HERBERT PRINCE FAVERO PINTO

**Procedimentos para análises em EDXRF – aplicação para análise
de metais pesados em solos**

**São Paulo
2019**

HERBERT PRINCE FAVERO PINTO

**Procedimentos para análises em EDXRF – aplicação para análise
de metais pesados em solos**

**São Paulo
2019**

HERBERT PRINCE FAVERO PINTO

**Procedimentos para análises em EDXRF – aplicação para análise
de metais pesados em solos**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para
obtenção do título de Doutor
em Ciências**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador: Professor Doutor
Augusto Camara Neiva**

**São Paulo
2019**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Pinto, Herbert Prince Favero

Procedimentos para análises em EDXRF – aplicação para análise de metais pesados em solos / H. P. F. Pinto -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

168 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Espectroscopia de Fluorescência de Raios X 2.Metals Pesados em Solos 3.EDXRF 4. I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

À minha namorada Karolayne por me
fazer feliz, à Alana que está por vir.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao CNPQ pelo patrocínio.

Ao Prof. Dr. Augusto Camara Neiva, pela orientação e confiança nestes sete anos de trabalho, incluindo mestrado.

Aos professores, secretários, demais funcionários da USP e colegas por sempre ajudarem quando solicitados.

A meu pai, Walter Pinto, por ajudar a lavar minha moto, à minha mãe por rezar muito.

Agradeço à Universidade de São Paulo como um todo por me propiciar um ambiente agradável e seguro que me proporcionou amadurecimento profissional e incontáveis habilidades.

RESUMO

O trabalho apresenta procedimentos e resultados referentes à análise de solos, rejeitos ferrosos de origem minero-metalúrgica, ligas ferrosas e minérios ferrosos por espectroscopia de fluorescência de raios X com dispersão de energia (EDXRF), com vistas especialmente à identificação e quantificação de metais pesados em ensaios realizados com equipamento portátil. Para solos e lamas, foram realizados estudos com e sem o recurso de adições de padrões internos. Em ambos os casos, foram ignorados os teores de elementos leves importantes como alumínio e silício. Sem a adição de padrões internos, não se obtiveram resultados absolutos, e os teores dos elementos claramente identificados eram expressos de modo relativo. Com a adição de padrões internos, foi possível expressar os teores daqueles elementos como valores absolutos. Para a análise de ligas ferrosas e minérios, utilizou-se o recurso da fluorescência secundária com alvo de ferro, para aumentar a excitação dos elementos mais leves que o ferro e diminuir a intensidade dos picos de escape da família Fe-K. Com este recurso, obteve-se uma elevada correlação entre as áreas dos picos destes elementos e seus teores nominais. Para determinação dos elementos mais pesados que o ferro, utilizou-se o feixe direto. Foi elaborada metodologia para conciliar os resultados obtidos com feixe direto e os obtidos com fluorescência secundária, obtendo-se uma boa aderência aos valores dos teores nominais. Complementarmente o trabalho apresenta uma forma alternativa de estimar erros quantitativos, baseando-se em simulações de espectros, e traz uma forma de visualizar o espectro sob o domínio da frequência para encontrar e remover ruído.

Palavras-chave: espectroscopia de fluorescência de raios X, metais pesados em solos, EDXRF.

ABSTRACT

The work presents procedures and results concerning the analysis of soils, ferrous wastes of mineral-metallurgical origin, ferrous alloys and ferrous minerals by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence spectroscopy (EDXRF), with a special focus on the identification and quantification of heavy metals in tests performed with portable equipment. For soils and sludges, studies were carried out with and without the use of additions of internal standards. In both cases, the contents of important light elements such as aluminum and silicon were ignored. Without the addition of internal standards, no absolute results were obtained, and the contents of the clearly identified elements were expressed in relative terms. With the addition of internal standards, it was possible to express the contents of these elements as absolute values. For the analysis of ferrous alloys and ores, the secondary fluorescence with iron target was used to increase the excitation of lighter elements than iron and to reduce the intensity of the escape peaks of the Fe-K family. With this feature, a high correlation was obtained between the areas of the peaks of these elements and their nominal contents. To determine the elements heavier than iron, the direct beam was used. A methodology was developed to reconcile the results obtained with direct beam and those obtained with secondary fluorescence, obtaining a good adhesion to the values of the nominal values. In addition, the work presents an alternative way of estimating quantitative errors, based on spectra simulations, and provides a way to visualize the spectrum under the frequency domain to find and remove noise.

Keywords: X-ray fluorescence spectroscopy, heavy metals in soils, EDXRF.

LISTA DAS TABELAS

Tabela 3-1 - Correspondência entre a notação <i>Siegbahn</i> e diagrama de notação de linhas <i>IUPAC</i> .	31
Tabela 3-2 - Caracterização dos grupos formados por amostras de solo pH 7,0.	45
Tabela 3-3 - Valores considerados normais para o teor de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos não poluídos. Proposto para uso como valores de referência (valores correspondentes ao quartil superior dos dados amostrais, em cada grupo) Valores em mg/kg.	45
Tabela 3-4 - Limites máximos de concentração em solos.	45
Tabela 3-5 - Valores de referência, prevenção e intervenção de teores de metais no solo e águas subterrâneas.	47
Tabela 4-1 - Análise química certificada do solo por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (certificado em Anexo2). PF representa perda ao fogo.	52
Tabela 4-2 - Análise química certificada da lama modificada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (Certificado em Anexo2). PF representa perda ao fogo.	53
Tabela 4-3 - Análise química certificada de amostras de minério Análise por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (Certificado em Anexo3).	54
Tabela 4-4- Composição certificada dos padrões de aço NBS (% massa).	55
Tabela 5-1 - Resultados referentes ao solo saprolítico.	91
Tabela 5-2 – Acréscimo de padrões internos de cromo à amostra de solo saprolítico.	92
Tabela 5-3 - Resultados referentes à adição de padrões internos de cromo ao solo saprolítico.	93
Tabela 5-4- Teores absolutos obtidos para o solo.	95
Tabela 5-5 - Resultados referentes à lama de rejeito.	98
Tabela 5-6 - Resultados referentes à adição de padrões internos de cálcio ao solo saprolítico	99
Tabela 5-7- Teores absolutos obtidos para a lama de rejeitos	100
Tabela 5-8 – Valores de área e de sigma de amostras-padrão NBS com feixe direto.	103
Tabela 5-9 - Correlação entre área relativa e teor nominal relativo.	109
Tabela 5-10 – Valores de área e de sigma de amostras-padrão NBS com fluorescência secundária de ferro.	111
Tabela 5-11 - Correlação entre área relativa e teor nominal relativo para feixe indireto	113
Tabela 5-12-Teores relativos calculados e teores nominais para padrões NBS com feixe direto	115
Tabela 5-13-Teores relativos calculados e teores nominais para padrões NBS com feixe indireto	116
Tabela 5-14 – “Teores corrigidos” e composição final normalizada, conciliando dados obtidos com feixes direto e indireto	118

Tabela 5-15 – Desvios em relação aos teores nominais normalizados.....	119
Tabela 5-16 – Teores obtidos com o <i>PyMCA</i> , normalizados, com feixes direto e indireto, para minérios	121
Tabela 5-17 – “Teores corrigidos” e composição final normalizada, conciliando dados obtidos com feixes direto e indireto, para minério.....	122
Tabela 6-1-Teores de padrões comparando o desvio de área do certificado de análise com o desvio de área estimado pelo <i>PyMCA</i> e a nova estratégia, chamada de desvio, que é o módulo da diferença entre quantificação de espectro real e espectro simulado	140

LISTA DOS QUADROS

Quadro 4-1 - Espectrômetros utilizados	56
Quadro 5-1 - Dados de ensaios com solo saprolítico	89
Quadro 5-2 - Dados de ensaios com adição de padrão interno de cromo ao solo saprolítico	92
Quadro 5-3 - Dados de ensaios com lama de rejeito.....	96
Quadro 5-4 – Dados de ensaios com lama de rejeito com adição de CaCO_3 ...	97
Quadro 5-5 - Dados operacionais de análise de aços NBS com feixe direto .	100
Quadro 5-6 - Dados operacionais de análise de aços NBS com fluorescência secundária.....	109
Quadro 5-7 - Dados operacionais de análise de minério com feixe direto...	119
Quadro 5-8 - Dados operacionais de análise de minério com fluorescência secundária.....	119

LISTA DAS FIGURAS

Figura 3-1 - Esquema do mecanismo de fluorescência de raios X	29
Figura 3-2 - Coeficiente de atenuação versus comprimento de onda para o Fe na região K	33
Figura 3-3 - Comparação de resultados obtidos por EDXRF e por ICP. Fonte: [9]	49
Figura 3-4 Comparação de concentrações obtidas por EDXRF e ICP. Fonte: [1].	50
Figura 4-1 – Teores certificados de cloro e de óxidos nas duas amostras do minério.	55
Figura 4-2 – Geometria do espectrômetro A (modificado para detector Amptek®).	58
Figura 4-3 - Suporte do espectrômetro A(projeto original).....	58
Figura 4-4 - Foto do Espectrômetro A.	58
Figura 4-5 – Esquema do espectrômetro B (vista superior).	59
Figura 4-6 - Esquema do espectrômetro B (vista lateral).	60
Figura 4-7 - Componentes do espectrômetro B.	60
Figura 4-8 – Vista frontal do espectrômetro B.	61
Figura 4-9 - Espectrômetro B: vista geral durante análise de rocha.	61
Figura 4-10 - Espectrômetro B: uso dos posicionadores laser em análise de rocha.....	62
Figura 4-11 – As duas configurações do espectrômetro C.	63
Figura 4-12 -Esquema do espectrômetro C indicando a translação do detector e a rotação do tubo.	63
Figura 4-13 - Foto das duas configurações do espectrômetro C.....	64
Figura 4-15 - Detalhe do espectrômetro montado em posição vertical, na configuração II.....	65
Figura 4-16 – Recipiente para manter umidade de solo.....	66
Figura 4-17 – Recipiente para manter umidade de solo. Fotos com solo saprolítico.	66
Figura 4-18 - Arranjo experimental para medida do perfil do feixe incidente.	75
Figura 4-19 - Espectros obtidos para os feixes incidentes gerados em diferentes condições, tubo de W.	76
Figura 4-20 – Eficiência em função da energia para detectores Si-PIN da Amptek® . Fonte [3].	77
Figura 5-1 – Espectro típico de amostra de solo seca	84
Figura 5-2 - Gráficos para representatividade intrínseca, sem troca de amostra.	85
Figura 5-3 - Gráficos para representatividade intrínseca, sem troca de amostra, desconsiderando o continuum.	86
Figura 5-4 - Gráficos para representatividade, desconsiderando o continuum, com troca de amostra.	87
Figura 5-5 – Dispersão em função da granulometria e da faixa de intensidade dos picos (as faixas são descritas na figura inferior).	88
Figura 5-6 – Efeito da granulometria sobre cada elemento.	88

Figura 5-7 – Intensidade dos diversos picos em função da faixa granulométrica.	88
Figura 5-8 – Exemplo típico de espectro de solo saprolítico analisado em estado úmido	89
Figura 5-9 - Área relativa dos picos de Cr em função da adição de Cr.	94
Figura 5-10 - Análise quantitativa de um solo sob duas perspectivas: análise quantitativa média de uma curva de calibração (eixo y) e a análise quantitativa média do solo corrigindo o teor dos elementos de acordo com o teor encontrado em cobre (eixo x). Cada eixo é o compilado de cinco espectros	96
Figura 5-11 - Área relativa dos picos de Ca em função da adição de Ca	99
Figura 5-12 – Exemplo típico de espectro de amostra de aço NBS com feixe direto.....	102
Figura 5-13 - Correlação entre área dos picos e teor nominal de Fe com feixe direto.....	103
Figura 5-14 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ti com geometria tradicional.....	104
Figura 5-15 - Correlação entre área relativa e teor relativo de V com geometria tradicional.....	104
Figura 5-16 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cr com geometria tradicional.	105
Figura 5-17 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mn com geometria tradicional.	105
Figura 5-18 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Co com geometria tradicional.	106
Figura 5-19 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cu com geometria tradicional.	106
Figura 5-20 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Nb com geometria tradicional.	107
Figura 5-21 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ni com geometria tradicional.	107
Figura 5-22 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mo com geometria tradicional.	108
Figura 5-23 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Sn com geometria tradicional.	108
Figura 5-24 - Correlação entre área relativa e teor relativo de W com geometria tradicional.	109
Figura 5-25 - R ² em função do número atômico para a correlação entre área relativa e teor nominal relativo.	110
Figura 5-26 – Espectro típico de amostra NBS-1262 com fluorescência secundária de ferro	111
Figura 5-27 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ti com fluorescência secundária de ferro.....	112
Figura 5-28 - Correlação entre área relativa e teor relativo de V com fluorescência secundária de ferro.....	112
Figura 5-29 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cr com fluorescência secundária de ferro.....	113

Figura 5-30 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mn com fluorescência secundária de ferro.....	113
Figura 5-31 - R2 em função do número atômico para a correlação entre área relativa e teor nominal relativo para feixe indireto	114
Figura 5-32 – Comparação dos teores normalizados de Fe obtidos com feixe indireto e com feixe direto	117
Figura 5-33 – Comparação dos teores normalizados de Cr e Mn obtidos com feixe indireto e com feixe direto	117
Figura 6-1 – Exemplos de perfis de feixe incidente com tubo de W	125
Figura 6-2 – Trecho de espectros com filtros de Fe.	126
Figura 6-3 – Obtenção da Lei exponencial de atenuação da radiação a partir da relação entre espectros com diferentes distâncias tubo/amostra.	127
Figura 6-4 – Depósito de Ni-W-Mo sobre cobre e avaliação quando a espessura do depósito é subestimada ou superestimada em 25%.....	128
Figura 6-5 – Co-Zn sobre aço e avaliação quando a espessura do depósito é subestimada ou superestimada em 25%.....	128
Figura 6-6 – Quantificação de substrato e depósito para o depósito em cobre.	129
Figura 6-7 – Quantificação de substrato e depósito para o depósito em aço.	129
Figura 6-8 - Diversas tentativas de aproximar um espectro de cobre puro a um tipo de distribuição de dados.....	130
Figura 6-9 - Espectros experimental (vermelho) e simulado (azul) do espectro do NIST SRM 1412. Fonte: [43].	131
Figura 6-10 – Tentativas de ajuste de pico Fe-K com Minitab®	132
Figura 6-11 – Normplots de um espectro de escória de Cr (escolhido por possuir muitos picos). O gráfico da esquerda corresponde a uma distribuição loglogística e o da direita uma distribuição normal convencional. Os gráficos foram feitos com o Software Minitab 14.® Salienta-se que a distribuição espectral não é loglogística a rigor, mas é um modelo que se aproxima muito mais que a normal.	132
Figura 6-12 - Parâmetro θ para 74 espectros de peças de prata	134
Figura 6-13 - comparação entre contagens de três espectros diferentes feitos com a mesma amostra (solo laterítico) sem movimentar o tubo nem o detector e uma função que mostra a superfície de resposta quando $x=y=z$	134
Figura 6-14 – Estimativa da qualidade de Simulação de espectro. Foi criado um critério empírico de qualidade baseado em Análise de Componentes Principais, obtenção pelo Software Minitab 14®. O tempo estimado para melhor qualidade é 1188s (sem considerar Dead Time). Foram utilizados 5 padrões certificados para obtenção desta curva contendo prata, ouro, cobre, ferro e outros. O critério de qualidade é penalizado com o teta-chapéu para fornecer uma curva mais rigorosa.	135

