 1.53E+00	9.85E-02 2.69E+00	1.43E-01 3.76E-01

49	126	4740	3.00	4.29E+02 2.01E-01	3.99E+02 6.47E-01	1.36E+00 6.07E+00	3.89E+00 7.10E-01	3.40E-01 3.11E+00	1.67E-01 8.86E+00	2.66E-02 8.66E+01	1.09E-01 1.56E+00	1.36E-01 3.36E+00	2.80E-01 1.09E+00
50	127	4741	3.00	2.94E+02 1.24E-01	2.53E+02 1.37E-01	6.90E-01 1.02E+00	2.38E+00 5.15E-01	1.30E-01 7.13E-01	1.16E-01 1.65E+00	0.00E+00 5.26E+01	2.23E-01 7.26E-01	6.25E-02 0.00E+00	3.94E-02 7.50E-02
51	11	3237	4.00	5.32E+02 1.90E-01	3.36E+02 9.37E-01	1.85E+00 4.57E+00	4.42E+00 3.20E-01	3.75E-01 2.17E+00	0.00E+00 1.05E+01	3.36E-02 1.11E+02	0.00E+00 1.89E+00	1.39E-01 2.49E+00	2.11E-01 8.06E-01
52	19	P1068	4.00	7.64E+02 2.97E-01	6.53E+02 7.95E-01	1.56E+00 1.40E+00	6.48E+00 6.85E-01	3.85E-01 3.33E+00	0.00E+00 4.14E+00	3.73E-02 1.57E+02	1.18E-01 2.93E+00	9.26E-02 3.34E+00	1.45E-01 2.51E-01
53	20	P1253	4.00	8.57E+02 2.93E-01	5.71E+02 1.53E+00	2.00E+00 5.39E+00	1.62E+01 7.50E-01	8.70E-01 6.35E+00	2.36E-02 1.20E+01	3.67E-01 1.64E+02	8.80E-03 3.65E+00	3.12E-01 4.37E+00	1.43E-01 1.36E+00
54	21	P1266	4.00	7.65E+02 1.06E-01	5.41E+02 4.72E-01	1.90E+00 1.58E+00	6.73E+00 9.95E-01	9.00E-01 5.40E+00	1.46E-01 1.05E+01	1.42E-01 1.55E+02	0.00E+00 2.72E+00	1.23E-01 4.50E+00	1.13E-01 1.61E+00
55	41	3111	4.00	7.94E+02 4.07E-01	6.13E+02 1.40E+00	1.88E+00 5.70E+00	7.51E+00 6.50E-01	9.60E-01 5.43E+00	0.00E+00 1.84E+01	1.90E-01 1.25E+02	0.00E+00 2.21E+00	2.75E-01 2.36E+00	3.84E-01 1.17E+00
56	47	3090	4.00	7.31E+02 1.13E-01	5.24E+02 1.36E+00	2.04E+00 6.85E+00	1.35E+01 3.15E+00	1.02E+00 3.86E+00	1.64E+00 7.29E+00	1.15E-01 1.64E+02	0.00E+00 2.19E+00	1.67E-01 4.20E+00	1.26E-01 7.86E-01
57	77	P1284	4.00	8.14E+02 9.77E-02	5.73E+02 5.14E-01	1.27E+00 9.50E-01	2.81E+00 2.80E+00	3.85E-01 1.31E+00	6.85E-01 1.53E+00	8.90E-03 1.38E+02	0.00E+00 2.68E+00	1.03E-01 4.75E-01	1.45E-02 0.00E+00
58	79	P1251	4.00	9.01E+02 3.97E-01	5.67E+02 1.53E+00	2.23E+00 5.85E+00	1.55E+01 3.05E+00	9.50E-01 5.74E+00	1.34E+00 1.11E+01	3.28E-01 1.76E+02	0.00E+00 3.52E+00	3.54E-01 3.70E+00	1.24E-01 1.05E+00
59	80	P1103	4.00	9.67E+02 4.79E-01	6.54E+02 2.16E+00	2.25E+00 8.30E+00	9.42E+00 2.95E+00	9.45E-01 8.36E+00	7.48E-01 1.05E+01	1.98E-01 1.53E+02	0.00E+00 3.72E+00	4.02E-01 2.14E+00	1.28E-01 8.49E-01
100	81	P1100	4.00	9.35E+02 4.42E-02	5.94E+02 1.13E+00	2.58E+00 3.67E+00	6.92E+00 3.10E+00	9.45E-01 3.42E+00	7.20E-01 6.78E+00	3.69E-02 1.95E+02	0.00E+00 2.88E+00	1.50E-01 3.58E+00	3.54E-01 7.16E-01
101	49	P1257	5.00	7.85E+01 1.45E-01	2.43E+02 4.14E-02	5.44E-01 8.20E+00	9.30E-01 1.48E+00	1.75E-01 5.07E-01	1.09E+00 1.42E+00	4.06E-02 2.16E+01	2.94E-01 2.22E-01	8.88E-02 9.26E-01	5.77E-02 2.72E-01
102	50	P1199	5.00	1.04E+02 1.53E-01	2.63E+02 5.41E-02	4.27E-01 4.77E+00	2.75E-01 9.05E-01	1.20E-01 2.84E-01	7.96E-01 1.95E+00	2.44E-02 1.49E+01	1.48E-01 3.01E-01	7.61E-02 5.45E-01	1.28E-02 1.18E-01
103	51	P1196	5.00	2.49E+02 3.46E-01	5.93E+02 1.14E-01	7.87E-01 7.50E+00	6.62E-01 1.65E+00	2.25E-01 8.02E-01	9.98E-01 2.82E+00	1.03E-02 3.45E+01	9.48E-02 6.56E-01	6.90E-02 9.99E-01	1.72E-01 3.38E-01
104	52	P1193	5.00	1.92E+02 2.34E-01	4.35E+02 7.88E-02	6.97E-01 1.31E+00	8.00E-01 1.64E+00	1.35E-01 6.05E-01	9.43E-01 1.55E+00	8.20E-03 4.04E+01	0.00E+00 5.60E-01	4.33E-02 4.72E-01	3.50E-02 7.04E-02
105	53	P1143	5.00	9.35E+01 1.48E-01	3.73E+02 7.41E-02	5.64E-01 2.80E+00	2.39E-01 1.78E+00	2.50E-01 6.52E-01	1.40E+00 1.47E+00	6.10E-03 1.34E+01	8.67E-02 3.03E-01	2.19E-02 7.17E-01	1.10E-01 2.45E-01
106	82	P1253	5.00	5.81E+01 6.68E-02	2.07E+02 6.00E-03	3.34E-01 2.62E+00	3.21E-01 2.50E+00	6.00E-02 3.51E-01	8.56E-01 1.07E+00	0.00E+00 9.45E+00	5.81E-02 1.41E-01	2.94E-02 2.35E-01	1.07E-02 1.10E-01
107	83	P1259	5.00	1.35E+02 2.97E-01	4.06E+02 4.80E-02	7.73E-01 1.20E+00	1.13E+00 2.65E+00	2.00E-01 3.27E-01	7.55E-01 1.06E+00	0.00E+00 5.00E+01	3.43E-02 5.32E-01	4.71E-02 5.76E-01	2.06E-02 6.20E-03
108	84	P1264	5.00	1.32E+02 2.91E-01	2.81E+02 3.30E-02	5.74E-01 2.25E+00	8.03E-01 3.30E+00	1.15E-01 3.87E-01	1.13E+00 1.96E+00	1.60E-03 2.25E+01	6.26E-02 4.80E-01	7.59E-02 6.06E-01	1.06E-01 2.82E-01