Figura 6-15 – Estimativa da qualidade de Simulação de espectro. Valores que satisfazem uma distribuição normal (eixo Y) são comparados com os valores de critério de qualidade.	137
Figura 6-16 – Paridade da análise quantitativa de um padrão. O gráfico superior é o mesmo que o inferior esquerdo. O espectro inferior direito é a respectiva simulação do padrão	139
Figura 6-17 – Dendrograma de análise de moedas com a composição mássica elementar média.	142
Figura 6-18 – Quantitativo moedas do museu, apenas cobre e prata.	142
Figura 6-19 – Espectro com problema de “Fast-Threshold”.	143
Figura 6-20 – Atribuição de pico de espalhamento em 6,4 keV de forma arbitrária pelo software PyMCA. Os dois espectros são de um mesmo solo.	144
Figura 6-21 – Sobreposição de picos na amostra simulada de 1%P, 0,2%Ti, 0,2%V e 98,6% de Fe com tubo de W. A esquerda, foram considerados apenas os picos simulados. A direita dissemos ao PyMCA que a amostra continha Ba. A área de Ba-K é de 696 e a Ba-L de 1142. Para se ter uma ideia a contagem de Ti-K foi de 2835. Ou, sob uma perspectiva quantitativa, Ba-K é 0,04% e Ba-L 0,08%. Ti-K cairia de 0,20% para 0,17% e V de 0,24% para 0,23%.	144
Figura 6-22 – Valor de σ para um grande conjunto de espectros obtidos com moedas de prata.....	145
Figura 6-23 - Caracterização de um ruído típico em EDXRF	146
Figura 6-24 – Espectro obtido com aço NBS-1264 (espectro original e filtro)	147
Figura 6-25 – Histograma do espectro real e de simulação Monte Carlo.....	150
Figura 6-26 – Eliminação de ruído (erro CDF)	151
Figura 6-27 – Ruído interferente.....	151
Figura 6-28 – Sinal de um termômetro LM35 medido com um Arduino-UNO com e sem pré-amplificador (LM324). O sinal foi amplificado em dez vezes, assim foram utilizados mais canais do ADC do Arduino (curva mais “lisa”), mas note pequenas tremulações na amplificação, porque a curva quadrática é formada por pequenas equações de reta.	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

C_i = Concentração do elemento i

CMA = Concentração mássica

CatIn = Coeficiente de atenuação de entrada

CatInLigaLocal = Coeficiente de atenuação da liga

I_0, I = Intensidade da radiação incidente, Intensidade da radiação

e_{ijk} = Fator “e” proposto por Criss e Birks (1968)

eV = Elétron-Volt

F = Fluorescência total

G_i = Fator geométrico

LD = Limite de Detecção

λ = Comprimento de onda

Θ = Ângulo de espalhamento

Γ = taxa de contagens por segundo

μ_{linear} = Coeficiente de atenuação total linear (cm^{-1})

μ_{massa} = Coeficiente de atenuação de massa ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

$\mu_{i\lambda}$ = Coeficiente de atenuação do elemento i para cada comprimento de onda

μ_f = Coeficiente de atenuação fotoelétrica

μ_s = Coeficiente de atenuação da amostra

μ'_s = Coeficiente de atenuação de massa do feixe de entrada

μ''_s = Coeficiente de atenuação de massa do feixe de saída

μ^*_s = Coeficiente de atenuação de massa efetivo da amostra

K = Fator de calibração independente, em princípio, da composição

M = Fator teórico dependente da composição, que leva em conta os efeitos

$P_{i\lambda}$ = Fluorescência primária do elemento i para cada comprimento de onda

$P_{(i)\lambda}$ = Fluorescência primária do elemento i para cada comprimento de onda, como se fosse puro i

PF = Parâmetros fundamentais / Perda ao fogo

ρ = Densidade (g cm^{-3})

$S_{ij\lambda}$ = Fluorescência secundária, intensidade emitida pelo elemento i devido à excitação secundária pelos raios X característicos do elemento j

R = Intensidade relativa: relação entre fluorescência primária do elemento i sobre fluorescência primária do elemento i se fosse puro.

θ = Parâmetro de ajuste de espectro

Ω = Ângulo definido pelo colimador

ω = Rendimento de fluorescência

ϕ' = Ângulo de incidência do feixe na superfície

ϕ'' = Ângulo de saída definido pelo colimador

x = Espessura do material absorvedor

Z = número atômico

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DAS TABELAS	vi
LISTA DOS QUADROS	viii
LISTA DAS FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
SUMÁRIO	xv
1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	25
3 REVISÃO	26
3.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	26
3.1.1 Princípios	28
3.1.2 Modelamento e quantificação	35
3.2 ANÁLISE DE SOLOS POR EDXRF	41
3.2.1 Metais pesados no solo, nas reservas aquíferas e em resíduos de construção civil	41
3.2.2 Análise de metais pesados em solos	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 AMOSTRAS	51
4.1.1 Amostras de solo	51
4.1.2 Amostras de lama de descarte minero-metalúrgico	53
4.1.3 Amostras de minério ferroso de interesse histórico	54
4.1.4 Amostras padrão de aços baixa-liga	55
4.2 EQUIPAMENTO	56
4.2.1 Espectrômetro A	57
4.2.2 Espectrômetro B	59
4.2.3 Espectrômetro C	62
4.2.4 Recipiente para umedecimento de amostras de solo	65
4.3 VARIÁVEIS DOS ESPECTRÔMETROS DURANTE OS ENSAIOS	67
4.3.1 Tubo de raios X	67
4.3.2 Detector de raios X e aquisição de dados	68
4.3.3 Geometria	69
4.4 AJUSTE DOS ESPECTROS E ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	69

4.4.1	Calibração de energia e determinação das áreas dos picos e dos teores	69
4.4.2	Determinação do perfil do feixe incidente	74
4.5	OUTROS PROGRAMAS	77
4.5.1	Simulação de espectros por <i>Monte Carlo</i>	77
4.5.2	Programa <i>Minitab</i> ®	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE AS AMOSTRAS FERROSAS	83
5.1	SOLOS	83
5.1.1	Reprodutibilidade em diferentes faixas granulométricas de solos secos	83
5.1.2	Estimativa de teores relativos	89
5.1.3	Estimativa de teores absolutos.....	91
5.2	LAMAS DE REJEITO MÍNERO-METALÚRGICO	96
5.2.1	Efeito da sedimentação em amostras de lama	96
5.2.2	Estimativa de teores relativos	97
5.2.3	Estimativa de teores absolutos.....	98
5.3	LIGAS FERROSAS.....	100
5.3.1	Verificação da sensibilidade na determinação de <i>Ti</i> , <i>V</i> , <i>Cr</i> e <i>Mn</i>	100
5.3.2	Determinação de teores relativos	114
5.4	DETERMINAÇÃO DE TEORES RELATIVOS EM MINÉRIOS FERROSOS.....	119
5.5	Discussão geral sobre a análise de solos, lamas, ligas ferrosas e minério	122
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE DIVERSAS QUESTÕES METODOLÓGICAS	125
6.1	MEDINDO O FEIXE INCIDENTE	125
6.1.1	Atenuação do feixe pelo ar e pela janela do detector	126
6.1.2	Efeito da fluorescência secundária.....	127
6.2	AJUSTE DE UM PICO	130
6.2.1	Ajuste de um pico Fe-K com <i>Minitab</i> ®	131
6.1	PARÂMETRO PARA ESTIMATIVA DO DESVIO DE ÁREA.....	133
6.2	PARÂMETRO EMPÍRICO DE QUALIDADE DE ESPECTROS	134
6.3	ESTIMANDO ERRO	137
6.4	CORRELACIONANDO DIFERENTES AMOSTRAS	140
6.5	IDENTIFICANDO FALHAS	143
6.6	ESPECTRO INTERFERENTE	146
6.6.1	Obtendo o espectro interferente	148

6.7	COMENTÁRIOS FINAIS EM TORNO DOS RESULTADOS DESTE	
	CAPÍTULO.....	149
7	CONCLUSÕES	156
	REFERÊNCIAS.....	157
	ANEXO 1 - CÓDIGO FONTE PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO	
	FANTASMA.....	162
	ANEXO2 - ANÁLISE QUÍMICA DE SOLOS.....	167
	ANEXO3 - ANÁLISE QUÍMICA DE MINÉRIOS.....	168

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de fluorescência de raios X, amplamente utilizada em condições laboratoriais desde a metade do século XX^[33], ganhou grande impulso nos últimos vinte anos com o advento de detectores de dispersão em energia de maior sensibilidade e melhor definição, e pelo uso de resfriamento Peltier, que dispensou o uso de nitrogênio líquido e permitiu a miniaturização do equipamento, que passou a poder ser utilizado fora do laboratório¹. Enquanto as análises de laboratório frequentemente utilizavam amostras homogeneizadas e atmosfera controlada, as análises *in situ* passaram a ser feitas, na maioria dos casos, com as amostras em seu estado natural, e sem a proteção de uma atmosfera controlada.

Assim, novos desafios se colocaram para os analistas. Nas condições laboratoriais, com amostras homogeneizadas, era possível aplicar, com razoável acerto, softwares baseados em modelos físicos que simulavam a interação da radiação com a matéria, levando em conta a absorção e a correspondente fluorescência, pela amostra, tanto da radiação incidente como também da radiação fluorescente gerada pelos elementos que tiverem sido excitados. No caso das amostras heterogêneas, a aplicação destes modelos precisa ser feita com mais cautela, uma vez que dificilmente estas amostras podem ser corretamente descritas na elaboração dos modelos. Além disso, estas análises usualmente são feitas sem atmosfera controlada, e assim a absorção das radiações de menor energia pelo argônio do ar passa a ter um efeito significativo na quantificação dos elementos mais leves, e este efeito fica muito sensível à variação da distância percorrida pelo feixe de raios X, em especial o emitido pela amostra. Nas análises *in situ*, por mais cuidado que se tenha, é difícil manter esta distância estritamente sob controle, principalmente quando se analisam superfícies não-planas.

¹ Em 2008, por exemplo, a Open University publicou o livro “Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis” [40], dedicado ao assunto.

Estes novos desafios para o analista se colocam em todas as etapas do processo:

- a) definição da geometria do equipamento e das condições de ensaio;
- b) realização dos ensaios;
- c) identificação e determinação das áreas dos picos;
- d) determinação de teores (quando razoável) ou “correção” das áreas com base na eficiência do detector e efeitos matriz;
- e) comparação de resultados, classificação de amostras ou pontos de análise, etc.

Muitas destas decisões são tomadas em função das condições específicas de cada ensaio ou projeto, e podem ter um caráter muito subjetivo. É importante, assim, desenvolver metodologias que deixem mais explícitas estas decisões, e criem procedimentos razoavelmente padronizados, mas que tenham sensibilidade para perceber e se adaptar a situações diferentes.

Estas abordagens podem mudar extremamente em função do tipo de objeto sob análise. Algumas situações típicas são as seguintes:

- I. amostras homogêneas nas quais todos os elementos (ou, ao menos, uma parcela significativa deles) são detectados;
- II. amostras heterogêneas nas quais muitos elementos importantes podem ser detectados;
- III. amostras homogêneas nas quais o elemento de interesse pode ser detectado, e a matriz é formada por elementos leves que não são detectados e afetam pouco a fluorescência do elemento de interesse.

Exemplos destas três situações foram estudados no Mestrado do presente candidato^[39].²

² A estas abordagens, poderíamos acrescentar uma outra condição: o objeto pode ser formado por multicamadas. Poderíamos considerar esta opção como um subcaso da situação II.

O presente trabalho

O presente trabalho volta-se principalmente à análise *in situ* de elementos pesados em solos³, mas também discute outros tipos de análises usualmente realizadas em campo, como é o caso de lamas minero-metalúrgicas ferrosas, minérios ferrosos e peças arqueológicas ferrosas (gusa, aço ou ferro fundido). O tema traz algumas características específicas:

- As amostras de solos podem apresentar heterogeneidade tanto química como granulométrica.
- As amostras de lamas podem apresentar heterogeneidade química associada a diferenças no grau de sedimentação.
- As amostras de ligas ferrosas e minérios podem apresentar micro e macro-heterogeneidade química.
- As amostras de solos, lamas e minérios são formadas em grande parte por óxidos ou hidróxidos (e tanto oxigênio como hidrogênio não são detectados pela técnica).
- As amostras de solos e minérios podem conter material orgânico (e tanto carbono como hidrogênio não são detectados pela técnica).

Estas características colocam fortes obstáculos à obtenção de resultados quantitativos confiáveis, em especial para os solos, lamas e minérios, uma vez que a intensidade dos picos correspondentes aos metais de interesse é afetada pela composição total da matriz, e grande parte de seus componentes não são detectados pela técnica. Com isso, fica comprometido, por exemplo, o ajuste do espectro aplicando-se unicamente o modelo de Parâmetros Fundamentais, que exige uma estimativa inicial da composição da matriz para determinação dos efeitos de absorção e fluorescência secundária e terciária.

³ Como veremos adiante, metais pesados presentes em resíduos da construção civil frequentes são lixiviados para o solo. Assim, a análise de metais pesados em resíduos de construção pode ser incluída no contexto de sua análise nos solos.

Neste contexto, em lugar de propor algum método geral para determinações absolutas dos teores dos metais de interesse, este trabalho irá voltar-se a definir claramente as limitações e propor soluções específicas em cada caso.

Para todos os tipos de amostras do estudo, os espectros foram processados por uma rotina de análise quantitativa baseada no modelo de Parâmetros Fundamentais. Apenas no caso das ligas ferrosas, contudo, estes resultados foram considerados—com restrições que serão discutidas ao longo do texto—como absolutos e representativos das amostras. Para os solos, lamas e minérios, os resultados do programa eram utilizados apenas para estabelecer relações entre os teores dos metais analisados—também com restrições.

Para transformar aqueles resultados relativos em resultados absolutos, adotou-se para os solos e lamas a técnica de adições controladas de padrões internos. Esta solução, em princípio, seria também adequada para os minérios, mas se mostraria inviável para os mesmos no caso de trabalho em campo⁴. As adições controladas são abordadas principalmente nas Seções 5.1 e 5.2.

Para todas estas amostras, mas em especial para as ligas ferrosas, uma dificuldade específica se colocou para a análise de titânio e vanádio quando em baixas concentrações: seus picos característicos KL3 e KM3 ficam próximos dos picos de escape de Fe-KL3 e Fe-KM3, ocorrendo uma superposição parcial que dificultava sua quantificação. Para contornar esta questão, foram estudadas duas abordagens, ambas voltadas a se utilizar um feixe incidente que desfavorecesse a fluorescência do ferro e favorecesse a fluorescência dos elementos mais leves. A primeira solução foi a utilização de um tubo de raios X com alvo de cromo. Por dificuldades de ordem

4 Como veremos ao longo do texto, a técnica de adição controlada de padrões internos exige um processo de homogeneização destas adições, o que se mostrou viável, mesmo em campo, para solos e lamas. Para minérios, seria necessário um processo de moagem, inviável em campo.

operacional⁵, contudo, obtivemos poucos resultados com esta opção, que foi deixada de lado no presente texto. A segunda solução foi o uso de fluorescência secundária de ferro ou cromo, utilizando um tubo com alvo convencional, de ródio. Estes procedimentos são abordados principalmente nas Seções 5.3 e 5.4.

Além disso, o trabalho irá propor, em caráter especulativo, uma interpretação alternativa sobre o processo de geração dos espectros, bem como alguns critérios de qualidade para os espectros e seu ajuste. Este temas especulativos serão abordados principalmente no Capítulo 6.

5 O estudo desta solução foi interrompido pelo fim da vida útil do tubo de Cr em questão.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Definir procedimentos para as etapas críticas do processo de análise por EDXRF *in situ* de metais em solos, minérios, lamas e peças arqueológicas ferrosas.

Objetivos específicos

Definir procedimentos específicos de preparação e adição de padrões internos para amostras de solo e de lama.

Avaliar e definir procedimentos para o uso de fluorescência secundária para ligas ferrosas e minérios.

Objetivos complementares

Avaliar o uso de uma ferramenta estatística para a análise de qualidade de espectro de acordo com simulação computacional.

Definir uma abordagem alternativa sobre estimativa de erro .

Avaliar um modelamento alternativo abordando o espectro sob o enfoque do domínio da frequência, mais precisamente, a distribuição empírica da função cumulativa (*ECDF*, em inglês) do espectro para eliminar ruídos⁶.

6 Supõe-se que um espectro com 8 mil canais possua mudanças contínuas entre canais, ignorando-se efeitos quânticos de energia, e dessa forma a frequência entre canais vizinhos seria uma função contínua. Verificou-se que ao isolar sinais que não obedeçam a uma função contínua era possível isolar sinais de Amplitude Modulada (AM) e ao decodificar para o domínio do tempo tendo a frequência de clock de 8Mhz do processador do multicanal como Frequência de Amostragem (F_s) e admitindo $\frac{1}{4}$ de frequência como Portadora (F_c) foi possível notar um espectro, batizado como “espectro fantasma”.

3 REVISÃO

3.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF – Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence) permite a determinação de composição química elementar de modo não-destrutivo de amostras homogêneas, bem como a determinação da composição e espessura de camadas de recobrimento, também homogêneas. Além de ser não-destrutiva, esta técnica pode ser realizada com equipamentos portáteis, fator muito importante no caso de análises a serem realizadas em campo, como ocorre em estudos geológicos, de solo, ou de objetos de valor histórico ou arqueológico. Em 2008, por exemplo, a Open University publicou o livro “Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis”^[40], dedicado ao assunto.

A espectroscopia de fluorescência de raios X consiste essencialmente em se excitar a amostra com um feixe de raios X e se obter o espectro de raios X então emitido pela amostra. Este espectro conterá picos característicos dos diferentes elementos presentes na amostra, permitindo sua identificação e, eventualmente, determinação quantitativa ou semi-quantitativa da composição. O uso de detectores de dispersão em energia permitiu a diminuição do tamanho dos equipamentos e seu uso para aplicações fora de laboratório.

Tanto para as análises qualitativas como para as quantitativas, diversos fatores devem ser adequadamente definidos para que se obtenham resultados úteis e consistentes:

- O perfil energético do feixe incidente de raios X deve ser definido de modo a excitar adequadamente os elementos minoritários de interesse nos ensaios em questão, bem como de modo a diminuir a influência de picos muito fortes dos elementos majoritários e de picos espúrios, originados tanto por espalhamento do feixe incidente como por

excitação de componentes do detector ou de colimadores presentes no sistema;

- A distância amostra-detector deve ser minimizada, para diminuir a absorção pela atmosfera da parcela menos energética do espectro gerado pela amostra;
- O feixe incidente e/ou o feixe gerado pela amostra devem ser adequadamente colimados para que a área de análise seja definida com precisão, em especial no caso de objetos heterogêneos;
- O fluxo final do feixe de fótons que atinge o detector deve ser otimizado de modo a se ter suficiente sensibilidade para elementos minoritários, por um lado, e para que não haja um início de saturação do detector, por outro;
- O conjunto detector/analizador multicanal deve gerar picos suficientemente estreitos⁷ para que a eventual superposição de picos possa ser minimizada, permitindo uma melhor deconvolução pelo software de ajuste;
- O detector deve ter uma janela que bloqueie ao mínimo as radiações de menor energia, caso haja interesse em elementos com número atômico inferior ao do enxofre;
- As configurações do software de ajuste devem ser cuidadosamente definidas para que os efeitos de absorção e fluorescência secundária sejam adequadamente considerados, tanto no caso de um modelamento de amostra espessa como no caso do modelamento com multicamadas.

No Brasil, um grupo pioneiro no uso desta técnica para diferentes tipos de objetos, em especial bens do Patrimônio Cultural, é o Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina, liderado pelo Prof. Carlos Appoloni, com trabalhos desde 1994^[4, 5 e 7]. Na Universidade de

⁷ Largura à meia altura, algumas vezes referida como *FWHM* (do inglês full width at half maximum) é um parâmetro de uma curva ou função referente a quão estreito é um pico.

São paulo, destaca-se o trabalho pioneiro desenvolvido principalmente pela Professora Dra. Márcia Rizzutto e pelo Prof Added Nemitla^[41], e no Rio de Janeiro, o trabalho pioneiro, desenvolvido pela Professora Doutora Calza^[13].

3.1.1 Princípios

Entende-se por fluorescência, genericamente, a emissão de radiação como resultado da excitação de elétrons por uma radiação de energia superior àquela emitida. A radiação é emitida como resultado da transferência de elétrons entre diferentes níveis de energia.

Quando há uma radiação incidente com energia maior que a energia crítica para excitação (característica própria de cada elemento), elétrons são ejetados e átomos passam a um estado instável e, assim, um processo de transição de elétrons ocorre, preenchendo as vacâncias deixadas pelos elétrons que foram ejetados. No caso específico da fluorescência de raios-X (FRX), um elétron de orbitais mais internos é arrancado pela energia dos raios-X deixando uma vacância, e um elétron de um orbital mais externo preenche a vacância liberando energia na forma de raios-X com energia correspondente à diferença de energia entre os dois níveis.

Três séries analiticamente importantes de linhas de raios-X podem ser emitidas como resultado deste mecanismo de excitação. Estas séries de linhas se originam da ionização dos orbitais K, L, ou M. Existem dois tipos de nomenclatura, que é a *Siegbahn*, do início do século XX, que nomeia as linhas mais intensas por alfa, depois beta e gama, ou a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*), que nomeia de acordo com a transição dos orbitais. Como exemplo, a transição de um elétron do nível L3 para o nível K resulta na emissão de um fóton dito $K_{\alpha 1}$ (*Siegbahn*) ou K-L3 (*IUPAC*), onde

$$E_{K-L3} = E_K - E_{L3} \quad (1)$$

Como ilustração desse fenômeno, tem-se a Figura 3-1, onde A representa a interação do fóton primário de raios-X com o orbital de um

átomo causando ionização da camada K, *B* representa o relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada L para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-L_{2,3} ($K\alpha$), *C* representa o relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada M para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-M_{2,3} ($K\beta$), e *D* representa a conversão interna de uma fluorescência de raios-X que leva à emissão de um elétron Auger, onde a energia é emitida virtualmente (emissão não radioativa).

Figura 3-1 - Esquema do mecanismo de fluorescência de raios X

Várias transições eletrônicas podem ocorrer alternativamente após a ionização de um elétron de camada interna durante o processo de FRX. Por exemplo, uma lacuna criada pela ionização de um elétron da camada K pode ser preenchida por transição de um elétron do orbital L ou M. A probabilidade de que uma transição individual irá ocorrer (e, portanto, a intensidade relativa da linha correspondente de fluorescência) é regida por regras de seleção da mecânica quântica. Sob a notação *Siegbahn* tradicional, as linhas individuais são identificadas usando uma convenção baseada principalmente na intensidade: as duas transições de linha K são $K\alpha$ e $K\beta$, respectivamente. Para dar conta do fato de que os níveis de orbitais L e M não são degenerados, mas estão divididos em energia (um efeito que se torna mais significativo com o aumento número atômico), linhas de fluorescência correspondente são subclassificadas. Por exemplo, a linha $K\alpha$ compreende

duas transições, $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, para descrever transições K-L3 e K-L2, sendo que ambas são permitidas pela quântica. As principais linhas espectrais de fluorescência L e M são identificadas de forma semelhante, e as linhas mais importantes são: L_{α} , L_{β} , L_{γ} , L_I , L_{η} , M_{α} e M_{β} . Embora ainda amplamente utilizada, esta notação tradicional está sendo substituída pela notação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*), baseada apenas nos níveis de origem e destino das transições envolvidas. As transições $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ são agora indicadas como transições K-L3 e K-L2, respectivamente, e a equivalência entre a *IUPAC* e notações *Siegbahn* para outras linhas de fluorescência é listada no Tabela 3-1.

Como já mencionado, os raios X característicos resultam da energia liberada no preenchimento das vacâncias, tendo valores característicos para cada átomo, o que possibilita a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra. Um aspecto importante da FRX é a maneira pela qual a energia de cada série aumenta de forma sistemática com o aumento do número atômico dos elementos na tabela periódica. Essa correlação resulta do aumento sistemático na energia de orbitais em torno de um átomo com o aumento da carga positiva no núcleo (e, portanto, com o número atômico do elemento).

Este fenômeno foi incorporado nas leis propostas por Moseley [35, 36] e foi usado para identificar as lacunas na tabela periódica correspondentes à existência de elementos ainda não descobertos, incluindo tecnécio, o promécio e rênio.

Geração do feixe incidente de raios X

Além da geração de radiações características, a incidência de elétrons (ou de outras cargas elétricas, como prótons ou íons) sobre um corpo gera um espectro contínuo de raios X. Este espectro contínuo resulta da perda de energia quando os elétrons que estão em alta velocidade colidem com

elétrons livres e são, assim, desacelerados pelo corpo. Esta perda de energia é chamada de radiação de desaceleração (*Bremsstrahlung*).

Tabela 3-1 - Correspondência entre a notação *Siegbahn* e diagrama de notação de linhas *IUPAC*.

<i>Siegbahn</i>	<i>IUPAC</i>	<i>Siegbahn</i>	<i>IUPAC</i>	<i>Siegbahn</i>	<i>IUPAC</i>	<i>Siegbahn</i>	<i>IUPAC</i>
$K_{\alpha 1}$	K-L ₃	$L_{\alpha 1}$	L ₃ -M ₅	$L_{\gamma 1}$	L ₂ -N ₄	$M_{\alpha 1}$	M ₅ -N ₇
$K_{\alpha 2}$	K-L ₂	$L_{\alpha 2}$	L ₃ -M ₄	$L_{\gamma 2}$	L ₁ -N ₂	$M_{\alpha 2}$	M ₅ -N ₆
$K_{\beta 1}$	K-M ₃	$L_{\beta 1}$	L ₂ -M ₄	$L_{\gamma 3}$	L ₁ -N ₃	M_{β}	M ₄ -N ₆
$K_{\beta 2}^I$	K-N ₃	$L_{\beta 2}$	L ₃ -N ₅	$L_{\gamma 4}$	L ₁ -O ₃	M_{γ}	M ₃ -N ₅
$K_{\beta 2}^{II}$	K-N ₂	$L_{\beta 3}$	L ₁ -M ₃	$L_{\gamma 4}$	L ₁ -O ₂	M_{ζ}	M _{4,5} -N _{2,3}
$K_{\beta 3}$	K-M ₂	$L_{\beta 4}$	L ₁ -M ₂	$L_{\gamma 5}$	L ₂ -N ₁		
$K_{\beta 4}^I$	K-N ₅	$L_{\beta 5}$	L ₃ -O _{4,5}	$L_{\gamma 6}$	L ₂ -O ₄		
$K_{\beta 4}^{II}$	K-N ₄	$L_{\beta 6}$	L ₃ -N ₁	$L_{\gamma 8}$	L ₂ -O ₁		
$K_{\beta 4}^x$	K-N ₄	$L_{\beta 7}$	L ₃ -O ₁	$L_{\gamma 8}$	L ₂ -N ₆₍₇₎		
$K_{\beta 5}^I$	K-M ₅	$L_{\beta 7}$	L ₃ -N _{6,7}	L_{η}	L ₂ -M ₁		
$K_{\beta 5}^{II}$	K-M ₄	$L_{\beta 9}$	L ₁ -M ₅	Li	L ₃ -M ₁		
		$L_{\beta 10}$	L ₁ -M ₄	Ls	L ₃ -M ₃		
		$L_{\beta 15}$	L ₃ -N ₄	Lt	L ₃ -M ₂		
		$L_{\beta 17}$	L ₂ -M ₃	Lu	L ₃ -N _{6,7}		
				Lv	L ₂ -N ₆₍₇₎		

Fonte: [9]

A máxima energia de um feixe de raios X gerado pela incidência de elétrons ou outras partículas corresponde à energia deste próprio feixe (por exemplo, para um feixe de 55kV a máxima energia será de 55 keV). Conhecer este valor máximo (ou o comprimento de onda mínimo) no feixe utilizado em *FRX* é importante, pois através dele podemos saber quais linhas características de cada elemento presente na amostra podem ser emitidas.

Atenuação dos Raios X

Os raios X sofrem atenuações conforme percorrem a “extensão” da amostra. A “intensidade” desta absorção, em relação à intensidade do feixe incidente, depende da quantidade de átomos de cada elemento que o feixe encontra em seu percurso. Seu valor depende, portanto, da composição do material, da sua densidade e da distância percorrida. Assim, elas podem ser expressas por um coeficiente linear ou por um coeficiente de massa. Estes

coeficientes são função da energia (ou do comprimento de onda) do feixe incidente.

A atenuação é provocada por diversos fenômenos. O coeficiente de atenuação total reflete a soma destes fenômenos e, na sua versão linear, é dado pela Lei exponencial de atenuação da radiação:

$$\mu_{\text{linear}} = - \ln (I/I_0) / x \quad (\text{ou } I = I_0 \exp[-(\mu_{\text{linear}}/\rho) \rho x]) \quad (2)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, I é a intensidade da radiação que emerge do material, x é a espessura do material absorvedor. A unidade de μ_{linear} usualmente é cm^{-1} .

Este coeficiente pode também ser expresso em termos de massa, usualmente com a unidade $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$:

$$\mu_{\text{massa}} = \mu_{\text{linear}} / \rho \quad (3)$$

Na faixa de energias de interesse para a espectroscopia de fluorescência de raios X, a principal atenuação é devida ao efeito fotoelétrico. Assim, a curva μ versus λ apresenta fortes descontinuidades nos comprimentos de onda correspondentes às energias mínimas necessárias para a expulsão de elétrons dos diferentes orbitais, denominadas “bordas de absorção”. A Figura 3-2 apresenta um exemplo desta curva em torno do comprimento de onda correspondente à borda de absorção K (1,743Å ou 7,112 keV) do ferro, a partir de dados experimentais registrados por Dalton e Goldak (1969), segundo Lachance & Claisse^[33]

Os valores de μ em função da energia foram determinados para todos os elementos e estão disponíveis, por exemplo, no trabalho de Elam, Ravel e Sieber em 2002^[21]. Para energias acima de cada borda de absorção, eles também podem ser descritos por equações empíricas da forma

$$\mu_{i\lambda} = \zeta \lambda^\eta \quad (4)$$

onde ζ e η ⁸ são constantes que dependem do elemento e são válidos para comprimentos de onda entre duas bordas de absorção [33, 29 e 49]. Para a borda K do ferro, por exemplo, os valores computados por Dalton e Goldak (1969) para ζ e η , segundo Lachance & Claisse^[33], são 95,91 e 2,736, respectivamente. Para λ maior que a borda de absorção K e menor que borda de absorção L, os valores de ζ e η são 11,14 e 2,794, e assim por diante.

Figura 3-2 - Coeficiente de atenuação versus comprimento de onda para o Fe na região K .

Fonte: [33].

Cada um dos fenômenos envolvidos na atenuação pode ser descrito por um coeficiente de atenuação específico. Para o fenômeno de fluorescência, o coeficiente de interesse refere-se ao efeito fotoelétrico e recebe a denominação de coeficiente de atenuação fotoelétrica, com o símbolo μ_f . Tal como no caso do coeficiente de atenuação total, ele pode ser expresso como um coeficiente linear ou como um coeficiente de massa. Como já mencionado, seu valor, nas faixas de energia de interesse para EDXRF, é muito próximo ao do coeficiente de atenuação total.

Em amostras multielementares, os coeficientes globais⁹ correspondem à soma dos coeficientes correspondentes a cada elemento de forma

⁸ No livro de Lachance as constantes são chamadas de C e n e foram aqui substituídas respectivamente por ζ e η para não haver confusão com concentração e número de mols.

⁹ Utilizamos o adjetivo “global”, evitando a expressão “coeficientes totais” para estas somas, pois já utilizamos este termo para a soma dos diferentes tipos de atenuação.

ponderada. Para nos atermos à simbologia da maioria dos livros e artigos, utilizaremos o subscrito “s”, correspondente a “*sample*”:

$$\mu_s = \sum_i C_i \mu_i \quad (5)$$

Intensidade de fluorescência

As intensidades de emissão de diferentes linhas características dependem de vários fatores, cujas probabilidades (expressas por p) podem ser expressas por três fatores:

- Absorção da radiação por vários níveis de energia ($p_{\text{nível}}$);
- Intensidade relativa de linhas características K, L, M... (p_{linha});
- Rendimento de fluorescência ($p_{\text{fluorescência}}$).

A absorção é caracterizada pelo fato de os fótons incidentes usarem sua energia para ejetar elétrons dos orbitais. A energia liberada quando há transição de elétrons para o preenchimento das vacâncias, pode ser definida de duas formas: como fótons de raios X, que consiste a base da emissão de fluorescência de raios X ; e como elétrons Auger, isto é, elétrons que são emitidos dos níveis mais altos de energia. Dessa forma, podemos entender $p_{\text{fluorescência}}$ como probabilidade do fóton de deixar o átomo sem ser absorvido dentro do próprio átomo. Segundo Cesareo^[15] o rendimento de fluorescência, ω , para o elemento i pode ser dado por:

$$\omega_i = \frac{(0,037 + 0,03112Z)^4}{1 + (0,037 + 0,03112Z)^4} \quad (6)$$

onde Z é o número atômico do elemento i. Mais sobre o fenômeno de fluorescência é abordado a seguir, no modelamento descrito por Lachance^[33].