109	85	P1270	5.00	1.05E+02 2.74E-01	1.60E+02 0.00E+00	5.38E-01 4.30E-01	4.95E-01 7.15E-01	6.00E-02 3.28E-01	1.97E-01 7.45E-01	3.34E-02 1.85E+01	2.55E-01 2.63E-01	2.66E-02 5.96E-01	1.38E-02 3.83E-02
110	86	P1280	5.00	2.70E+02 5.93E-01	9.61E+02 2.79E-01	1.64E+00 1.75E-01	4.46E-01 2.00E+00	4.25E-01 3.04E-01	1.13E-01 3.00E+00	1.09E-02 5.22E+01	3.33E-01 1.67E+00	1.10E-01 1.52E+00	3.60E-01 5.14E-01
111	87	P1290	5.00	1.21E+02 1.40E-01	2.61E+02 0.09E+00	4.71E-01 5.60E-01	4.91E-01 7.35E-01	9.00E-02 3.61E-01	5.56E-02 7.08E-01	1.38E-02 2.42E+01	3.01E-02 4.25E-01	1.06E-02 5.28E-01	4.47E-02 9.66E-02
112	88	P1291	5.00	1.24E+02 2.10E-01	2.96E+02 0.00E+00	6.56E-01 7.30E-01	7.62E-01 1.43E+00	1.20E-01 3.25E-01	6.26E-02 1.00E+00	2.17E-02 2.59E+01	1.49E-01 3.55E-01	3.32E-02 5.18E-01	1.70E-02 6.61E-02
113	89	P1296	5.00	1.99E+02 1.71E-01	2.04E+02 0.00E+00	5.19E-01 8.00E-01	6.60E-01 5.10E-01	1.75E-01 5.61E-01	5.03E-02 1.52E+00	1.83E-02 2.39E+01	3.84E-02 3.61E-01	4.41E-02 3.89E-01	1.44E-02 1.49E-01
114	90	P1142	6.00	3.50E+02 4.59E-01	7.16E+02 0.00E+00	1.05E+00 3.90E+00	4.53E-01 1.05E+00	2.35E-01 3.94E-01	1.30E-01 2.13E+00	0.00E+00 4.37E+01	2.08E-01 9.47E-01	3.44E-02 1.03E+00	8.67E-02 2.13E-01
115	91	P1147	6.00	4.03E+02 5.35E-01	8.65E+02 0.00E+00	1.20E+00 6.22E+00	5.39E-01 1.04E+00	1.90E-01 2.07E-01	8.00E-02 2.31E+00	0.00E+00 4.92E+01	1.52E+00 1.12E+00	6.45E-02 7.96E-01	1.07E-01 1.73E-01
116	93	P1273	6.00	2.54E+02 3.86E-01	3.66E+02 3.98E-02	6.24E-01 5.80E+01	1.57E+00 8.10E+00	2.20E-01 1.31E+00	1.76E-01 4.36E+00	2.34E-02 2.92E+01	1.40E-01 5.29E-01	6.39E-02 1.18E+00	1.62E-01 1.24E+00
117	94	P1251	6.00	5.74E+01 1.49E-01	2.71E+02 0.00E+00	5.22E-01 5.10E+00	7.45E-01 7.60E-01	1.25E-01 3.65E-01	1.30E-01 1.40E+00	1.75E-02 2.73E+01	9.38E-01 2.67E-01	4.01E-02 5.92E-01	2.97E-02 1.63E-01
118	95	P1241	6.00	1.17E+02 2.48E-01	4.45E+02 0.00E+00	5.33E-01 5.63E+00	9.86E-01 9.00E-01	2.05E-01 5.72E-01	1.40E-01 1.92E+00	3.69E-02 3.06E+01	3.06E-01 3.75E-01	1.62E-01 8.77E-01	3.92E-02 1.82E-01
119	96	P1206	6.00	8.08E+01 1.26E-01	2.26E+02 0.00E+00	7.80E-01 5.77E+01	2.74E+00 5.35E+00	1.50E-01 2.64E+00	4.73E-01 6.77E+00	4.62E-02 8.34E+00	2.49E-01 1.58E-01	6.13E-02 9.32E-01	1.48E-01 1.94E+00
120	97	P1190	6.00	2.61E+02 2.62E-01	3.98E+02 0.00E+00	4.95E-01 3.91E+01	7.38E-01 2.30E+00	1.65E-01 9.75E-01	1.45E-01 3.94E+00	0.00E+00 2.39E+01	1.04E-01 2.87E-01	7.80E-02 1.49E+00	5.98E-02 1.12E+00
121	98	P1147	6.00	2.77E+02 1.66E-01	5.76E+02 0.00E+00	9.95E-01 5.10E+01	5.46E-01 2.75E+00	1.55E-01 2.91E-01	2.07E-01 1.83E+00	1.00E-04 2.90E+01	2.07E-01 2.48E-01	5.33E-02 1.30E+00	9.54E-02 1.02E+00
122	99	P1185	6.00	1.44E+02 1.51E-01	3.92E+02 0.00E+00	7.08E-01 9.65E+01	7.43E-01 3.15E+00	1.60E-01 6.11E-01	1.89E-01 8.17E+00	2.34E-02 1.78E+01	2.47E-01 2.36E-01	4.84E-02 1.28E+00	1.72E-01 1.40E+00

CONJUNTO B. Os dados se referem aos teores dos elementos nos extratos de solos. Para explicações, refira-se ao conjunto A (Pg.89).

BY INDEX	YOUR INDEX	NAME	CATEGORY	*****INPUT FEATURES*****											
1	1		1.00	2.73E+00 9.30E-03	1.54E+01 9.78E-02	0.00E+00 1.35E+01	1.72E-01 5.35E+00	7.34E-01 4.96E+01	1.62E+00 7.51E+00	0.00E+00 3.90E-03	8.00E-02 4.46E-02	8.40E-03 8.56E-02	6.18E-01 2.81E-01		
2	2		1.00	9.46E-01 0.00E+00	7.63E+00 4.16E-02	0.00E+00 4.30E+00	3.86E-01 4.45E+00	4.10E-01 1.69E+01	0.00E+00 1.01E+00	0.00E+00 4.50E-03	1.55E-01 3.20E-02	0.00E+00 6.91E-02	1.56E-01 7.89E-02		
3	3		1.00	1.38E+01 1.02E-02	4.12E+01 9.29E-02	0.00E+00 1.55E+00	8.24E-02 5.90E+00	2.20E-01 2.29E+01	0.00E+00 4.08E+00	0.00E+00 4.80E-03	9.75E-02 5.34E-02	0.00E+00 2.21E-02	3.89E-01 1.28E-01		
4	4		1.00	1.41E+00 0.00E+00	1.30E+01 2.82E-02	0.00E+00 3.55E+00	9.88E-02 5.70E+00	2.00E-01 1.43E+01	0.00E+00 2.23E+00	0.00E+00 6.50E-03	8.57E-02 1.56E-02	1.97E-02 8.85E-02	1.47E-01 2.25E-01		
5	5		1.00	5.34E+00 0.00E+00	2.57E+01 1.51E-02	0.00E+00 9.50E-01	7.41E-02 5.20E+00	3.20E-01 7.33E+00	2.53E-01 3.54E-01	0.00E+00 8.70E-03	1.30E-01 5.30E-03	5.18E-02 4.43E-02	1.08E-01 7.27E-02		
6	9		1.00	1.77E+01 3.99E-02	2.14E+01 1.20E-01	6.90E-02 6.67E+00	9.99E-01 5.72E+00	2.90E-01 4.04E+01	0.00E+00 9.83E+00	4.00E-04 2.13E-02	1.13E-01 1.62E-01	0.00E+00 2.08E-01	6.49E-01 1.67E-01		
7	10		1.00	3.68E+00 7.30E-03	1.81E+01 9.82E-02	2.30E-02 2.05E+00	8.16E-01 5.30E+00	1.70E-01 5.56E+01	0.00E+00 4.75E+00	4.80E-03 1.95E-02	7.31E-02 1.22E-01	3.80E-03 1.87E-01	8.70E-01 1.83E-01		
8	13		1.00	2.43E+00 1.92E-02	1.55E+01 8.92E-02	0.00E+00 1.90E+00	9.15E-01 5.15E+00	1.35E-01 4.01E+01	2.31E+00 7.30E+00	4.20E-03 4.00E-03	7.44E-02 6.60E-02	8.40E-03 9.30E-02	3.67E-01 2.73E-01		