3.1.2 Modelamento e quantificação

Estão disponíveis livremente na internet dois softwares de processamento de espectros de fluorescência de raios X: o *AXIL*^[11] e o *PyMCA*^[47].

Os softwares de ajuste de espectros de fluorescência de raios X criam um espectro teórico a partir de dados fornecidos pelo usuário e procuram ajustá-lo, por meio de um processo iterativo, ao espectro real, variando, entre outras grandezas, as intensidades atribuídas a cada família de linhas de um dado elemento. Com base em parâmetros físicos fundamentais, são estabelecidos vínculos dentro de cada grupo de linhas (por exemplo, no grupo das linhas L1). A critério do usuário, podem ser estabelecidos também vínculos entre grupos de uma mesma família (por exemplo, entre o grupo L1, o grupo L2 e o grupo L3). Os programas também levam em conta picos extrínsecos, como os picos-soma e os picos-escape, a partir de fatores definidos pelo usuário. Inúmeros outros fatores podem ser levados em consideração, tanto para definição pelo usuário como liberados para ajuste durante as iterações. Os programas levam em conta também o ruído de fundo, que pode ser simulado por meio de diferentes modelos.

Alguns softwares, como o *PyMCA*, podem levar também em consideração o perfil do feixe incidente e as interações de absorção e reforço dentro do objeto sob análise (com base em um modelo de matriz fornecido pelo usuário), bem como a eficiência do detector em função da energia da radiação.

Para qualquer um destes softwares, cabe ao usuário propor os elementos a serem considerados ou, mais precisamente, as linhas características de cada elemento a serem consideradas. Cabe ainda a ele escolher um modelo de curva para os picos, um modelo de *background*, etc.

Parâmetros Fundamentais

Para a análise quantitativa a partir de espectros obtidos por EDXRF, uma metodologia importante baseia-se na modelagem dos fenômenos físicos fundamentais do processo de fluorescência, com uso de valores experimentais fundamentais, como os coeficientes de atenuação totais e fotoelétricos para cada elemento, e os fatores de probabilidade. Com base nestes chamados “Parâmetros Fundamentais”, na composição (real ou hipotética) da amostra, no perfil energia versus intensidade do feixe incidente e nas características geométricas do arranjo experimental, é possível assim estimar espectros teóricos, que serão comparados e ajustados aos espectros reais.

Muitas das raízes do método de Parâmetros Fundamentais (PF) são encontrados nas primeiras obras de Barkla e Sadler^[8], Beatty^[10], Kramers^[32], Moseley^[35, 36], Siegbahn^[46], von Hevesy^[19], e Glocker e Schreiber^[25].

O método de parâmetros fundamentais começou a ser desenvolvido em 1955 com as equações de Sherman^[44]. O grande salto de tecnologia no uso de EDXRF se deu no final da década de 1960, após a descoberta do uso de semicondutores e a chegada de detectores de diodos de estado sólido e a associação com circuitos de processamentos de pulso. Lachance e Traill^[53], anos após o desenvolvimento das equações de Sherman, propuseram conceitos de coeficientes de influência, surgindo o primeiro algoritmo por Claisse e Quintin^[18]. Gilfrich e Birks^[24] mediram e publicaram distribuições espectrais de radiação a partir de tubos de raios X, o que pela primeira vez permitiu o cálculo da taxa de contagem numérica real de valores a partir de equações de PF, e Criss e Birks^[20] criaram o método de parâmetros fundamentais utilizando as equações de Sherman.

A análise quantitativa consiste em determinar as concentrações dos elementos de uma amostra a partir das áreas de seus picos característicos no espectro obtido. Para um detector que opere em sua região linear, e desconsiderando-se a perda de informação por eventuais fenômenos

espúrios intrínsecos ao detector (como, por exemplo, a formação de picos de escape e picos-soma), a área dos picos está diretamente associada à *intensidade* emitida pela linha correspondente.

A intensidade de cada pico, por sua vez, está associada à concentração do elemento correspondente através de funções que dependem de características do equipamento e da concentração dos demais elementos da amostra. Estas funções podem ser previstas teoricamente a partir de modelos que utilizam parâmetros fundamentais dos elementos, como as energias de suas linhas características, as energias de suas bordas de absorção, seus coeficientes de absorção (em função da energia) e as probabilidades associadas à excitação de cada camada, à emissão de cada linha e à proporção entre fluorescência e emissão Auger. Os modelos envolvem os seguintes fenômenos:

- Fluorescência primária – fluorescência de cada elemento provocada apenas pelo feixe incidente.
- Fluorescência secundária – fluorescência de cada elemento provocada apenas pelas emissões primárias
- Fluorescência terciária – fluorescência de cada elemento provocada apenas pelas emissões secundárias

A intensidade de um dado pico é a soma das intensidades deste pico associadas a estes três fenômenos. A intensidade gerada por fluorescência primária, para um dado comprimento de onda λ do feixe incidente, é dada por^[33]:

$$P_{\text{liga}} = D1 * FG * F_{(i, \text{linha})} * I * \mu_{\text{in}(i)} * CM_{(i)} / \mu_{\text{total liga}} \quad (7)$$

onde D1 (igual a 0 ou 1) indica se o comprimento de onda em questão (λ) é capaz de excitar a linha analisada, FG é um fator geométrico constante para uma dada configuração, F é a probabilidade de fluorescência desta linha, I é a intensidade do feixe incidente neste comprimento de onda, $\mu_{\text{in}(i)}$ é o coeficiente de atenuação do elemento em questão, CM é a sua concentração

na liga, e $\mu_{\text{total liga}}$ é o coeficiente de atenuação total da liga, que é função da concentração e dos coeficientes de atenuação dos demais elementos presentes na liga, bem como dos ângulos de incidência e detecção dos raios X. Todos os valores envolvidos, com exceção de F e CM, são função de λ . Assim, a intensidade primária total para este dado pico é dada pela integral de P_{liga} desde $\lambda_{\text{mín}}$ até $\lambda_{\text{máx}}$.

A fluorescência secundária deste mesmo pico, por sua vez, é dada pela soma das fluorescências causadas por todas as linhas (consideradas suas intensidades primárias) de todos os elementos presentes na liga. Pelo modelamento de Criss & Birks^[20], tem-se:

$$S_{\lambda} = \sum_{\text{linhas}} CM_{(k)} * E_{\lambda}(k, \text{linha}) \quad (8)$$

$$\text{onde } E_{\lambda}(k, \text{linha}) = D2 * D3 * P_{\text{liga } \lambda} * e * (e' + e''_{(k, \text{linha})})$$

$$e = 0,5 * F_{(j, \text{linha})} * \mu_{\text{out}(j, \text{linha}, i)} * \mu_{\text{in}(j)} / \mu_{\text{in}(i)}$$

$$e' = \ln(1 + (\mu_{\text{in g liga}} / \mu_{\text{out liga}(j, \text{linha})})) / \mu_{\text{in g liga}}$$

$$e''_{(k, \text{linha})} = \ln(1 + (\mu_{\text{out g liga}(j, \text{linha})} / \mu_{\text{out}(j, \text{linha}, k)})) / \mu_{\text{out g liga}(j, \text{linha})}$$

onde os diversos coeficientes de atenuação dependem dos comprimentos de onda das linhas excitadoras (subscritos j e linha) ou do comprimento de onda do feixe incidente (subscrito in), bem como dos ângulos de incidência e detecção. Os fatores D2 e D3 (iguais a 0 ou 1), por sua vez, indicam duas condições necessárias para ocorrer a fluorescência secundária:

- O feixe incidente deve ter energia suficiente para excitar a linha excitadora ($\lambda < \lambda_{\text{abs}(j, \text{linha})}$);
- A linha excitadora deve ter energia suficiente para excitar a linha de interesse ($\lambda_{(j, \text{linha})} < \lambda_{\text{abs}(i, \text{LD})}$), onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, $\lambda_{\text{abs}(j, \text{linha})}$ é o comprimento de onda da borda de absorção considerada, e $\lambda_{(j, \text{linha})}$ é o comprimento de onda da linha excitadora.

O cálculo da fluorescência terciária segue a mesma lógica que o da fluorescência secundária, mas envolve relações muito mais complexas que aquela. Como o efeito da fluorescência terciária usualmente fica na faixa de apenas 0,5 a 2,5% da fluorescência total (conforme exemplos em Lachance & Claisse ^[1]¹⁰), não iremos considerá-la nos estudos iniciais.

Embora estes modelos partam da composição e cheguem a intensidades, eles podem ser usados no sentido contrário por meio de um método iterativo que parta de uma estimativa inicial para a composição. Assim, em princípio, seria possível chegar a composição da liga com base apenas nas intensidades obtidas experimentalmente e nos parâmetros fundamentais. Entretanto, alguns fatores podem impedir que se chegue a resultados com suficiente precisão:

- a) Imprecisão de parâmetros experimentais (energia de excitação do feixe incidente, ângulos de incidência e detecção, absorção pela atmosfera, etc);
- b) Desconhecimento do perfil de intensidades em função do comprimento de onda do feixe incidente;
- c) Falta de valores confiáveis para parâmetros fundamentais;
- d) Não-linearidade de resposta do detector, etc.

Assim, diversos métodos foram desenvolvidos que utilizam amostras-padrão de composição conhecida para determinar fatores de correção para os modelos fundamentais. O uso de diferentes terminologias e símbolos para designar os mesmos conceitos¹¹ criou alguma dificuldade para se identificar claramente o significado destes fatores para cada autor. Todos eles, contudo, envolvem o conceito dos “coeficientes de influência” (C_{iu}) que se aplicam a quaisquer fatores que indiquem o efeito matricial *total* de um dado elemento j

10 A influência da fluorescência secundária, nestes mesmos exemplos, vai de 10 a 30% da fluorescência total.

11 ...ou, pelo contrário, o uso de terminologias e símbolos iguais para conceitos diferentes.

(expresso tanto por sua concentração C como por sua intensidade I) sobre a intensidade do analito i : Como expresso por Lachance e Claisse ^[33]:

$$C_{iu} = (C_i / I_i M_i)_r I_{iu} M_{iu} \quad (9)$$

onde o subscrito u se refere a amostra de composição desconhecida, e o subscrito r se refere a uma amostra-padrão, de composição conhecida. O efeito matricial é expresso pela grandeza M e o termo entre parênteses é uma constante de calibração, que pode ser expressa como K_i . M pode ser expresso como uma somatória de coeficientes de influência. Assim:

$$C_{iu} = K_i I_{iu} [\dots \sum_j (\text{coeficientes de influência})_{ij} C_j \dots]_u \quad (10)$$

Os coeficientes de influência podem ser considerados *fundamentais* quando forem definidos e obtidos explicitamente a partir de parâmetros fundamentais.

Os coeficientes de influência dependem da composição da amostra. Assim, eles só são exatos para amostras de composição conhecida. Para a análise de amostras desconhecidas, Lachance e Claisse mencionam três abordagens:

- Utilizar coeficientes de amostras-padrão cuja composição seja próxima à da amostra desconhecida.
- Utilizar coeficientes de amostras-padrão cuja composição seja próxima à da amostra desconhecida e em seguida modificar estes coeficientes por um método iterativo.
- Determinar os coeficientes da amostra desconhecida por meio de métodos experimentais.

Um conjunto importante de abordagens de coeficientes de influência utiliza o conceito dos chamados *coeficientes alfa*, que são calculados sem recurso a valores experimentais (e são, neste sentido, puramente fundamentais). Eles são dados por:

$$C_{iu} = K_i I_{iu} [1 + \sum_j \alpha_{ij} C_{ij}] \quad (11)$$

3.2 ANÁLISE DE SOLOS POR EDXRF

3.2.1 Metais pesados no solo, nas reservas aquíferas e em resíduos de construção civil

É amplamente conhecido que os metais pesados¹² presentes no solo e nas reservas aquíferas— em muitos casos originárias do solo— podem ser tóxicos tanto para vegetais como para animais. Por outro lado, metais pesados presentes em materiais da construção civil, e em particular os resíduos reciclados, podem ser lixiviados e se incorporar ao solo ou às reservas aquíferas. Estes metais podem ter origem natural ou antropogênica.

Grande número de atividades humanas são responsáveis por contaminação por metais pesados. Uma parcela grande pode ser atribuída a atividades de extração mineral, de produção industrial e de produção agrícola, por um lado, e ao descarte de bens de consumo, por outro.

Diversos atributos do solo podem interferir na mobilidade dos metais, destacando-se o pH e o potencial redox¹³. O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, mais móveis em ambiente de maior acidez. De forma geral, aumenta com a profundidade. Por sua vez, o potencial redox afeta as mudanças de valência dos íons e, portanto, os compostos aos quais eles pertencem. Ele varia bastante no solo, sendo influenciado naturalmente pelos teores de C, N, O, S, Mn, Fe, As, Ag, Cu, Cr, Hg e Pb ^[2].

12 São considerados como “metais pesados” aqueles com número atômico superior a 20-22 (Alloway, 1995[2]). Os metais pesados mais tóxicos são Pb, Cd, Hg, Cr, Zn e As, cada qual responsável por diferentes efeitos, que incluem degeneração genética, câncer, danos aos rins e ao sistema reprodutivo, danos ao septo nasal, danos ao sistema respiratório, danos ao sistema vascular, etc. Deve-se notar que alguns metais mais leves podem também ter efeitos fitotóxicos, como B, ou zootóxicos, como Be.

13 São também importantes a quantidade de matéria orgânica, a textura do solo, a quantidade e tipologia da argila, etc. Campos[14], em 2010, discute vários destes aspectos. Grande parte dos autores, tais como Charlatchka e Cambier[17], sugerem que o pH e as condições de redução são os principais fatores que afetam a química dos metais no solo e absorção por organismos.

3.2.2 Análise de metais pesados em solos

A determinação dos teores de metais pesados e sua distribuição em solos é importante por diferentes motivos, como, por exemplo:

- a) A identificação e mapeamento de contaminações antropogênicas;
- b) O estudo dos mecanismos de transporte destes metais no solo;
- c) O monitoramento dos processos de remediação.

Além disso, independentemente de sua origem, é importante monitorar a presença de metais pesados em solos que serão objeto de grandes movimentações, e que poderão ser depositados em aterros, como por exemplo na construção de rodovias, túneis, metrô, etc. Finalmente, no caso de armazenamento e reciclagem de resíduos de construção, e principalmente no caso de empresas que movimentam e utilizam grandes quantidades destes materiais, é importante monitorá-los e evitar que metais pesados sejam armazenados ou estejam presentes em estruturas que possam ser sujeitas a lixiviação para o solo ou para reservas aquíferas.

Usualmente, inúmeras destas análises não são realizadas diretamente no solo ou nos depósitos de materiais, e sim a partir de amostras retiradas segundo procedimentos que garantam sua representatividade. Se esta etapa de amostragem é necessária, cabe então a pergunta: que interesse haveria em realizar as análises em campo, como proposto no presente projeto, ao invés de simplesmente enviá-las a laboratórios?¹⁴

A resposta principal é a seguinte: os resultados obtidos rapidamente em campo possibilitam um redirecionamento imediato das estratégias de amostragem no sentido de esclarecer dúvidas, confirmar tendências e obter maior representatividade, acelerando o processo de monitoramento e diminuindo, em muitos casos, o número de análises laboratoriais mais precisas.

¹⁴ Tipicamente, as determinações laboratoriais de metais pesados em amostras de solo são feitas por meio de extração por água régia e análise por Plasma de Acoplamento Indutivo – *ICP-AES*.

Por outro lado, como já comentado, os resíduos da construção civil são uma das fontes de contaminação do solo e dos recursos aquíferos por metais pesados¹⁵. Townsend *et al*^[52], por este motivo, recomenda que materiais provenientes de resíduos devem ser primeiramente caracterizados a fim de examinar o risco potencial à saúde humana e ao ambiente. Estes autores mencionam três modos de contaminação dos produtos resultantes do processamento de resíduos de construção e demolição:

- a) Armazenamento dos resíduos sobre solos previamente contaminados;
- b) Presença de fragmentos de materiais perigosos nos resíduos (por exemplo, objetos pintados com tinta a base de chumbo, ou madeira tratada com produtos contendo As e Cr);
- c) Lixiviação dos materiais perigosos presentes nos resíduos (por exemplo, mercúrio de lâmpadas fluorescentes percolado por água de chuva).