9	22	1.00	1.01E+01 1.37E-02	6.60E+01 1.74E-01	0.00E+00 4.15E+00	1.35E-01 6.55E+00	2.15E-01 1.96E+01	9.65E+00 3.12E+00	0.00E+00 1.73E-02	1.20E-01 1.17E-01	4.00E-04 1.07E-01	2.37E-01 2.86E-01
10	23	1.00	7.50E+00 1.53E-02	1.48E+01 6.85E-02	0.00E+00 1.51E+00	5.75E-01 6.00E+00	1.70E-01 2.54E+01	0.00E+00 4.87E+00	0.00E+00 5.20E-03	5.10E-03 5.06E-02	0.00E+00 7.70E-02	2.06E-01 1.55E-01
11	27	1.00	1.27E+00 0.00E+00	2.10E+01 2.47E-02	0.00E+00 2.38E+00	1.26E-01 6.20E+00	5.00E-02 1.52E+01	6.06E+00 3.19E+00	0.00E+00 7.50E-03	1.21E-01 1.48E-01	0.00E+00 4.43E-02	1.12E-01 7.81E-02
12	26	1.00	6.02E+00 1.54E-02	2.34E+01 1.20E-01	0.00E+00 3.20E+00	5.13E-01 6.16E+00	1.00E-01 4.19E+01	9.34E+00 5.40E+00	0.00E+00 6.90E-03	5.72E-02 1.57E-01	0.00E+00 9.30E-02	2.71E-01 1.92E-01
13	29	1.00	2.32E+00 5.50E-03	3.51E+01 1.33E-01	3.71E-02 7.40E+00	3.63E-01 5.88E+00	7.50E-02 1.69E+01	5.26E+00 6.74E+00	0.00E+00 8.40E-03	2.24E-01 9.25E-02	0.00E+00 5.85E-02	1.78E-01 2.87E-01
14	30	1.00	5.23E+00 1.35E-02	3.15E+01 6.39E-01	0.00E+00 1.56E+01	1.18E+00 7.05E+00	2.10E-01 7.77E+01	7.07E+00 9.53E+00	2.00E-02 1.37E-02	3.17E-02 5.50E-01	1.50E-03 2.10E-01	1.25E+00 2.81E-01
15	31	1.00	1.00E+00 2.73E-02	2.25E+01 5.14E-01	0.00E+00 7.52E+00	3.08E+00 6.15E+00	2.45E-01 8.42E+01	6.82E+00 1.16E+01	7.74E-02 1.31E-02	3.55E-02 4.60E-01	1.70E-03 1.04E+00	8.34E-01 2.34E-01
16	32	1.00	2.84E+00 1.17E-02	2.93E+01 1.19E-01	0.00E+00 2.42E+00	2.46E-01 6.25E+00	9.00E-02 2.37E+01	5.31E+00 9.30E+00	0.00E+00 1.53E-02	1.44E-01 1.34E-01	0.00E+00 7.30E-03	2.33E-01 2.71E-01
17	33	1.00	3.79E+00 2.30E-03	2.27E+01 8.73E-02	0.00E+00 7.20E+00	4.31E+00 5.30E+00	2.00E-01 1.83E+01	3.13E+00 4.94E+00	0.00E+00 1.24E-02	8.19E-02 6.12E-02	5.90E-03 2.31E-01	1.44E-01 3.42E-01
18	34	1.00	7.25E+00 7.10E-03	3.36E+01 6.45E-01	0.00E+00 7.30E+00	3.94E+00 4.73E+00	1.50E-01 9.06E+01	5.15E+00 6.51E+00	4.20E-02 1.59E-02	2.15E-02 4.08E-01	7.40E-03 1.00E-01	8.20E-01 2.58E-01
19	35	1.00	3.13E+00 5.00E-04	1.64E+01 7.19E-02	0.00E+00 1.77E+00	5.35E-01 4.35E+00	1.05E-01 4.43E+01	6.64E+00 4.23E+00	0.00E+00 1.06E-02	9.53E-02 1.30E-01	0.00E+00 1.09E-01	7.85E-01 1.83E-01
20	36	1.00	6.72E+00 9.50E-03	2.82E+01 8.06E-01	0.00E+00 2.05E+00	5.98E+00 4.60E+00	2.80E-01 9.31E+01	4.86E+00 6.59E+00	2.63E-02 2.09E-02	5.00E-03 2.02E-01	8.50E-03 1.72E-01	0.83E-01 2.40E-01
21	37	1.00	5.97E+00 5.24E-02	3.51E+01 8.22E-01	0.00E+00 4.40E+00	1.87E+00 5.34E+00	1.35E-01 1.06E+02	5.52E+00 2.38E+01	2.06E-01 1.90E-02	3.33E-02 4.43E-01	3.30E-03 2.45E-01	1.35E+00 1.83E-01
22	42	1.00	8.12E+00 0.00E+00	1.23E+01 3.65E-02	0.00E+00 1.19E+00	1.36E+00 4.20E+00	7.00E-02 5.21E+00	0.00E+00 7.44E-01	0.00E+00 1.06E-02	6.66E-02 2.60E-02	1.30E-03 9.40E-02	2.50E-02 9.73E-02
23	61	1.00	7.12E+00 9.37E-02	8.56E+01 2.13E-01	5.57E-02 1.58E+01	2.10E-02 5.25E+00	1.00E-01 2.25E+01	0.00E+00 4.75E+01	2.17E-01 3.13E-02	9.49E-02 8.26E-02	2.53E-02 6.52E-02	3.58E+00 2.14E-01
24	62	1.00	6.23E+00 1.68E-02	7.67E+01 1.45E-01	7.65E-02 1.85E+00	2.29E-02 5.72E+00	1.65E-01 4.08E+00	0.00E+00 7.04E-01	0.00E+00 2.16E-02	1.85E-01 7.45E-02	3.10E-03 2.47E-02	1.24E-02 1.17E-01
25	63	1.00	3.78E+00 4.20E-03	6.32E+01 8.20E-02	2.89E-02 3.02E+00	1.07E-01 5.08E+00	6.50E-02 4.12E+00	1.93E+00 7.53E-01	0.00E+00 2.52E-02	1.42E-01 2.67E-01	1.80E-03 4.84E-02	3.61E-02 2.55E-01
26	64	1.00	4.27E+00 4.00E-03	7.45E+01 7.29E-02	0.00E+00 1.66E+00	7.10E-01 5.20E+00	7.80E-02 3.54E+00	0.00E+00 3.42E-01	0.00E+00 2.06E-02	1.13E-01 2.09E-01	0.00E+00 5.05E-02	4.30E-03 6.37E-02
27	65	1.00	6.70E+00 8.60E-03	3.20E+01 2.57E-02	1.50E-03 1.00E+00	6.61E-02 5.30E+00	4.50E-02 1.11E+01	2.86E+00 7.38E-01	0.00E+00 9.60E-03	6.39E-02 1.78E-02	6.80E-03 4.79E-02	9.26E-02 1.01E-01
28	66	1.00	6.34E+00 1.98E-02	5.07E+01 5.23E-02	0.00E+00 1.58E+00	3.15E+00 6.38E+00	1.60E-01 2.78E+01	3.16E+00 5.18E+00	1.41E-01 1.83E-02	2.08E-01 1.70E-01	2.49E-02 1.35E-01	5.25E-01 2.46E-01

29	67	1.00	5.88E+00 3.09E-02	1.02E+02 1.41E-01	3.74E-02 9.30E+00	3.23E-01 7.25E+00	7.00E-02 3.03E+01	2.38E+00 1.42E+01	0.00E+00 6.20E-03	1.04E-01 2.44E-01	9.00E-04 5.03E-02	2.77E-01 2.27E-01
30	70	1.00	2.14E+00 4.25E-02	6.15E+01 1.97E-01	0.00E+00 4.65E+00	3.66E-01 5.70E+00	6.20E-02 9.09E+00	4.57E+00 2.36E+00	0.00E+00 3.35E-02	7.18E-01 2.28E-02	7.00E-04 1.01E-01	9.60E-02 2.62E-01
31	71	1.00	6.91E+00 5.69E-03	4.07E+01 4.92E-02	0.00E+00 1.79E+00	2.40E+00 5.00E+00	8.00E-02 4.18E+01	3.89E+00 6.59E+00	5.55E-02 5.78E-02	8.56E-02 1.46E-01	5.46E-03 7.44E-02	5.40E-01 2.50E-01
32	72	1.00	4.33E+00 1.76E-02	5.03E+01 9.20E-02	0.00E+00 2.17E+00	3.40E-01 4.00E+00	1.30E-01 1.14E+01	2.86E+00 1.56E+00	0.00E+00 4.35E-02	3.29E-01 2.54E-02	0.00E+00 4.28E-02	1.77E-01 3.43E-01
33	73	1.00	7.12E+00 3.31E-02	5.69E+01 2.80E-02	0.00E+00 1.60E+00	1.32E-01 5.90E+00	1.50E-01 4.28E+00	5.18E+00 6.61E-01	0.00E+00 3.46E-02	1.74E-01 9.81E-02	0.00E+00 9.68E-02	8.00E-04 1.58E-01
34	6	2.00	1.17E+01 2.79E-02	9.44E+01 8.08E-01	1.05E-01 1.93E+00	6.74E+00 9.65E+00	1.05E-01 1.22E+01	1.88E+00 1.02E+00	1.23E-01 3.84E-02	1.20E-01 3.61E-01	6.95E-02 5.72E-02	8.15E-02 1.75E-01
35	8	2.00	1.07E+01 1.51E-02	8.43E+01 1.18E+00	4.63E-02 2.20E+00	7.35E+00 1.08E+01	1.90E-01 2.68E+01	0.00E+00 3.72E+00	9.17E-02 5.01E-02	3.28E-02 2.03E-01	7.10E-02 2.80E-01	2.18E-01 2.56E-01
36	14	2.00	8.46E+00 1.50E-03	8.91E+01 3.23E-01	0.00E+00 2.95E+00	1.72E+00 1.10E+01	1.30E-01 8.76E+00	5.03E+00 1.42E+00	3.51E-02 4.24E-02	9.34E-02 3.84E-01	6.27E-02 8.24E-02	1.08E-01 2.37E-01
37	15	2.00	7.85E+00 1.46E-02	6.62E+01 6.76E-01	0.00E+00 1.92E+00	6.16E+00 7.20E+00	1.60E-01 5.65E+01	8.50E-01 5.51E+00	3.01E-01 2.24E-02	4.28E-02 3.57E-01	6.80E-03 2.80E-01	4.31E-01 2.50E-01
38	16	2.00	9.73E+00 1.57E-02	7.46E+01 5.02E-01	0.00E+00 1.55E+00	1.23E+00 5.80E+00	5.50E-01 2.58E+01	1.79E+00 5.55E+00	9.80E-03 2.43E-02	2.18E-01 7.60E-01	8.40E-03 1.11E-02	1.44E-01 2.39E-01
39	25	2.00	1.29E+01 1.77E-02	8.67E+01 1.01E+00	4.40E-03 1.00E+01	9.78E+00 1.13E+01	9.00E-02 5.53E+01	5.16E+00 9.32E+00	3.59E-01 3.14E-02	6.20E-02 2.37E-01	2.01E-02 2.66E-01	5.20E-01 4.97E-01
40	38	2.00	9.92E+00 1.94E-02	8.15E+01 1.08E+00	4.04E-02 1.14E+01	8.70E+00 8.70E+00	1.00E-01 2.54E+01	6.79E+00 7.01E+00	4.02E-01 3.01E-02	9.67E-02 2.68E-01	2.47E-02 1.10E-01	2.30E-01 4.21E-01
41	39	2.00	1.05E+01 3.57E-02	7.28E+01 1.14E+00	2.35E-02 5.11E+00	5.39E+00 5.25E+00	1.90E-01 2.68E+01	5.61E+00 2.05E+01	1.30E-01 2.11E-02	7.25E-02 2.06E-01	8.40E-03 1.74E-01	2.70E-01 3.74E-01
42	43	2.00	1.32E+01 1.37E-02	1.09E+02 1.66E+00	3.20E-03 2.07E+00	5.30E+00 5.17E+00	8.20E-02 7.56E+00	2.72E+00 6.75E+00	1.54E-01 1.00E-01	1.33E-01 2.72E-01	0.00E+00 1.56E-01	4.94E-02 3.65E-01
43	44	2.00	1.21E+01 2.30E-03	8.80E+01 1.16E+00	0.00E+00 1.05E+00	3.07E+00 4.35E+00	1.00E-01 1.18E+01	2.44E+00 9.50E-01	6.43E-02 3.49E-02	1.19E-01 3.60E-01	1.63E-02 1.59E-01	9.47E-02 3.11E-01
44	46	2.00	9.93E+00 0.00E+00	8.94E+01 7.47E-01	0.00E+00 1.10E+00	2.41E+00 5.15E+00	1.00E-01 6.67E+00	2.85E+00 7.25E-01	1.02E-01 2.45E-02	1.33E-01 3.04E-01	1.44E-02 7.16E-02	4.25E-02 3.86E-01
45	74	2.00	1.00E+01 0.00E+00	8.96E+01 2.79E-01	0.00E+00 5.50E-01	2.09E+00 4.35E+00	1.29E+00 4.81E+00	0.00E+00 2.60E-01	0.00E+00 4.51E-02	1.04E-01 2.63E-01	0.00E+00 0.00E+00	6.50E-03 1.03E-01
46	75	2.00	9.73E+00 7.80E-03	8.00E+01 4.47E-01	0.00E+00 1.20E+00	1.28E+00 4.65E+00	1.90E-01 6.27E+01	5.92E+00 2.22E+00	1.63E-02 2.72E-02	1.78E-01 6.69E-01	1.40E-03 1.07E-01	3.65E-01 3.28E-01
47	76	2.00	1.31E+01 0.00E+00	1.29E+02 7.30E-01	0.00E+00 6.90E-01	2.17E+00 4.65E+00	4.60E-01 4.00E+00	0.00E+00 2.90E-01	6.80E-03 7.16E-02	1.50E-01 8.17E-01	0.00E+00 8.78E-02	2.00E-04 3.40E-02
48	100	2.00	9.00E+00 6.60E-03	4.89E+01 3.95E-01	0.00E+00 9.50E-01	2.44E+00 5.10E+00	1.00E-01 1.12E+01	3.15E+00 9.90E-01	3.40E-03 1.75E-02	1.14E-01 2.72E-01	2.90E-03 1.08E-01	7.71E-02 2.75E-01