Como os metais pesados presentes no solo podem ter origem tanto natural como antropogênica, torna-se importante conseguir diferenciar as duas origens, e para isso uma informação fundamental é o teor original, natural, de cada metal em um dado solo. Além disso, é importante conhecer os mecanismos de transporte destas espécies, em especial em direção às reservas hídricas, bem como os mecanismos que possam ser usados para a remediação de situações críticas. Finalmente, é importante discutir as metodologias analíticas tradicionais e em especial as que serão objeto do presente projeto. Estes temas serão abordados a seguir, nos seguintes tópicos:

- a) Metais pesados de origem natural no solo;
- b) Contaminação antropogênica;

¹⁵ Além do risco de lixiviação e conseqüente ameaça à saúde humana e ao meio ambiente, os metais pesados podem afetar as propriedades dos produtos cimentícios, afetando o a hidratação e o tempo de pega, a composição e a resistência de algumas fases, etc (vide, por exemplo, STEPHEN *et al* 1999 [48] / TREZZA e FERRAIUOLO, 2002 [23]/ MURAT e SORRENTINO, 1996 [37]/ OLMO *et al.*, 2001[38] / SINGH e PANT; 2005) [45]

- c) Mobilidade e remediação;
- d) Procedimentos analíticos laboratoriais;
- e) Procedimentos analíticos em campo.

Metais pesados de origem natural no solo

As contaminações naturais, ou litogênicas, são provenientes dos processos geoquímicos, e decorrem da presença destes metais nas rochas. Estes teores são dependentes tanto dos teores dos metais nas rochas que deram origem ao solo, quanto dos processos de desagregação das rochas e transporte das espécies, e, portanto, são extremamente variados. Teores de referência genéricos, portanto, devem ser utilizados apenas como um alerta inicial e não como uma base para tomada de decisões em situações específicas. Para estas, é importante que se conheçam valores de referência para o tipo específico de solo em questão. Este tema é discutido e brevemente revisto por Horckmans *et al.* em 2005^[27], que traz resultados específicos para solos de Luxemburgo.

Existem, além disso, diferentes abordagens com respeito à escolha de locais de amostragem de solos com pequena interferência antropogênica, metodologias estatísticas, etc. Tobias *et al.*^[51] apresentam uma discussão interessante sobre estas diferentes abordagens, e trazem resultados para a Catalunha. Fadigas *et al.*, em 2006^[22], por sua vez, apresentam um estudo amplo sobre estes valores para os solos brasileiros¹⁶, com 256 amostras, classificados em sete grandes grupos com base em métodos estatísticos de multivariáveis, que permitiram definir como mais relevantes as seguintes variáveis: teores de silte, argila, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Mn e Fe. A Tabela 3-2 apresenta a caracterização destes sete grupos.

16 O estudo foi feito levando-se em conta solos do estado do Espírito Santo e justifica-se pela falta de valores de referência de qualidade (VRQ). Segundo o artigo, os VRQ obtidos para 12 metais pesados no Estado do Espírito Santo foram semelhantes ou inferiores aos obtidos para outras regiões do Brasil e do mundo

Tabela 3-2 - Caracterização dos grupos formados por amostras de solo pH 7,0.

grupo	amostras	CTC (mol/kg)		Silte (g/kg)		Argila (g/kg)		Fe (mg/kg)		Mn (mg/kg)	
1	44	8,8	±4,4	195	±63	456	±128	72,7	±34,4	522,3	±213,4
2	32	17,1	±6,1	264	±120	468	±208	20,9	±6,4	305,2	±283,2
3	54	5,7	±2,1	98	±35	575	±173	40,2	±15,3	93,7	±64,6
4	43	7,0	±2,5	157	±70	259	±94	22,3	±7,9	219,0	±174,1
5	29	5,3	±2,2	132	±47	154	±81	9,2	±4,2	76,4	±36,8
6	17	2,7	±0,5	74	±13	305	±44	14,6	±3,8	40,7	±10,3
7	37	4,5	±2,2	47	±24	139	±68	6,5	±3,8	43,6	±35,7

Fonte: [28].

As Tabelas 3-3 e 3-4 apresentam, respectivamente, os teores normais e os teores-limite dos metais em cada um destes solos.

Tabela 3-3 - Valores considerados normais para o teor de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos não poluídos. Proposto para uso como valores de referência (valores correspondentes ao quartil superior dos dados amostrais, em cada grupo) Valores em mg/kg.

grupo	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	55	20	35	119	79	1,0	19
2	48	10	18	19	44	0,8	25
3	65	4	25	16	23	1,6	16
4	35	10	17	12	35	0,9	18
5	23	4	7	6	12	0,4	22
6	43	2	12	2	12	0,4	3
7	19	2	5	3	6	0,3	40

Fonte: [28].

Tabela 3-4 - Limites máximos de concentração em solos.

grupo	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	114	44	92	283	149	2	35
2	94	34	45	41	92	2	66
3	131	12	46	48	42	4	31
4	81	21	43	41	65	2	60
5	61	9	21	11	24	1	84
6	53	3	19	2	14	1	4
7	41	8	10	5	13	1	154

Limite=antilog $10 (m + 2s)$, sendo m a média e s o desvio dos dados transformados em log10, proposto para que uma nova amostra seja considerada dentro da faixa de concentração esperada para os solos do grupo em que se enquadra.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) definiu em 2009 [12] valores nacionais de referência, prevenção e intervenção de diferentes substâncias no solo e em águas subterrâneas, tomando como base principal uma tabela de valores de referência da CETESB, de 2005[16]. Na Tabela 3-5, apresentamos os valores referentes aos metais.

Origem antropogênica

Grande número de atividades humanas são responsáveis por contaminação por metais pesados. Uma parcela grande pode ser atribuída à atividade extrativista mineral, como, por exemplo, aquelas referentes a calcário, fosfato, argila, dolomita, chumbo, calcita, prata, ouro, como assinalado por Luciara Thomé^[50], em 2008, que também menciona estudos sobre fontes industriais (em especial as metalúrgicas e químicas, como as fundições, a galvanoplastia, os cortumes e a fabricação de baterias), agrícolas (aplicação de pesticidas e uso de lodo de esgoto e outros fertilizantes contaminados). O descarte de bens de consumo, como baterias (por exemplo, Gazano *et al*, 2009^[26]), lâmpadas e componentes eletrônicos também tem um peso importante na contaminação com metais.

Influência dos atributos do solo no comportamento dos metais

Diversos atributos do solo podem interferir na mobilidade dos metais, destacando-se o pH, a quantidade de matéria orgânica, o potencial redox, a textura do solo, a quantidade e tipologia da argila, etc. Campos^[14], em 2010, discute vários destes aspectos. Alguns autores, tais como Charlatchka e Cambier^[17], sugerem que o pH e as condições de redução são os principais fatores que afetam a química dos metais no solo e absorção por organismos. Concentraremos, assim, a discussão nestes dois fatores.

O pH dos solos, de forma geral, aumenta com a profundidade, pois os processos pedogenéticos são menos intensos, em especial a lixiviação de bases no interior do perfil do solo. O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, mais móveis em ambiente de maior acidez. Por outro lado, condições menos ácidas ($\text{pH} > 6$) favorecem a dissociação de H^+ de grupos OH^- da matéria orgânica e dos óxidos de Fe e Al, reduzindo a sua biodisponibilidade.

Por sua vez, o potencial redox varia bastante no solo, sendo influenciado naturalmente pelos teores de carbono, nitrogênio, oxigênio,

enxofre, manganês e ferro, bem como por metais pesados como arsênio, prata, cobre, cromo, mercúrio e chumbo^[2]. De acordo com Alloway, a especiação dos íons metálicos diz respeito a suas formas físico-químicas e associação com os constituintes do solo, quando afetados pelas condições ambientais, poderá ter efeito na sua mobilidade e toxicidade.

Tabela 3-5 - Valores de referência, prevenção e intervenção de teores de metais no solo e águas subterrâneas.

Resolução do CONAMA 420 [29], baseados nos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, da CETESB

	Solo (mg/kg de peso seco)					Águas Subterrâneas (µg/L)
	referência qualidade	prevenção	Intervenção agrícola	Intervenção residencial	Intervenção industrial	Intervenção
berílio	75	150	300	500	750	700
boro	-	-	-	-	-	500
cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	5
chumbo	17	72	180	300	900	10
cobalto	13	25	35	65	90	5
cobre	35	60	200	400	600	2
cromo	40	75	150	300	400	50
ferro	-	-	-	-	-	300
manganês	-	-	-	-	-	400
mercúrio	0,05	0,5	12	36	70	1
molibdênio	<4	30	50	100	120	70
níquel	13	30	70	100	130	20
prata	0,25	2	25	50	100	50
selênio	0,25	5	-	-	-	10
vanádio	275	-	-	-	-	-
zinco	60	300	450	1000	2000	5

Fonte: [16]

Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3o.

Valor de Intervenção-VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Espectroscopia de fluorescência de raios X na análise de solos

Na maioria dos estudos quantitativos sobre a presença de metais pesados nos solos, as determinações foram feitas a partir da coleta de amostras cujos metais eram extraídos por água régia e analisados por Plasma de Acoplamento Indutivo – *ICP-AES*, técnica de grande sensibilidade^[27, 51 e 22]. Alguns poucos estudos utilizam espectroscopias de fluorescência de raios X para análise de solos. Barreto *et al.*^[9], por exemplo, compararam os resultados de *EDXRF*, utilizados semiquantitativamente (áreas dos picos) com resultados quantitativos obtidos por *ICP*, para solos brasileiros contendo Mn, Zn, Ni, Cu, Fe e Co. A Figura 3-3 apresenta um exemplo de comparação dos resultados.

Melquiades *et al.*^[34] utilizaram equipamento portátil de *EDXRF* para a análise de amostras de solo do Estado do Paraná, Brasil. Utilizou seus resultados semiquantitativamente para análise de multivariáveis.

Outros autores, utilizando equipamentos com mais recursos (porém inadequados para análise em campo) obtiveram resultados quantitativos¹⁷.

Perfil do feixe incidente

Uma das abordagens para isso consistiu na utilização de um feixe incidente com perfil controlado. Um dos motivos para que se evite tomar os resultados de *EDXRF* como quantitativos é o efeito matriz, que corresponde à absorção de radiações características de um dado elemento por outros elementos da amostra, e o reforço das radiações características destes elementos por efeito desta absorção. Um dos modos de se ter maior controle sobre este efeito consiste no uso de um feixe incidente aproximadamente monocromático, o que se obtém, por exemplo, com o uso de radiação

¹⁷ Kakati *et al.*^[31] utilizaram *EDXRF* para a análise quantitativa de urânio em amostras de solo da Índia. O texto não descreve as técnicas analíticas. Os teores de urânio obtidos variaram de 1,47 a 10,66 ppm.

proveniente de fluorescência secundária. Akbulut *et al.* (2014)^[1] utilizaram este recurso na análise de solos turcos, e compararam seus resultados com os de *ICP-MS*. Um exemplo da comparação é apresentado na Figura 3-4.

Jørgensen *et al.* (2005)^[30] também utilizaram radiação monocromática, neste caso obtida por meio de um monocromador de grafita, para obterem resultados quantitativos de solos agrícolas dinamarqueses submetidos a grandes aplicações de pesticidas, contendo *Cr*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *As* e *Pb*, bem como inúmeros outros metais menos tóxicos. Em ensaios com amostras-padrão de solos, eles obtiveram desvios em relação ao valor nominal em média inferiores a 10% para a maioria dos elementos.

Quadrado: Fe.

Círculo: Co. Vazio: áreas por *EDXRF*. Cheio: Concentrações por *ICP*.

Figura 3-3 - Comparação de resultados obtidos por *EDXRF* e por *ICP*. Fonte: [9] .

Figura 3-4 Comparação de concentrações obtidas por EDXRF e ICP. Fonte: [1].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As discussões e conclusões do presente trabalho resultam de análises de um solo saprolítico homogeneizado, de uma lama de descarte minero-metalúrgico, de um minério ferroso de interesse histórico e de um conjunto de amostras-padrão de aços baixa-liga (para simular a análise *in situ* de ligas ferrosas de interesse histórico).

4.1.1 Amostras de solo.

As amostras de solo apresentadas neste estudo são parte de uma amostra maior, de cerca de 3kg, retirada de uma amostra ainda maior, de cerca de 200kg, de um solo seco e homogeneizado armazenado no Laboratório de Solos da EPUSP.

A amostra foi analisada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (FRXED). A amostra foi previamente homogeneizada, calcinada a 1020°C por 2h e compactada em um briquete. Os resultados são apresentados na Tabela 4-1. Embora a técnica seja elementar, os resultados são apresentados na forma de teores dos óxidos dos metais quantificados. Ao utilizarmos estes dados, na Seção 5.1, iremos convertê-los em teores elementares. A Tabela traz ainda o valor da perda ao fogo (PF) durante a calcinação da amostra.

As amostras de solos homogeneizadas e secas eram analisadas em pequenas cubas de vidro, com diâmetro e profundidade suficientes para que suas paredes não fossem significativamente irradiadas ou para que, se fossem, sua radiação característica não atingisse o detector¹⁸. Para a análise com feixe direto, colimado, um diâmetro de 2cm era adequado. Com feixe de

18 O protetor cilíndrico do detector, de alumínio, descrito na Seção 4.2.2, evitava que a radiação proveniente das paredes laterais atingisse diretamente o detector.

fluorescência secundária, era necessário um diâmetro de 6cm. Em ambos os casos, a cuba tinha profundidade de 2cm e era completamente preenchida pela amostra de solo saprolítico.

Tabela 4-1 - Análise química certificada do solo por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (certificado em Anexo2). PF representa perda ao fogo.

	% massa		% massa		% massa
MgO	0.1	CaO	0.1	SrO	<0.01
Al ₂ O ₃	37.8	TiO ₂	2.4	Y ₂ O ₃	<0.01
SiO ₂	32.8	V ₂ O ₅	0.08	ZrO ₂	0.1
P ₂ O ₅	0.07	Cr ₂ O ₃	0.04	Nb ₂ O ₅	<0.01
SO ₃	0.17	MnO	<0.01	PF	14.2
K ₂ O	0.21	Fe ₂ O ₃	11.9	total	99.97

Embora, como um todo, estas amostras tenham sido previamente homogeneizadas, o manuseio criava uma redistribuição devida às diferenças granulométricas. Assim, houve um cuidado especial no quarteamento destas amostras, bem como a verificação de diferenças de composição química das diferentes faixas granulométricas. A distribuição granulométrica foi determinada por meio de peneiras agitadas manualmente.

Foram também preparadas amostras de solo com adições controladas de cobre (nos ensaios prévios, com outro tipo de solo) e de cromo. Como já mencionado, foram avaliadas duas abordagens para estas adições. Nos ensaios prévios, a adição foi feita por meio da diluição de sulfato de cobre em água destilada, seguida pela mistura do solo com aquela solução em um béquer, e subsequente precipitação e decantação dos sólidos, que eram analisados em estado seco. Por brevidade, estes resultados prévios não serão descritos no presente texto. Na segunda abordagem, a solução de sulfato de cromo em água era inserida no recipiente descrito na Seção 4.2.4, e o solo era analisado no próprio recipiente, em estado úmido.

Para estas amostras, não era muito crítica a superposição de picos de Ti e V com os picos de escape do Fe. Assim, a maioria dos ensaios foi realizada com o equipamento na configuração de feixe direto.

4.1.2 Amostras de lama de descarte mínero-metalúrgico

O estudo centrou-se em uma amostra de lama mínero-metalúrgica contendo elevados teores de ferro. Por questões de sigilo industrial, a composição original da lama foi modificada, com adição de compostos de alguns dos metais já presentes.

A amostra de lama modificada foi também analisada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, por espectroscopia de fluorescência de raios X laboratorial. Tal como no caso da amostra de solo, a amostra de lama foi previamente homogeneizada, calcinada a 1020°C por 2h e compactada em um briquete. Os resultados são apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Análise química certificada da lama modificada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (Certificado em Anexo2). PF representa perda ao fogo.

	% massa		% massa		% massa
MgO	0.09	CaO	0.28	SrO	<0.01
Al ₂ O ₃	2.91	TiO ₂	0.14	Y ₂ O ₃	<0.01
SiO ₂	10.6	V ₂ O ₅	<0.01	ZrO ₂	<0.01
P ₂ O ₅	0.15	Cr ₂ O ₃	<0.01	Nb ₂ O ₅	<0.01
SO ₃	5.43	MnO	4.52	PF	12.9
K ₂ O	0.04	Fe ₂ O ₃	62.9	total	99.96

Dois fatos podem ser destacados. O primeiro é a forte presença de ferro (representado como seu óxido mais oxidado, Fe₂O₃) e manganês. O segundo é a presença de enxofre, representado como SO₃. A proximidade dos teores de MnO e SO₃—ambos em torno de 5%—sugere que o manganês possa estar presente como um sulfato. Novamente, os resultados são apresentados na forma de teores dos óxidos dos metais quantificados e, por isso, ao utilizá-los na Seção 5.2, iremos convertê-los em teores elementares.

A lama apresentava alguma tendência de sedimentação, ficando mais densa e pastosa no fundo do recipiente. Para avaliar este efeito, foram feitas análises da lama sem secagem com tempos diferentes de sedimentação após homogeneização por meio de um agitador (Seção 5.2.1).

Tal como no caso dos solos, foram feitas análises com adição de sulfato de cobre como padrão interno. Foram feitos ensaios tanto em amostras submetidas a secagem como em amostras no estado pastoso.

Para estas amostras, também não era muito crítica a superposição de picos de Ti e V com os picos de escape do Fe. Assim, a maioria dos ensaios foi realizada com o equipamento na configuração de feixe direto.

4.1.3 Amostras de minério ferroso de interesse histórico

Foram feitas análises em diferentes pontos de uma pequena rocha de minério ferroso possivelmente originário de uma das minas (a chamada “Mina Rica”) da Real Fabrica de Ferro de São João de Ypanema, sítio histórico situado na Fazenda de Ipanema, em uma atual reserva florestal do IBAMA em Sorocaba. Dois fragmentos da mesma rocha foram também analisados no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, por espectroscopia de fluorescência de raios X laboratorial. Os fragmentos foram moídos e homogeneizados, calcinados a 1020°C por 2h e compactados em briquetes. Os resultados são apresentados na Tabela 4-3 e na Figura 4-1.

Tabela 4-3 - Análise química certificada de amostras de minério Análise por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (Certificado em Anexo3).

	amostra 1 % massa	amostra 2 % massa		amostra 1 % massa	amostra 2 % massa
MgO	166	227	Cr ₂ O ₃	67	<.001
Al ₂ O ₃	493	192	MnO	304	245
SiO ₂	906	1.32	Fe ₂ O ₃	94.9	93.5
P ₂ O ₅	182	257	NiO	<.001	33
SO ₃	19	56	ZnO	33	26
Cl	<.001	0.01	SrO	<.001	22
K ₂ O	0.03	0.02	Nb ₂ O ₅	18	<.001
CaO	21	58	PbO	37	0.03
TiO ₂	2.36	2.89	PF	ganho	0.69
V ₂ O ₅	452	443	total	99.988	1000.19

Novamente, os resultados são apresentados na forma de teores dos óxidos dos metais quantificados e, por isso, ao utilizá-los na Seção 5.4, iremos convertê-los em teores elementares. Observa-se que para a maioria dos óxidos, os teores são razoavelmente próximos nas duas amostras. Para

o cloro e para alguns óxidos, contudo, observam-se grandes diferenças. É o caso de Cr_2O_3 , NiO , SrO e Nb_2O_5 .

Figura 4-1 – Teores certificados de cloro e de óxidos nas duas amostras do minério.

4.1.4 Amostras padrão de aços baixa-liga

Para simular a análise de ligas ferrosas históricas como as que podem ser encontradas em sítios históricos de produção de ferro e aço, tais como ferro gusa, ferro fundido e aço, fizemos análises de um conjunto de amostras-padrão de aços baixa-liga. As composições nominais das amostras são apresentadas na Tabela 4-4.

Antes dos ensaios, as amostras-padrão de aços eram lixadas com lixa 600, para eliminação da camada superficial de oxidação.

Tabela 4-4- Composição certificada dos padrões de aço NBS (% massa).

	1261a	1262a	1263a	1264a	1265a
Ti	0.02	0.085	0.05	0.24	0.0006
V	0.011	0.04	0.31	0.1	0.0006
Cr	0.69	0.3	1.31	0.06	0.007
Mn	0.67	1.05	1.5	0.25	0.0057
Fe	95.6	95.3	94.4	96.7	99.9
Co	0.032	0.3	0.048	0.15	0.007
Ni	2	0.6	0.32	0.14	0.041
Cu	0.042	0.51	0.09	0.25	0.0058
Nb	0.022	0.3	0.049	0.15	0
Mo	0.19	0.07	0.03	0.49	0.005
Ag	0.0004	0.0011	0.0037	0	0
Sn	0.01	0.016	0.1	0.008	0
Sb	0.0042	0.012	0.002	0.034	0
W	0.017	0.2	0.046	0.1	0
Pb	2E-05	0.0004	0.0022	0.024	1E-05

4.2 EQUIPAMENTO

Ao longo deste trabalho, foram utilizados três espectrômetros portáteis de fluorescência de raios x, montados artesanalmente pelo orientador e pelo presente candidato. Os dois primeiros (espectrômetros A e B) foram construídos no período do mestrado do candidato, e o terceiro (espectrômetro C) foi construído em 2016. Suas características serão descritas adiante.

A maior ou menor portabilidade destes espectrômetros era definida pelos tubos utilizados, uma vez que os detectores utilizados eram pequenos e dispensavam refrigeração forçada. O tubo da *ItalStructures*[®], utilizado no espectrômetro A, pesava cerca de 10 kg e exigia refrigeração a água. Na análise de bens culturais, foi utilizado em museus, igrejas e mesmo ao ar livre, mas seu posicionamento para análises em posições exigia o uso de estruturas de apoio pouco portáteis. Os tubos da Oxford (espectrômetro B), por sua vez, eram mais leves (cerca de 4 kg cada um) e eram previstos para refrigeração forçada, a ar. Embora fosse necessária uma ventoinha razoavelmente grande, o conjunto podia ser considerado portátil. Ele só deixou de ser utilizado devido ao fim da vida útil de seus tubos. Finalmente, o tubo da Amptek (espectrômetro C) era de pequeno peso e previsto para refrigeração natural ou com uma pequena ventoinha.

Mais importante que a portabilidade, o que diferenciava estes três espectrômetros era sua geometria básica, definida pelo objetivo analítico. O espectrômetro A estava voltado para a geometria de maior eficiência com feixe direto (45°/45°). No espectrômetro B, esta geometria foi sacrificada para que fosse possível utilizar alternativamente dois tubos diferentes, sem mover o conjunto ou a amostra.¹⁹ No espectrômetro C, retornou-se à geometria de maior eficiência com feixe direto (45°/45°), mas foi construído um suporte que permitia a fácil alternância para uma geometria de fluorescência secundária,

¹⁹ Em particular, o tubo de cromo era destinado a promover uma forte excitação de elementos leves, sem uma excitação muito forte de Fe. Isto será discutido mais adiante.

com ângulos de 45° e 90°. ²⁰ As seções seguintes apresentam detalhes sobre estes três espectrômetros, com especial destaque para o espectrômetro C.

Quadro 4-1- Espectrômetros utilizados

	Tubo	Detector	Geometria básica	Período
A	<i>ItalStructures</i> [®] W (máx. 60kV/1,5mA)	a) <i>Ketek</i> [®] , Si- drift, b) <i>Amptek</i> [®] , Si- drift	45°/45° feixe direto	2006-2012 2014-2016
B	a) <i>Oxford</i> [®] , W b) <i>Oxford</i> [®] , Cr máx. 50kV/ 1mA	<i>Amptek</i> , Si- drift	45°/90° feixe direto (possível uso alternado dos dois tubos) ou 45°/45° feixe direto (utilizando-se apenas um tubo)	2013-2014
C	<i>Amptek</i> [®] , Rh (máx 40kV, máx 200µA, separadament e)	a) <i>Amptek</i> [®] , Si- drift b) <i>Amptek</i> [®] , Si- PIN	45°/45° feixe direto ou 45°/90° com fluorescência secundária (possível uso alternado)	2017- atual..

4.2.1 Espectrômetro A

O espectrômetro A foi construído anteriormente ao projeto, mas foi modificado para reutilização devido ao fim da vida útil dos tubos de raios X do Espectrômetro B.

A Figura 4-2 apresenta um esquema do espectrômetro e a Figura 4-3 apresenta um esboço de seu suporte de duralumínio. A Figura 4-4 apresenta uma foto do conjunto, que traz, além dos componentes básicos, uma barreira de prata destinada a evitar a incidência direta no detector do feixe espalhado pelo colimador do tubo, e dois apontadores *laser* destinados a definir o posicionamento da amostra.

²⁰ Novamente, o principal objetivo era favorecer a excitação de elementos leves, utilizando-se fluorescência secundária de Cr ou Fe. Isto também será discutido mais adiante.

Figura 4-2 – Geometria do espectrômetro A (modificado para detector *Amptek*®).

Figura 4-3 - Suporte do espectrômetro A(projeto original).

Figura 4-4 - Foto do Espectrômetro A.

4.2.2 Espectrômetro B

O espectrômetro B foi concebido para a utilização alternada de dois tubos de raios X para uma mesma amostra, sem necessidade de qualquer rearranjo do equipamento. Como o objetivo era que um dos tubos utilizasse anodo de cromo, optou-se pelos modelos da Oxford, os menores no mercado com esta característica. O outro tubo, também da Oxford, tinha anodo de tungstênio.

A Figura 4-5 mostra um esquema do espectrômetro B. Os ângulos de incidência dos raios X podiam ser facilmente modificados, assim como a distância da amostra ao detector, que podia se deslocar longitudinalmente.

Figura 4-5 – Esquema do espectrômetro B (vista superior).

A Figura 4-6 mostra uma vista lateral. Os tubos são previstos para refrigeração a ar. Utilizou-se uma ventoinha com potência de 10 Watts, que alimentava os dois tubos por meio de um conduto que evitava que o fluxo de

ar atingisse a amostra. A Figura 4-7 mostra os componentes do suporte, a Figura 4-8 traz uma vista frontal, a Figura 4-9 traz uma vista superior durante análise de uma rocha, e a Figura 4-10 mostra o uso dos posicionadores laser.

A.C.Neiva e
H.P.F.Pinto
EPUSP - 2013

Figura 4-6 - Esquema do espectrômetro B (vista lateral).

Figura 4-7 - Componentes do espectrômetro B.

Figura 4-8 – Vista frontal do espectrômetro B.

Os tubos e a ventoinha eram alimentados por duas baterias de 12V, em série, cujo suporte continha também interruptor, voltímetro e amperímetro.

Os tubos eram dotados de um colimador de tântalo, construído no Instituto de Física da USP, com um orifício de 1mm. A espessura da lâmina de tântalo era pequena, o que reduzia substancialmente a presença de picos espúrios de Ta nos espectros. O conjunto possuía apontadores laser, para facilitar o posicionamento das amostras.

Figura 4-9 - Espectrômetro B: vista geral durante análise de rocha.

Figura 4-10 - Espectrômetro B: uso dos posicionadores laser em análise de rocha.

4.2.3 Espectrômetro C

Com os espectrômetros A e B, encontramos dificuldade em determinar as áreas de picos de V e Ti presentes em pequenos teores em amostras ricas em Fe, como era o caso de minérios e peças obtidas na Real Fábrica de Ferro de Ypanema, em Sorocaba. A dificuldade decorria da superposição parcial dos picos de V e Cr com o pico-escape do Fe.²¹

Uma das maneiras de diminuir o impacto desta superposição consiste em aumentar a intensidade dos picos de interesse e diminuir a intensidade dos picos de Fe. Para isso, devemos aumentar a intensidade do feixe de excitação um pouco acima das bordas de absorção dos picos de interesse (4,97keV para o Ti e 5,46keV para o V), e diminuir esta intensidade acima da borda de absorção dos picos K do Fe (7,11keV).

O espectrômetro C foi concebido para conjugar alta portabilidade com a possibilidade de excitar preferencialmente elementos leves (abaixo do Fe), se desejado. Uma das maneiras de se obter este perfil de excitação é o uso de

²¹ Picos de escape são artefatos produzidos pelo detector, e resultam da emissão de radiação característica do constituinte do detector (no caso, Si, cujo pico KL3 tem energia de 1,74keV) simultaneamente à absorção de raios X provenientes da amostra. O detector pode não distinguir os dois eventos, e indicar uma energia correspondente à diferença entre aquelas duas energias. Por exemplo, o pico KL3 do Fe (6,40keV) gera um pico de escape em $6,40 - 1,74 = 4,66\text{keV}$.

um tubo com anodo de Cr, como utilizado no espectrômetro B (Seção 4.1.2). Entretanto, o menor tubo com anodo de Cr disponível no mercado era o da Oxford, utilizado no espectrômetro B, e que apresentou dois inconvenientes: a) não permitia uma miniaturização tão grande quanto desejada, e b) apresentou vida útil significativamente curta em nosso caso. Assim, partiu-se para outra alternativa: usar um tubo de raios X pequeno disponível no mercado²² associado a um alvo secundário, excitado pelo feixe gerado pelo tubo, que gerasse um feixe primordialmente intenso abaixo da borda de absorção K do Fe. Dois candidatos foram previstos para o alvo secundário: Cr e Fe. Em ambos os casos, as linhas características K estariam abaixo da borda de absorção K do Fe, como desejado.

Foi então projetado e construído um conjunto portátil que permitisse tanto o uso convencional do tubo de raios X como fonte direta, como o uso de fluorescência secundária. A Figura 4-11 apresenta as duas geometrias previstas, separadamente. A Figura 4-12 apresenta as duas configurações superpostas (em linha cheia é mostrada a geometria de fluorescência secundária, em linhas tracejadas a geometria de feixe direto). A Figura 4-13 apresenta fotos do equipamento, também nas duas configurações.

Figura 4-11 – As duas configurações do espectrômetro C.

Figura 4-12 -Esquema do espectrômetro C indicando a translação do detector e a rotação do tubo.

²² Os tubos pequenos produzidos pela *Amptek*[®] utilizam anodo de W, Au, Ag ou Rh.

Figura 4-13 - Foto das duas configurações do espectrômetro C.

Para a geometria tradicional (configuração I), o tubo utilizou um colimador de latão fornecido pelo fabricante, com diâmetro de 1mm com um inserto de alumínio (que evita os picos de fluorescência do latão). O detector foi mantido a apenas 3mm das amostras, para minimizar a absorção dos picos de baixa energia pelo argônio da atmosfera. Utilizou-se, adicionalmente, uma barreira de chumbo entre o tubo e o detector, para evitar que o feixe excitador atingisse diretamente o detector.

No caso da configuração II, para se obter um maior fluxo de radiação (uma vez que a eficiência de fluorescência é muito baixa), o tubo foi utilizado sem colimador, o que implica em um ângulo de abertura do feixe de 120° .

Para fluorescência secundária com cromo, foi montado um alvo de cromo com barreiras laterais também de cromo. O conjunto utilizou pedaços de cromo cortados com disco abrasivo, coladas e inseridas em um molde de resina²³. Para a fluorescência secundária com ferro, foi montado um alvo com chapa de aço de 5mm de espessura, com barreiras laterais também de aço. Embora o feixe primário tenha se dirigido apenas ao alvo secundário, seu espalhamento foi muito amplo, o que gerou picos espúrios gerados pelos componentes do suporte do espectrômetro. Para se evitar este efeito, foi montada uma barreira de alumínio em torno da cabeça do detector, que passou assim a receber radiação proveniente apenas da amostra.

²³ O cromo é um metal de elevada dureza e não é disponibilizado comercialmente na forma de chapas ou barras.

A Figura 4-14 apresenta uma foto do espectrômetro na configuração II, em posição vertical, com uma amostra de aço sendo analisada. A foto mostra ainda o sistema de posicionamento da amostra, que pode ser movida no sentido vertical por meio de um parafuso macrométrico e outro micrométrico.

Figura 4-14 - Detalhe do espectrômetro montado em posição vertical, na configuração II.