49	101	2.00	7.37E+00 1.57E-02	3.66E+01 8.33E-01	0.00E+00 1.32E+00	3.80E+00 4.35E+00	9.00E-02 7.50E+01	4.43E+00 6.72E+00	1.33E-01 1.81E-02	4.13E-02 2.81E-01	3.20E-03 2.43E-01	6.40E+01 3.05E-01
50	106	2.00	1.20E+01 1.73E-02	5.55E+01 4.73E-01	0.00E+00 1.75E+00	1.94E+00 4.55E+00	1.05E-01 6.61E+00	5.64E+00 8.20E+00	8.20E-03 2.04E-02	1.45E-01 3.29E-01	2.40E-02 1.32E-01	3.69E+02 2.08E-01
51	107	2.00	1.22E+01 1.73E-02	6.65E+01 1.00E+00	7.70E-03 1.40E+00	7.99E+00 7.00E+00	1.05E-01 1.73E+01	5.89E+00 2.77E+00	9.49E-02 3.38E-02	7.42E-02 2.63E-01	2.04E-02 1.59E-01	1.94E+01 3.04E-01
52	108	2.00	1.93E+00 3.49E-02	3.45E+01 8.67E-01	0.00E+00 9.50E+00	3.58E+00 4.95E+00	1.25E-01 3.08E+01	4.89E+00 1.77E+01	2.92E-02 2.61E-02	6.54E-02 2.90E-01	2.72E-02 2.60E-01	3.02E+01 2.29E-01
53	110	2.00	6.39E+00 2.30E-02	7.14E+01 8.06E-01	0.00E+00 1.20E+01	6.45E+00 5.15E+00	2.15E-01 2.32E+01	4.94E+00 6.88E+00	1.10E-03 1.48E-02	4.60E-02 1.96E-01	5.10E-03 7.77E-02	2.67E+01 2.40E-01
54	114	2.00	1.17E+01 2.30E-02	6.82E+01 9.82E-01	3.50E-03 1.36E+01	3.63E+00 4.20E+00	1.60E-01 5.55E+01	5.41E+00 7.79E+00	3.21E-02 2.16E-02	4.23E-02 2.08E-01	1.65E-02 1.77E-01	8.33E-01 4.07E-01
55	115	2.00	6.70E+00 1.47E-02	1.03E+02 1.59E+00	4.30E-03 1.12E+00	4.26E+00 5.45E+00	2.30E-01 5.29E+01	7.93E+00 4.69E+00	9.26E-02 3.76E-02	1.07E-01 3.80E-01	4.80E-03 1.73E-01	3.78E+01 2.35E-01
56	116	2.00	1.31E+01 1.96E-02	1.09E+02 1.93E+00	9.10E-03 3.11E+00	5.42E+00 4.50E+00	1.00E-01 8.57E+00	5.68E+00 1.51E+00	1.41E-01 5.28E-02	1.21E-01 2.69E-01	2.18E-02 1.74E-01	7.45E+02 4.20E-01
57	117	2.00	7.17E+00 2.78E-02	6.51E+01 1.73E+00	0.00E+00 9.55E+00	4.09E+00 4.85E+00	1.36E-01 6.14E+01	5.10E+00 1.07E+01	1.15E-01 3.43E-02	5.44E-02 2.50E-01	8.00E-04 1.43E-01	1.78E+00 2.37E-01
58	118	2.00	7.81E+00 1.85E-02	5.93E+01 1.16E+00	1.00E-02 9.80E-01	3.98E+00 4.30E+00	2.00E-01 5.26E+01	7.20E+00 7.62E+00	7.55E-02 1.81E-02	8.77E-02 2.41E-01	9.00E-03 1.59E-01	7.77E+01 3.74E-01
59	119	2.00	9.12E+00 9.37E-02	7.27E+01 1.34E+00	2.27E-02 5.45E+00	4.06E+00 4.85E+00	2.50E-01 4.57E+01	6.96E+00 3.99E+01	2.73E-01 1.87E-02	7.77E-02 1.54E-01	5.05E-02 2.19E-01	1.04E+00 2.20E-01
60	120	2.00	8.79E+00 1.72E-02	4.30E+01 9.13E-01	0.00E+00 3.51E+00	3.29E+00 4.80E+00	1.90E-01 6.67E+01	4.91E+00 8.45E+00	6.51E-02 1.83E-02	1.07E-01 2.46E-01	1.11E-02 1.60E-01	6.43E-01 3.64E-01
61	123	2.00	8.28E+00 1.05E-02	3.57E+01 9.38E-01	0.00E+00 1.55E+00	2.35E+00 4.35E+00	1.45E-01 3.72E+01	0.00E+00 5.27E+00	3.08E-02 2.09E-02	9.85E-02 2.97E-01	3.36E-02 2.46E-01	2.45E-01 2.43E-01
62	124	2.00	6.61E+00 9.70E-03	4.87E+01 7.22E-01	0.00E+00 1.45E+00	4.45E+00 4.58E+00	1.50E-01 3.69E+01	1.70E-01 4.02E+00	3.62E-02 3.58E-02	1.05E-01 3.30E-01	1.10E-03 8.88E-02	2.30E-01 2.99E-01
63	7	3.00	7.15E+00 3.11E-02	4.87E+01 6.05E-01	5.02E-02 1.70E+01	3.46E+00 5.70E+00	1.05E-01 2.99E+01	1.67E+00 1.03E+01	6.11E-02 3.01E-02	3.91E-02 2.30E-01	2.67E-02 1.89E-01	4.05E-01 3.55E-01
64	12	3.00	4.64E+00 6.90E-04	5.61E+01 2.87E-01	2.15E-02 1.90E+00	2.51E-01 6.65E+00	7.00E-02 1.17E+01	1.60E+00 2.39E+00	0.00E+00 1.87E-02	1.00E-01 2.13E-01	6.00E-03 1.44E-01	1.84E-01 1.72E-01
65	17	3.00	8.68E+00 2.20E-03	7.94E+01 1.09E-01	0.00E+00 8.65E+00	8.11E-01 6.35E+00	1.05E-01 3.29E+00	3.33E+00 1.07E+00	0.00E+00 2.06E-02	3.11E-01 4.89E-01	8.76E-03 9.44E-02	5.56E-03 3.09E-01
66	18	3.00	7.09E+00 1.28E-02	1.09E+02 1.92E-01	0.00E+00 2.30E+00	2.67E+00 1.07E+01	1.25E-01 8.51E+00	6.41E+00 4.80E-01	1.24E-02 2.31E-02	3.09E-01 2.26E-01	2.10E-02 7.43E-02	3.88E-02 1.32E-01
67	26	3.00	1.08E+01 1.91E-02	9.80E+01 2.17E-01	0.00E+00 2.50E+00	7.54E+00 1.13E+01	7.00E-02 1.85E+01	1.11E+01 2.42E+00	1.68E-02 1.53E-02	6.50E-01 4.00E-01	0.00E+00 1.82E-01	1.00E-01 1.35E-01
68	40	3.00	9.08E+00 3.92E-02	4.86E+01 1.50E+00	0.00E+00 8.45E+00	2.89E+00 5.80E+00	8.90E-01 1.04E+02	5.28E+00 1.46E+01	1.13E-01 1.46E-02	7.21E-02 3.06E-01	3.65E-02 1.75E-01	1.34E+00 3.47E-01

69	55	3.00	4.55E+00 1.25E-02	5.45E+01 3.01E-01	1.40E-03 8.80E-01	6.89E-01 4.95E+00	1.30E-01 2.42E+01	4.02E+00 3.24E+00	0.00E+00 2.03E-02	1.26E-01 1.62E-01	1.7E-02 1.43E-01	1.8E-01 3.2E-01
70	48	3.00	4.93E+00 0.00E+00	4.71E+01 4.18E-01	0.00E+00 8.10E-01	3.83E+00 5.13E+00	4.50E-02 6.37E+00	3.87E+00 4.24E-01	6.93E-02 2.55E-02	9.4E-02 2.39E-01	1.55E-02 2.12E-01	5.20E-02 3.0E-01
71	54	3.00	7.31E+00 0.90E+00	1.30E+02 1.18E-01	1.02E-02 8.30E-01	5.03E-01 5.10E+00	2.65E-01 3.88E+00	3.66E+00 2.27E-01	0.00E+00 4.62E-02	9.34E-02 8.26E-02	0.00E+00 1.81E-02	1.25E-02 3.37E-02
72	55	3.00	9.72E+00 2.81E-02	1.22E+02 1.32E-01	0.00E+00 3.90E+00	6.69E-01 5.15E+00	8.00E-01 2.15E+01	4.97E+00 5.76E+00	0.00E+00 2.68E-02	2.89E-01 2.46E-01	4.10E-03 5.86E-02	3.10E-01 3.20E-01
73	56	3.00	7.20E+00 0.00E+00	5.10E+01 9.84E-02	0.00E+00 7.10E-01	6.24E-01 5.20E+00	3.40E-01 4.33E+00	3.56E+00 2.74E-01	0.00E+00 3.11E-02	1.15E-01 2.80E-01	1.10E-03 0.00E+00	3.60E-03 2.89E-02
74	57	3.00	5.93E+00 0.00E+00	5.18E+01 1.62E-01	0.00E+00 3.90E-01	6.38E-01 4.50E+00	9.00E-02 4.15E+00	2.97E+00 4.26E-01	4.10E-03 2.07E-02	1.15E-01 1.54E-01	1.05E-02 8.06E-02	1.58E-02 5.72E-02
75	58	3.00	5.86E+00 2.13E-02	1.15E+02 4.39E-02	0.00E+00 2.82E+00	6.89E-01 4.20E+00	7.80E-02 5.23E+00	5.07E+00 1.07E+00	0.00E+00 1.37E-02	2.52E-01 3.81E-01	0.00E+00 2.39E-02	7.40E-03 1.40E-01
76	59	3.00	4.91E+00 0.00E+00	4.32E+01 3.21E-02	0.00E+00 6.50E-01	5.69E-01 4.85E+00	6.00E-02 4.48E+00	2.08E+00 2.85E-01	0.00E+00 1.25E-02	1.14E-01 1.41E-01	1.60E-03 5.70E-02	5.80E-03 4.89E-02
77	60	3.00	5.87E+00 2.00E-03	3.52E+01 3.93E-02	0.00E+00 8.50E-01	5.17E-01 4.95E+00	4.50E-02 6.55E+00	4.65E+00 6.78E-01	0.00E+00 5.96E-02	1.42E-01 8.41E-02	2.80E-03 5.19E-02	3.14E-02 4.00E-02
78	102	3.00	1.60E+00 3.30E-03	2.43E+01 8.02E-02	0.00E+00 8.50E-01	8.37E-01 4.00E+00	1.00E-01 1.08E+01	4.12E+00 7.57E-01	2.10E-03 1.25E-02	1.33E-01 1.84E-01	3.80E-03 5.30E-03	8.72E-02 9.30E-02
79	103	3.00	5.24E+00 2.30E-03	1.56E+01 1.37E-01	0.00E+00 1.10E+01	1.04E+01 4.00E+00	1.90E-01 8.53E+00	6.08E-01 4.96E-01	4.60E-03 4.30E-03	1.04E-01 1.12E-01	2.55E-02 1.70E-01	5.67E-02 1.4E-01
80	104	3.00	3.93E+00 1.27E-02	3.55E+01 3.19E-01	0.00E+00 8.50E-01	1.43E+00 4.10E+00	1.95E-01 3.87E+01	5.91E-01 6.06E+00	3.10E-03 5.70E-03	5.06E-02 2.97E-01	1.10E-03 1.73E-01	3.70E-01 2.78E-01
81	105	3.00	5.32E+00 2.90E-02	4.67E+01 6.92E-01	2.07E-02 2.11E+00	2.83E+00 4.30E+00	1.10E-01 1.45E+01	6.83E+00 4.61E+00	1.74E-02 1.45E-02	3.29E-02 2.75E-01	4.42E-02 1.59E-01	1.79E-01 3.4E-01
82	109	3.00	1.13E+00 1.50E-02	2.46E+01 1.27E-01	0.00E+00 7.50E-01	1.92E+00 4.59E+00	1.50E-01 9.22E+00	4.21E+00 4.10E+00	0.00E+00 4.60E-03	1.01E-01 8.60E-02	3.02E-02 1.41E-01	3.20E-02 1.80E-01
83	111	3.00	5.39E+00 2.50E-03	6.70E+01 2.68E-01	3.80E-03 1.95E+00	9.81E-01 4.35E+00	1.60E-01 7.37E+00	4.11E+00 1.61E+00	0.00E+00 1.11E-02	9.41E-02 1.55E-01	3.10E-03 8.75E-02	1.80E-02 9.17E-02
84	112	3.00	1.22E+00 1.36E-02	2.09E+01 2.02E-01	2.30E-02 9.75E+00	1.37E+00 4.76E+00	1.70E-01 1.37E+01	5.27E+00 4.20E+00	0.00E+00 4.50E-03	1.27E-01 8.49E-02	1.80E-03 1.67E-01	6.21E-02 1.42E-01
85	113	3.00	6.42E+00 5.80E-03	8.86E+01 3.72E-01	0.00E+00 1.75E+00	2.71E+00 4.45E+00	7.50E-02 3.98E+00	5.16E+00 3.65E-01	6.50E-03 1.27E-02	1.06E-01 1.47E-01	2.63E-02 2.10E-01	5.80E-03 8.24E-02
86	121	3.00	4.18E+00 0.00E+00	2.51E+01 2.12E-01	0.00E+00 5.20E+00	8.52E-01 4.93E+00	7.50E-02 1.46E+01	4.97E+00 1.09E+00	0.00E+00 1.30E-02	8.58E-02 1.79E-01	1.70E-03 8.8E-02	1.21E-01 1.28E-01
87	122	3.00	9.12E+00 2.74E-02	2.03E+01 8.28E-01	0.00E+00 1.36E+01	3.06E+00 5.32E+00	1.80E-01 4.94E+01	6.51E+00 1.13E+01	1.78E-02 1.37E-02	4.22E-02 3.03E-01	3.77E-02 9.07E-01	3.56E-01 2.12E-01
88	125	3.00	8.25E+00 2.15E-02	3.49E+01 8.14E-01	0.00E+00 8.90E-01	3.50E+00 4.85E+00	1.10E-01 5.67E+01	6.60E-01 8.34E+00	1.48E-02 1.36E-02	9.68E-02 2.16E-01	7.10E-03 6.84E-01	4.83E-01 2.99E-01