4.2.4 Recipiente para umedecimento de amostras de solo

Como discutido mais adiante, foram avaliados dois diferentes métodos para adição de padrões internos às amostras de solo. Ambos os métodos envolviam a adição do metal na forma de um composto solubilizado em água. No primeiro método, o solo assim umedecido era submetido a secagem antes da análise.

No Segundo método, a amostra era analisada no estado úmido. Para se garantir a homogeneidade da amostra e a reprodutibilidade da compactação da mesma, foi construído um dispositivo que permitia que a solução aquosa se incorporasse ao solo de modo uniforme ao longo da

altura, e no qual a umidade pudesse ser mantida constante mesmo com evaporação, sem necessidade de se revolver o solo.

O dispositivo consistia de um recipiente cilíndrico com um tubo central perfurado pelo qual se pode colocar uma quantidade controlada da solução aquosa (Figura 4-15 e Figura 4-16).

Figura 4-15 – Recipiente para manter umidade de solo.

Figura 4-16 – Recipiente para manter umidade de solo. Fotos com solo saporlítico.

Ao se utilizar o recipiente, pode ser importante calcular a quantidade de água ou solução aquosa que está misturada ao solo. Esta quantidade é menor do que o total de água ou solução inserida, porque parte deste total

fica no fundo ou dentro do tubo perfurado, sem entrar em contacto com o solo. O volume livre do fundo é de aproximadamente 143 cm^3 e o volume dentro do tubo depende da altura atingida pela solução. A área interna do tubo é de $2,27 \text{ cm}^2$. O tubo se inicia a $1,5 \text{ cm}$ da base do recipiente. Assim, sendo “h” o nível da solução no recipiente, o volume de água que não está misturada ao solo é dado por:

$$V_{\text{sem contato}} = 143 + (h - 1,5) \cdot 2,27 \quad (12)$$

Evidentemente, o volume da água em contacto com o solo será dado por:

$$V_{\text{em contato}} = V_{\text{total}} - V_{\text{sem contato}} \quad (13)$$

O volume total é definido pelo usuário ao adicionar a solução, e pode também ser estimado pelo aumento de peso do recipiente após esta adição.

4.3 VARIÁVEIS DOS ESPECTRÔMETROS DURANTE OS ENSAIOS

Ao longo dos diversos estudos constantes deste trabalho, diferentes variáveis e configurações foram utilizadas, e são mencionadas em cada caso. Na presente seção, apresentamos apenas alguns valores mais frequentes e considerações gerais sobre elas.

4.3.1 Tubo de raios X

As únicas variáveis operacionais sob controle do usuário nos tubos de raios X utilizados são a tensão e a corrente. Para os tubos da *ItalStructures*[®] e da Oxford, elas podiam ser variadas independentemente. Para o tubo da Amptek, o valor máximo das duas variáveis não era fixo e sim interdependente, correspondendo aproximadamente a uma potência máxima constante. Na maioria dos ensaios com cada espectrômetro, procurou-se utilizar uma mesma tensão, para que o perfil do feixe incidente fosse o mesmo.

A corrente, por sua vez, não afeta o perfil, mas apenas a intensidade. Intensidades elevadas são interessantes para que se obtenham maiores contagens para uma dada duração de ensaio, mas a partir de um certo fluxo a qualidade do espectro começa a ser comprometida. Procurou-se utilizar valores constantes em cada série de ensaios, mas frequentemente estes valores variavam entre uma série e outra, pois a taxa de contagens detectada para uma dada corrente depende da geometria do espectrômetro, da composição e espessura da amostra, do uso de colimadores, etc.

4.3.2 Detector de raios X e aquisição de dados

A aquisição de dados do detector era feita com o programa “DppMCA”, da própria Amptek, em computador que se conectava ao adaptador DP5, no caso do detector Si-drift, e diretamente ao detector, no caso do detector *Si-PIN Amptek® 123* (que tem um adaptador DP5 interno)²⁴.

Por meio deste programa, inúmeras configurações do sistema de detecção podem ser definidas pelos usuários. As mais importantes são o número de canais, o ganho, a temperatura de operação e o peaking time.

Na versão anterior do programa DppMCA (utilizada no início do presente trabalho), o tempo de aquisição podia ser predefinido apenas por meio do chamado “tempo real”. Na versão atual, este tempo podia ser também predefinido pelo chamado “tempo vivo”. Nos ensaios, o tempo era definido com base na qualidade desejada dos picos de interesse. Assim, este tempo dependia do teor dos elementos de interesse, por um lado, e do fluxo do feixe incidente, por outro. O fluxo do feixe incidente podia ser elevado no caso de incidência direta (e neste caso, como já mencionado, era limitado pela perda de qualidade do espectro nos fluxos muito elevados). No caso de fluorescência secundária, o fluxo era muito baixo, exigindo tempos longos de aquisição.

²⁴ O detector *Si-PIN* foi utilizado apenas em ensaios comparativos que, por concisão, não são apresentados no presente trabalho.

4.3.3 Geometria

A geometria básica dos espectrômetros A, B e C foi descrita na Seção 0 . Entretanto, os três espectrômetros foram construídos de modo a permitir alguma flexibilidade nestas geometrias. Nos espectrômetros A e B, por exemplo, o ângulo entre o feixe incidente e a superfície a amostra podia ser um pouco modificado pela rotação dos tubos de raios X, o que permitia modificar a distância da amostra ao espectrômetro. Nos três espectrômetros, os detectores podiam se mover longitudinalmente ao longo de seus eixos de detecção, modificando-se assim a distância detector-amostra.

No espectrômetro C, como já mencionado, era também possível efetuar uma mudança radical de geometria, alternando-se entre o feixe direto e o uso de fluorescência secundária.

4.4 AJUSTE DOS ESPECTROS E ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O ajuste dos espectros e a estimativa de composições químicas foram feitos simultaneamente com o uso do programa *PyMCA*, na rotina “ajuste avançado” (atingida com dois cliques: “*fit*” e “*advanced*”), que utiliza o modelo de Parâmetros Fundamentais.

4.4.1 Calibração de energia e determinação das áreas dos picos e dos teores

Os espectros brutos obtidos correspondem a uma sequência de valores de contagens, cada valor correspondendo a um canal. A primeira etapa necessária para utilizar este espectro é uma calibração que associe uma energia a cada canal. Usualmente isto é feito pelo usuário, que deve associar alguns picos do espectro a linhas características de elementos que supõe existir na amostra; o programa faz então um ajuste linear ou quadrático energia versus canal.

Feita a calibração inicial²⁵, o programa pode determinar as áreas dos picos característicos dos elementos sugeridos pelo usuário. Para uma dada família de picos de um dado elemento, o programa faz um ajuste levando em conta os coeficientes fundamentais (v. Seção 3.1.2)²⁶, o perfil do feixe incidente e a interação com a matriz, cuja composição é também proposta pelo usuário. O processo é iterativo, e fornece, além das áreas dos picos, os teores dos elementos encontrados. Estes teores, contudo, não são utilizados iterativamente pelo programa, que mantém fixa, nos cálculos, a composição da matriz sugerida inicialmente pelo usuário²⁷.

É importante assinalar que os teores determinados pelo programa referem-se a uma dada família de picos de um elemento, e não tem qualquer vínculo com os teores do mesmo elemento determinados a partir de outra família de picos. É de se supor que, se todas as variáveis do programa descreverem adequadamente a realidade física do ensaio e da amostra, estes teores coincidam e correspondam à realidade. Assim, cabe ao usuário ficar atento a estas diferenças de teores, e tentar corrigir os valores inadequados inseridos na configuração do programa.

Os arquivos de saída do *PyMCA* trazem, para cada elemento, as seguintes informações sobre os picos e os teores:

- a) Áreas correspondentes a cada pico de cada família;
- b) Sigma (v. Seção 6.3) correspondente a cada área;
- c) Área total, sigma e teor para cada família.

25 Chamamos esta calibração de “inicial” porque o programa irá tomá-la apenas como uma base, mas irá propor, dentro do processo iterativo, uma nova calibração, linear, expressa por um zero e um ganho.

26 O programa *PyMCA* utiliza o modelo de Parâmetros Fundamentais, bem como diversos modelos de formato de picos, de ruído de fundo, de picos de difração, de picos-soma, de picos de escape, etc.

27 Cabe ao usuário, assim, a partir dos teores obtidos, realimentar o programa com uma nova composição da matriz, repetindo o processo até chegar a uma convergência, exceto para estratégia de camada única, implantada em 2016..

Comentários adicionais

Os softwares de ajuste de espectros de fluorescência de raios X criam um espectro teórico a partir de dados fornecidos pelo usuário e procuram ajustá-lo, por meio de um processo iterativo, ao espectro real, variando, entre outras grandezas, as intensidades atribuídas a cada família de linhas de um dado elemento. Com base em parâmetros físicos fundamentais, são estabelecidos vínculos dentro de cada grupo de linhas (por exemplo, no grupo das linhas L1). A critério do usuário, podem ser estabelecidos também vínculos entre grupos de uma mesma família (por exemplo, entre o grupo L1 e o grupo L2 e o grupo L3).

Os programas também levam em conta picos extrínsecos, como os picos-soma e os picos-escape, a partir de fatores definidos pelo usuário. Inúmeros outros fatores podem ser levados em consideração, tanto para definição pelo usuário como liberados para ajuste durante as iterações. Os programas levam em conta também o ruído de fundo, que pode ser simulado por meio de diferentes modelos.

O *PyMCA* pode levar também em consideração o perfil do feixe incidente e as interações de absorção e reforço dentro do objeto sob análise (com base em um modelo de matriz fornecido pelo usuário), bem como a eficiência do detector em função da energia da radiação.

Cabe ao usuário propor os elementos a serem considerados ou, mais precisamente, as linhas características de cada elemento a serem consideradas. Cabe ainda ao usuário escolher um modelo de curva para os picos, um modelo de *background*, etc.

Além do mais, temos de saber a resolução do detector, o perfil energético do tubo, considerações sobre um modelo multielementar e às vezes de multicamadas, o ruído gerado pelo detector, as “caudas” das gaussianas, adoção de amostra, propor os elementos presentes, âncoras, etc.

Se o usuário do software propuser todos os elementos realmente presentes no objeto e propuser adicionalmente alguns elementos inexistentes, o software dever, se bem configurado, indicar a inexistência destes elementos (dentro de uma margem de erro)²⁸. Entretanto, se o usuário tiver deixado de indicar algum elemento realmente presente, o software poder superestimar algum dos elementos propostos ou simplesmente não preencher o pico. Em resumo, a proposição dos elementos é uma tarefa que deve ser feita judiciosamente para cada espectro analisado. O mesmo ocorre com a escolha do modelo de ruído de fundo e de outras variáveis.

Todas estas escolhas envolvem um processo de hipóteses iniciais, verificações e correções, e cada usuário desenvolve aos poucos sua própria metodologia de abordagem. Este caráter um pouco subjetivo do processo leva à existência de divergências entre diferentes ajustes de um mesmo espectro, principalmente com relação a elementos minoritários. Assim, para que se tenha o máximo de reprodutibilidade e confiança, é interessante que se estabeleçam algumas rotinas para a elaboração destes ajustes. Uma possível sequência é a seguinte:

- Localizar ao menos dois picos característicos para calibrar o espectro em energia (os detectores fornecem espectros em canais, e a relação entre canal e energia pode não ser fixa).
- Identificar visualmente picos de elementos importantes e rodar o programa de ajuste incluindo estes elementos, bem como outros cuja presença seja esperada;
- Caso se esteja utilizando a opção de ajuste avançado do *PyMCA*, definir a matriz a partir destes elementos;

²⁸ Isto não significa que seja adequado propor um número excessivo de elementos, que geram tempo muito longo de processamento ou a interrupção do programa por erros de processamento matemático

- Verificar se foram adequados os modelamentos de ajuste do ruído de fundo, do formato dos picos e de outras variáveis gerais, e ajustá-los até se obter um resultado satisfatório;
- Verificar, no ajuste obtido, a presença de picos não identificados, e adicioná-los em uma nova rodada;
- Verificar, visualmente e com apoio nos dados estatísticos, se o ajuste não está identificando picos cuja presença não parece ser razoável, e retirar(talvez provisoriamente)estes elementos em uma nova rodada;
- Verificar se não surgiram novos picos não-identificados, mascarados anteriormente pelo ajuste com elementos inadequados, e adicionar os novos elementos na rodada seguinte;
- Fazer modificações especiais na configuração do programa, como por exemplo liberar ou permitir a otimização da relação entre áreas de picos de uma mesma família;
- Redefinir todos os parâmetros anteriores até um ajuste “perfeito”

Perfil do feixe incidente

Um dos parâmetros importantes para os ajustes do programa *PyMCA* é o perfil do feixe incidente. O próprio programa traz uma biblioteca que gera perfis baseados em modelos teóricos ou fenomenológicos, tomando como base as seguintes informações:

- a) Tipo de tubo (reflexão ou transmissão);
- b) Material do anodo;
- c) Tensão aplicada;
- d) Espessura da janela de berílio.

Ao longo do trabalho, verificamos que pequenas modificações no perfil inserido podem ter um efeito muito forte sobre o ajuste e sobre os teores estimados dos elementos, em especial para os elementos mais leves. Por este motivo, foram feitas determinações experimentais dos perfis de alguns

dos tubos de raios X utilizados, o que é detalhado mais adiante (Seção 4.4.2).

4.4.2 Determinação do perfil do feixe incidente

Estas determinações foram feitas por meio da incidência do feixe sobre o detector, após passar por um pequeno orifício em uma barreira de chumbo, destinada a diminuir sua intensidade. Evidentemente, o espectro detectado não é igual ao espectro real, pois a eficiência de detecção varia com a energia da radiação²⁹. Assim, para cada energia, a intensidade real do feixe é dada por $I_{\text{real}} = I_{\text{medida}} / \text{eficiência}$. Os valores da eficiência em função da energia foram obtidos graficamente a partir da curva apresentada na Figura 4-19. O perfil inserido no *PyMCA* considera separadamente os picos característicos gerados pelo material do anodo. Em nosso perfil, reproduzimos os valores indicados pelo perfil gerado pelo programa para o anodo em questão.

Para o caso de fluorescência secundária, o perfil utilizado no *PyMCA* foi obtido de modo semelhante, utilizando, em lugar do espectro do feixe primário, um espectro gerado pelos alvos secundários de cromo ou de ferro.

A caracterização precisa do feixe incidente em fluorescência de raios-X é de fundamental importância para quantificação química, e será utilizada tanto com o software de ajuste *PyMCA* (Seção 4.4.1) como com os software de simulação de espectros por Monte Carlo (Seção 4.5.1).

Usualmente a caracterização do perfil incidente de raios-X é feita com um detector de *CdTe*, que apresenta como desvantagem, para a técnica de fluorescência, um valor mais elevado de *FWHM* (do inglês *full width at half maximum*, que é um parâmetro de qualidade) que um detector *Si-Drift*, mas que possui boa eficiência em energias entre 10 e 100 keV. Tubos de raios-X mais antigos nem sempre apresentam uma curva de feixe disponível, que é o

²⁹ Este perfil reflete a combinação de dois efeitos: a diminuição da absorção do silício com o aumento da energia, por um lado, e o aumento da absorção pela janela de berílio com a diminuição da energia, por outro.

caso do presente laboratório. Para uso de filtros também pode ser necessária a aferição do feixe incidente. Uma medida direta do detector a 180° do tubo é o caminho mais lógico, porém a sensibilidade do detector pode fazer com que a medida direta simplesmente sature, ou pior, o detector simplesmente queime. Porém colocar uma chapa de chumbo furada no caminho do feixe incidente diminui o problema, conforme indicado na Figura 4-17. O *peaking time* do detector é configurado para o maior valor possível de Dead Time, o ganho em diferentes valores.

Figura 4-17 - Arranjo experimental para medida do perfil do feixe incidente.

Para obtenção do verdadeiro perfil incidente é necessário:

- Calibração da energia do espectro obtido, de canais para keV;
- Correção pela eficiência do detector;
- Correção da absorção do ar pela distância;
- Avaliar se a radiação detectada pertence somente ao feixe incidente.