4176/BC

9	126	3.00	6.74E+00 3.58E-02	2.78E+01 7.83E-01	0.00E+00 1.01E+00	1.32E+00 4.30E+00	1.20E-01 5.50E+01	7.00E+00 1.77E+01	2.42E-02 8.40E-03	4.48E-02 2.01E-01	8.10E-03 4.08E-01	6.31E-01 2.41E-01
10	127	3.00	6.95E+00 1.01E-02	2.15E+01 1.36E-01	0.00E+00 8.50E-01	2.55E+00 4.90E+00	1.15E-01 1.35E+01	0.00E+00 1.14E+00	0.00E+00 2.24E-02	1.42E+01 2.24E-01	0.00E+00 2.19E-01	9.71E-02 7.40E-02
11	11	4.00	6.40E+00 6.43E-02	5.23E+01 1.53E+00	1.32E-02 3.85E+00	2.83E+00 6.42E+00	2.50E-01 7.36E+01	1.97E+00 3.22E+01	8.53E-02 5.80E-03	3.48E-02 2.74E-01	2.78E-02 2.09E-01	9.58E-01 2.24E-01
12	19	4.00	9.52E+00 2.20E-03	4.64E+01 8.19E-01	0.00E+00 3.47E+00	8.80E+00 1.09E+01	1.25E-01 6.99E+01	0.00E+00 4.74E+00	2.12E-01 1.56E-02	7.07E-02 5.19E-01	3.74E-02 2.36E-01	4.94E-01 2.45E-01
13	20	4.00	1.36E+01 5.93E-02	3.15E+01 2.59E+00	0.00E+00 9.25E+00	1.37E+01 6.15E+00	6.70E-01 1.28E+02	0.00E+00 2.37E+01	3.23E-01 4.25E-02	9.81E-02 3.08E-01	5.43E-02 4.81E-01	1.18E+00 2.88E-01
14	21	4.00	1.14E+01 5.39E-02	6.65E+01 1.27E+00	0.00E+00 2.70E+00	5.65E+00 6.90E+00	1.88E+00 1.30E+02	6.64E+00 2.38E+01	2.05E-01 3.61E-02	9.48E-02 2.28E-01	4.30E-03 4.54E-01	9.31E-01 3.13E-01
15	31	4.00	8.50E+00 1.36E-01	6.35E+01 1.76E+00	0.00E+00 4.75E+00	3.27E+00 6.10E+00	1.35E-01 1.11E+02	5.08E+00 6.83E+01	1.57E-01 2.84E-02	8.86E-02 1.53E-01	2.52E-02 1.94E-01	2.54E+00 3.01E-01
16	37	4.00	1.11E+01 6.06E-02	5.13E+01 3.02E+00	0.00E+00 3.20E+00	1.42E+01 5.00E+00	4.10E-01 8.84E+01	3.36E+00 2.26E+01	2.78E-01 3.57E-02	1.92E-01 2.48E-01	2.83E-02 6.27E-01	7.22E-01 2.32E-01
17	77	4.00	5.25E+00 2.42E-02	3.72E+01 4.42E-01	0.00E+00 1.42E+01	5.53E+00 4.45E+00	4.50E-01 1.15E+02	4.46E+00 1.25E+01	1.18E-01 3.44E-02	3.84E-02 3.74E-01	4.80E-03 1.10E+00	8.19E-01 2.47E-01
18	79	4.00	1.54E+01 4.94E-02	3.06E+01 2.48E+00	0.00E+00 7.55E+00	1.34E+01 4.70E+00	5.65E-01 1.20E+02	0.00E+00 2.25E+01	3.18E-01 4.16E-02	9.40E-02 3.39E-01	2.64E-02 5.05E-01	1.12E+00 2.72E-01
19	80	4.00	8.91E+00 6.85E-02	5.26E+01 3.44E+00	0.00E+00 3.87E+00	1.65E+01 5.40E+00	1.00E-01 1.58E+02	3.26E+00 2.62E+01	4.83E-01 3.78E-02	7.38E-02 2.34E-01	8.70E-03 2.64E-01	1.51E+00 2.40E-01
1.0	81	4.00	1.15E+01 5.31E-02	6.90E+01 1.20E+00	0.00E+00 1.95E+01	5.45E+00 5.15E+00	4.00E-02 7.41E+01	8.56E+00 2.25E+01	2.75E-01 6.52E-02	8.65E-02 2.16E-01	0.00E+00 1.71E-01	1.20E+00 1.83E+00
1.1	19	5.00	2.93E+00 7.80E-03	4.28E+01 4.67E-02	0.00E+00 1.88E+00	3.52E-01 5.15E+00	1.10E-01 4.08E+00	4.70E+00 2.58E-01	0.00E+00 1.99E-02	1.88E-01 1.16E-01	2.47E-02 1.58E-01	7.50E-03 2.02E-01
1.2	50	5.00	4.19E+00 1.59E-02	5.93E+01 3.62E-02	0.00E+00 4.55E+00	8.84E-01 4.21E+00	3.00E-02 4.48E+00	1.70E+00 2.53E+00	0.00E+00 1.99E-02	1.51E-01 1.13E-01	7.40E-03 1.16E-01	1.38E-02 2.01E-01
1.3	51	5.00	4.04E+00 3.43E-02	1.07E+02 7.86E-02	0.00E+00 3.42E+00	1.26E+00 4.73E+00	4.00E-02 1.39E+01	3.72E+00 4.43E+00	0.00E+00 2.76E-02	7.62E-01 1.48E-01	1.30E-03 9.07E-02	8.67E-02 2.30E-01
1.4	52	5.00	3.63E+00 1.73E-02	7.92E+01 4.60E-02	0.00E+00 9.10E-01	6.92E-01 4.75E+00	3.00E-02 7.37E+00	4.94E+00 3.23E+00	0.00E+00 5.80E-03	1.95E-01 1.56E-01	0.00E+00 0.00E+00	2.70E-02 9.52E-02
1.5	53	5.00	1.58E+01 3.38E-02	9.16E+01 1.29E-01	1.82E-02 7.50E-01	4.59E-01 7.35E+00	9.00E-02 3.56E+00	3.00E+00 2.16E-01	0.00E+00 3.77E-02	1.47E-01 6.45E-02	1.39E-02 2.64E-02	0.00E+00 5.63E-02
1.6	82	5.00	2.25E+00 0.30E+00	2.38E+01 9.20E-03	0.00E+00 6.50E-01	6.26E-01 4.35E+00	3.00E-02 4.18E+00	7.54E+00 3.43E-01	0.00E+00 1.57E-02	2.15E-01 3.25E-02	0.00E+00 3.33E-02	3.70E-03 1.15E-01
1.7	83	5.00	2.77E+00 4.00E-04	5.34E+01 4.11E-02	0.00E+00 5.40E+00	1.08E+00 4.10E+00	1.30E-01 4.04E+00	0.00E+00 1.35E+00	0.00E+00 5.07E-02	1.10E-01 1.94E-01	1.86E-03 2.40E-01	1.00E-02 4.58E-02
1.8	84	5.00	1.98E+00 0.06E+00	3.18E+01 3.29E-02	0.00E+00 1.15E+00	1.39E-01 3.85E+00	3.00E-02 3.61E+00	2.43E+00 2.22E-01	0.00E+00 1.17E-02	6.72E-02 7.62E-02	9.30E-03 1.78E-02	0.00E+00 2.96E-02

109	85	5.00	4.54E+00 8.70E-03	4.33E+01 5.76E-02	9.72E-02 7.10E-01	1.20E-01 4.85E+00	6.00E-02 4.19E+00	0.00E+00 3.15E-01	0.00E+00 1.36E-02	4.05E-02 1.61E-02	0.00E+00 4.35E-02	0.00E+00 1.17E-02
110	86	5.00	2.05E+00 2.64E-02	9.86E+01 1.24E-01	1.50E-03 1.12E+00	3.32E-02 4.30E+00	7.80E-02 3.19E+00	1.42E+00 1.01E+00	0.00E+00 4.46E-02	1.49E-01 4.94E-01	0.00E+00 6.44E-02	0.00E+00 5.40E-02
111	87	5.00	1.83E+00 0.00E+00	2.42E+01 3.81E-02	0.00E+00 6.10E-01	1.61E-01 4.65E+00	1.05E-01 5.24E+00	2.56E+00 2.67E-01	0.00E+00 8.80E-03	3.67E-02 6.29E-02	0.00E+00 4.40E-02	9.40E-03 2.97E-02
112	88	5.00	7.50E+00 1.07E-02	4.29E+01 4.51E-02	6.80E-03 4.50E-01	1.19E-01 2.75E+00	3.00E-02 3.78E+00	0.00E+00 1.60E-01	0.00E+00 1.57E-02	4.74E-02 2.25E-02	1.30E-04 3.54E-02	0.00E+00 1.85E-02
113	89	5.00	3.94E+00 0.00E+00	2.72E+01 2.00E-02	2.68E-02 5.60E-01	3.64E-01 4.65E+00	3.00E-02 5.89E+00	3.95E+00 3.50E-01	0.00E+00 1.28E-02	6.57E-02 2.87E-02	0.00E+00 6.93E-02	2.18E-02 2.48E-02
114	90	6.00	7.39E+00 3.15E-02	1.52E+02 1.32E-01	0.00E+00 4.20E-01	3.29E-01 4.65E+00	4.50E-02 3.05E+00	6.89E-01 1.81E-01	0.00E+00 8.01E-02	2.73E-01 4.38E-01	0.00E+00 1.78E-02	0.00E+00 8.45E-02
115	91	6.00	9.25E+00 1.93E-02	1.36E+02 1.26E-01	0.00E+00 1.00E+00	2.78E-01 9.70E+00	7.50E-02 6.83E+00	5.89E-01 3.45E-01	0.00E+00 5.12E-02	2.10E-01 4.51E-01	1.70E-03 0.00E+00	5.40E-03 7.62E-02
116	93	6.00	7.99E+01 8.87E-02	4.69E+01 9.01E-01	0.00E+00 3.62E+00	3.15E-01 9.35E+00	4.40E-01 2.34E+01	1.02E+00 5.41E+00	0.00E+00 2.16E-02	9.57E-02 2.45E-02	7.30E-03 1.50E-01	2.87E-01 1.96E-01
117	94	6.00	2.20E+00 2.40E-03	5.25E+01 4.70E-02	0.00E+00 1.30E+00	1.58E-01 4.00E+00	4.30E-02 6.00E+00	2.73E+00 9.80E-01	0.00E+00 4.80E-03	1.54E-01 1.11E-01	0.00E+00 3.49E-02	5.46E-02 2.00E-01
118	95	6.00	2.12E+00 7.80E-03	6.40E+01 6.98E-02	0.00E+00 3.60E+00	8.84E-02 4.05E+00	6.80E-02 1.06E+01	3.68E+00 1.64E+00	0.00E+00 5.20E-03	2.68E-01 1.81E-01	1.40E-03 6.52E-02	1.57E-01 1.82E-01
119	96	6.00	5.04E+00 2.83E-02	2.18E+01 1.81E-01	0.00E+00 3.19E+00	1.19E+01 4.60E+00	2.00E-01 5.21E+01	4.72E+00 1.46E+01	5.90E-02 9.70E-03	5.55E-02 3.70E-02	3.44E-02 1.90E-01	6.81E-01 2.07E-01
120	97	6.00	4.93E+00 6.78E-02	3.44E+02 8.60E-03	0.00E+00 1.52E+00	1.14E+00 4.60E+00	4.10E-02 4.56E+00	7.50E-01 4.20E-01	1.50E-03 1.64E-02	2.05E-01 3.37E-02	4.00E-03 8.80E-02	5.00E-04 1.15E-01
121	98	6.00	6.38E+00 3.70E-03	6.80E+01 2.03E-01	0.00E+00 1.79E+00	7.80E-01 3.80E+00	4.40E-02 4.46E+00	3.06E+00 1.23E+00	0.00E+00 6.84E-02	5.90E-01 1.40E-01	5.00E-03 5.34E-02	1.30E-02 2.18E-01
122	99	6.00	7.00E+00 1.32E-02	6.60E+01 1.19E-01	0.00E+00 3.41E+00	1.99E-01 4.10E+00	9.00E-02 3.46E+00	3.46E+00 9.94E-01	0.00E+00 8.55E-02	4.48E-01 1.53E-01	0.00E+00 3.87E-02	0.00E+00 2.63E-01

13-JU

12:20

0.000

*** C/O B. R. KOWALSKI ***

LABORATORY FOR CHEMOMETRICS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, BG-10
UNIVERSITY OF WASHINGTON
SEATTLE, WASHINGTON, USA 98195

D. L. DUEWER
J. R. KOSKINEN

ARTHUR, VER 1-8-75 END

ESTUDO COM SOLOS (EXTRAIVEIS)

11-JU

09:28

0.000

IN MATTERS CONTROVERSIAL
MY PERCEPTION-S RATHER FINE.
I ALWAYS SEE BOTH POINTS OF VIEW,
THE ONE THAT-S WRONG,
AND MINE.

SEE YOU LATER-----ARTHUR.