Após determinar-se o perfil incidente é necessário Separar energias entre discretas e contínuas:

- Para energias discretas deve-se considerar o maior valor do pico subtraído do contínuo;
- Com o software *PyMCA* (quantificação) deve-se atentar que é necessário fazer uma tabela de energia VS intensidade para energias discretas (apontar scatter=1 e flag=1) e energia VS peso para energias contínuas (apontar scatter=0 e flag=1);

- Com o software XMI-MSIM^[42] (simulação Monte Carlo) é necessário separarem-se energias contínuas e discretas em dois arquivos de texto separados.

O *PyMCA* pode gerar perfis incidentes teóricos a partir de dados sobre os tubos utilizados. Verificamos, contudo, uma grande diferença entre estes perfis teóricos e os perfis medidos experimentalmente.

A Figura 4-18 mostra os espectros obtidos para os feixes incidentes gerados em diferentes condições, a diferentes distâncias entre tubo e detector³⁰. Para se calcular o perfil real do feixe incidente, utilizamos um perfil de eficiência do detector em função da energia fornecido pelo fabricante, Figura 4-19 , como mencionado na Seção 4.3.2

Figura 4-18 - Espectros obtidos para os feixes incidentes gerados em diferentes condições, tubo de W.

³⁰ A região de baixa energia do feixe incidente deve, em princípio, ser muito afetada pela distância percorrida, devido à absorção do feixe pelo argônio do ar.

Figura 4-19 – Eficiência em função da energia para detectores Si-PIN da Amptek[®]. Fonte [3].

4.5 OUTROS PROGRAMAS

4.5.1 Simulação de espectros por *Monte Carlo*

O programa XMI-MSIM é um programa escrito em ANSI, C e Fortran 2003, desenvolvido por Tom Schoonjans, lançado em fevereiro de 2014^[42] e simula espectros via *Monte Carlo*, usando vários recursos computacionais recentes, destacando-se:

- a) uso da memória de vídeo juntamente com a memória RAM;
- b) uso do processamento de vídeo (*OpenCL*, uso da GPU);
- c) controle do número de núcleos de processamento utilizados (*multiprocessing*);
- d) processamento em paralelo (*multithreading*), que agiliza sensivelmente a velocidade de cálculo.

O programa permite simular as linhas principais, linhas menos intensas, efeito cascata de absorção e reforço, picos-soma, picos de escape,

geração de ruído, espalhamento incoerente (*Compton*). Para utilizar o programa, o usuário tem de fornecer as seguintes informações:

- Gerais: número de fótons para cada energia discreta e cada energia contínua, e também o número máximo de interações que o fóton pode ter até chegar no detector. Estas informações determinam sensivelmente o tempo computacional utilizado;
- Composição: o usuário tem de fornecer informações sobre o número de camadas, composição e densidade de cada uma delas e também a espessura;
- Geometria: informações sobre de ângulos e distâncias tubo-detector, áreas ativas, colimadores, etc;
- Excitação: perfil incidente do tubo de raios-X. É separado em energias contínuas e discretas. O usuário ainda pode informar a quantidade de fótons nas polaridades horizontal e vertical, divergência do feixe incidente para cada energia e o tipo de distribuição estatística dos fótons;
- Absorvedores: é necessário informar a espessura da pastilha semicondutora do detector e apontar todos os absorvedores de feixe incidente;
- Configurações de detector: informações sobre o material do detector, número de canais, ruído eletrônico, calibração, probabilidade de ionização (fator *Fano*) e tempo vivo³¹.

O programa ainda conta com um suporte para simulações em bateladas, porém não conta com suporte para a montagem da batelada em si, como mencionado. A base do programa é a edição de arquivos com a

³¹ Quando existe uma alta contagem de fótons simultânea, o processamento multicanal do detector não consegue contabilizá-los em tempo real. Então, a aquisição de fótons se interrompe, o que é chamado de tempo morto. O tempo vivo é a diferença entre o tempo total da análise e o tempo morto.

extensão HDF5 (Hierarchical Data Format Version5), que pode armazenar uma grande quantidade de dados numéricos.

4.5.2 Programa *Minitab*®

O programa *Minitab*® é um software com múltiplas ferramentas voltadas para estatísticas. No presente trabalho utiliza-se majoritariamente análise estatística multivariável.

Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (*PCA*, em inglês) foi inventada por Pearson em 1901 e Hotelling em 1933 e visa reduzir o número de variáveis de um processo afim de descrevê-lo melhor, sendo as novas variáveis independentes entre si. As primeiras componentes são sempre as que possuem a maior variação de dados, ou seja, o eixo principal tem a maior variância (e simultaneamente a melhor reta ajustada que minimiza a distância média entre os pontos), o eixo secundário tem a próxima maior variância e o último eixo tem a menor variância. A análise de componentes principais só não pode ser utilizada em processos em que qualquer perda de dado acarrete em perda de informação relevante. Existem 2 tipos de matriz de sistema multivariado:

- Matriz de correlação: utilizada quando faz sentido normalizar os dados;
- Matriz de covariância: utilizada quando não se deseja normalizar os dados, geralmente utilizada quando tudo está representado nas mesmas unidades ou possui mesmas ordens de grandeza.

Quanto aos resultados emitidos pelo *Minitab*®, temos:

- Eigenvalue ou autovalor: representa a contribuição do componente principal;
- Proporção: a proporção de variância explicada por cada autovalor;

- Cumulativo: a proporção acumulada da componente principal atual somada a todas as anteriores.

Quanto aos gráficos gerados automaticamente, temos:

- *Loading plot*: é um gráfico da relação entre variáveis originais e as dimensões do subespaço, automaticamente ele é PC1 vs PC2. É usada para interpretar as relações entre as variáveis;
- *Scree plot*: é uma ajuda visual útil para determinar um número apropriado de componentes principais, pois existe um “cotovelo” que demarca os eixos mais importantes dos menos importantes (a maioria dos componentes principais possuem pouca proporção);
- *Score plot*: é uma projeção dos dados em um subespaço. É usado para interpretar relações entre observações;
- *BiPlot*: sobrepõe o *loading plot* e o *score plot* dos dois componentes selecionados. Vale a pena salientar que cabe ao operador determinar o quanto de informação quer perder. Comumente adota-se apenas proporções igual ou maior que 1,0 mas o operador pode escolher outros parâmetros. Não menos importante, é observar os dados de entrada e eliminar todos os dados que não estejam de acordo (vazios, valores fora de escala, etc).

Análise de Cluster

A análise de *cluster* ou agrupamento é a tarefa de agrupar um conjunto de objetos de tal forma que os objetos de mesmo grupo, os *clusters* que são determinados pelo operador. Muitos são os algoritmos para a formação dos *clusters* e serão explanados apenas os contidos no software *Minitab*®. Muitas são as formas possíveis de agrupamento e elas são divididas em hierárquicas e não-hierárquicas. A técnica hierárquica consiste em agrupar objetos sucessivamente através da distância para formar um grupo. A técnica não hierárquica parte de um número pré-fixado de grupos. No menu

Stat>Multivariate existem 3 opções: *Cluster Observations*, *Cluster Variables* e *Cluster K Means*. O agrupamento de observações serve para classificar observações em grupos quando os grupos são inicialmente desconhecidos. Esse procedimento utiliza um método hierárquico aglomerativo que começa a separar todas as observações de forma hierárquica, ou seja, até que exista apenas um grupo a não ser que o usuário pré-determine o número de grupos ou semelhança. O usuário pode escolher como método de ligação (*Linkage Method*) pode ser escolhido entre:

- Média: considera a distância entre dois objetos como sendo a média das distâncias entre pares de todos os componentes de cada objeto;
- Centroide;
- Completo: baseia-se na maior distância entre quaisquer dois objetos;
- *McQuitty*: baseia-se na equação

$$d_{(KL)J} = (d_{KL} + d_{LJ}) / 2 \quad (14)$$

onde $d_{(KL)j}$ é a distância entre o agrupamento KL e o agrupamento j; d_{KL} e d_{LJ} são as distâncias entre a maior distância dos membros dos agrupamentos K e J dos agrupamentos L e J.

- Mediana: considera a distância entre dois objetos como sendo a mediana das distâncias entre pares de todos os componentes de cada objeto;
- *Single* (padrão): baseia-se na menor distância entre quaisquer dois objetos;
- *Ward*: é o método da mínima variância entre os *clusters*. E quanto à distância ela pode ser:
- Euclidiana (padrão): distância baseada na hipotenusa do teorema de Pitágoras;
- *Manhattan*: é a soma dos comprimentos da projeção da linha que une os pontos com os eixos das coordenadas;
- *Pearson*: distância baseada no coeficiente de covariância de *Pearson*;

- Quadrada Euclidiana: Euclidiana ao quadrado;
- Quadrada *Pearson*: *Pearson* ao quadrado;

O agrupamento de variáveis serve analogamente para classificar variáveis em grupos quando os grupos são inicialmente desconhecidos. Uma razão para separar grupos de variáveis é para diminuir seu número. Esta técnica pode dar novas variáveis mais intuitivas do que utilizando a *PCA* (Análise de Componentes Principais). Esse procedimento utiliza um método hierárquico aglomerativo que começa a separar todas as variáveis de forma hierárquica, ou seja, até que exista apenas um grupo ou que o usuário pré-determine parâmetros. O usuário pode escolher como método de ligação (*Linkage Method*) os mesmos critérios mencionados para o agrupamento de observações. Quanto à medida da distância esta é diferente e o usuário pode escolher apenas entre correlação e correlação absoluta.

Analogamente ao agrupamento de observações o usuário também pode escolher o número de *clusters* ou escolher como critério o nível de similaridade. Não tem a opção de normalizar os dados. O agrupamento “*K-means*” serve para classificar observações, assim como o *clustering of observations*. Esse procedimento utiliza agrupamentos não-hierárquicos de acordo com o algoritmo de *MacQueen*. O agrupamento “*K-means*” funciona bem quando estiver disponível informação suficiente para fazer boas designações iniciais de *cluster*. Logo ele possui uma tela com menos opções e o usuário pode apenas determinar o número de *clusters*, a coluna de partição inicial e normalizar os valores.

5 **RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE AS AMOSTRAS FERROSAS**

5.1 SOLOS

5.1.1 Reprodutibilidade em diferentes faixas granulométricas de solos secos

Cinco amostras do solo laterítico homogeneizado mencionado na Seção 4.1 foram analisadas e seus espectros foram ajustados pelo *PyMCA*.

A Figura 5-1 apresenta um espectro típico de amostra de solo laterítico analisada a seco sem classificação granulométrica. Embora tenha sido possível identificar os principais elementos presentes (Fe, Si e Al),³² observou-se uma grande variação de resultados entre os diferentes ensaios.

Presumindo que as partículas maiores tivessem um papel importante para estas variações, resolvemos comparar as reprodutibilidades obtidas em três diferentes faixas granulométricas. Fizemos novamente cinco ensaios em cada uma destas faixas. Além disso, fizemos também cinco ensaios sem substituir a parcela da amostra, para verificarmos a reprodutibilidade intrínseca do processo.

A reprodutibilidade foi avaliada de duas maneiras:

- Calculando-se os desvios-padrão das áreas dos diferentes picos;
- Comparando-se espectro contra espectro

A Figura 5-2 apresenta um gráfico de comparação de dois espectros dos ensaios de reprodutibilidade intrínseca. No gráfico em escala linear, percebe-se apenas que há uma dispersão maior nas baixas intensidades, como seria de se esperar. Utilizando-se escala logarítmica, fica claro que esta dispersão maior ocorre até cerca de 600 contagens.

Poderíamos, em um primeiro instante, imaginar que a dispersão realmente é grande para picos da ordem de 600 contagens, o que seria um pouco preocupante. Entretanto, deve-se atentar para o fato de que a curva do

³² Evidentemente, não estamos considerando os elementos não detectáveis e que certamente são importantes, como é o caso do oxigênio.

continuum pode alcançar valores da ordem de 600 contagens, e assim distorcer estes resultados. Por este motivo, fizemos o mesmo tipo de comparação, mas desta vez descontando o valor do continuum (determinado pelo ajuste do *PyMCA*).

Figura 5-1 – Espectro típico de amostra de solo seca

A Figura 5-3 mostra os resultados. Agora, fica claro que a grande dispersão ocorre apenas para regiões com menos de 100 contagens. Ou seja, a dispersão intrínseca é claramente associada ao ruído de contagens, e não às áreas dos picos significativos.

Os resultados dos ensaios com reposição da amostra apresentaram dispersões muito maiores. A Figura 5-4 ilustra este fato. A dispersão referente ao ruído de contagens é semelhante ao observado nos ensaios de reprodutibilidade intrínseca, mas a dispersão para os picos maiores é muito maior do que no caso intrínseco. No caso intrínseco, as dispersões não ultrapassavam 5%, e tinham em médias valores da ordem de 1 a 2%. Com a reposição das amostras, esta dispersão chega a valores em torno de 60 a 80%, com uma média em torno de 40%.

Figura 5-2 - Gráficos para representatividade intrínseca, sem troca de amostra.

Figura 5-3 - Gráficos para representatividade intrínseca, sem troca de amostra, desconsiderando o *continuum*.

Na Figura 5-5, fica claro que, como esperado, esta dispersão é maior para a faixa granulométrica de partículas grandes. Observa-se também que a dispersão relativa média aumenta se considerarmos todos os picos, e diminui gradualmente quando passamos a desconsiderar os picos menores. Isto era esperado, pois picos menores apresentam usualmente uma dispersão relativa maior. Quando ultrapassamos os picos com 1000 contagens, contudo, este efeito se inverte.

Figura 5-4 - Gráficos para representatividade, desconsiderando o *continuum*, com troca de amostra.

A Figura 5-6 apresenta as dispersões para cada elemento. A Figura 5-7 apresenta as áreas médias para cada elemento.

Figura 5-5 – Dispersão em função da granulometria e da faixa de intensidade dos picos (as faixas são descritas na figura inferior).

Figura 5-6 – Efeito da granulometria sobre cada elemento.

Figura 5-7 – Intensidade dos diversos picos em função da faixa granulométrica.

5.1.2 Estimativa de teores relativos

No presente item, vamos tomar como base um conjunto de ensaios de uma amostra de solo, nas condições descritas no Quadro 5-1.

. Não foram realizados ensaios preliminares para calibração do fluxo de fótons, uma vez que pretendíamos trabalhar com teores relativos e, para isso, aquela calibração era desnecessária.

Um exemplo de espectro obtido com amostra úmida é apresentado na Figura 5-8.

Figura 5-8 – Exemplo típico de espectro de solo saprolítico analisado em estado úmido

Os resultados dos ajustes destes ensaios são apresentados na Tabela 5-1. Os valores referentes ao fósforo e ao enxofre foram mantidos apenas com caráter ilustrativo (uma vez que estes elementos estão presentes na amostra, conforme indicado na Tabela 4-1), mas deveriam ter sido descartados, uma vez que as áreas de seus picos e as relações sigma/área estão extremamente fora de nossas faixas de aceitação. Eles estão indicados entre parêntesis e foram eliminados da última coluna.

Pode-se se observar que os teores normalizados referentes ao alumínio e ao silício também estão indicados entre parêntesis e também foram eliminados da última coluna. Estes teores serão desconsiderados porque, embora correspondam a picos que atendem indiscutivelmente a nossos critérios de área e sigma/área, seus valores estão claramente subestimados, muito próximos aos teores normalizados obtidos para o ferro (todos em torno de 30%), o que não é razoável para qualquer solo que não corresponda a um depósito mineral de ferro³³. Este grande desvio pode ser atribuído em grande parte à adoção de um perfil de feixe incidente superestimado na faixa de excitação destes elementos.³⁴

Quadro 5-1 - Dados de ensaios com solo saprolítico

Estado das amostras: úmido
 Suporte para a amostra: recipiente descrito na Seção 4.2.4
 Número de ensaios: 3
 Substituição de amostra entre diferentes ensaios: não
 Tubo, detector, arranjo: *Amptek*[®] Rh, *Amptek*[®] Si-drift, feixe direto
 Espectrômetro: C
 Tensão, corrente e tempo: 15kV / 5 μ A / 600s
 Matriz adotada no ajuste *PyMCA*: processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados (como, por exemplo, H, O ou Mg)
 Fluxo de fótons adotado no ajuste *PyMCA*: indiferente

Resultados como os da última coluna da Tabela 5-1, que ignora os teores estimados de alumínio, silício, fósforo e enxofre, bem como os teores de elementos não-detectados, como oxigênio, hidrogênio, carbono e magnésio, já poderiam ser utilizados em uma comparação de teores de metais pesados em um dado solo.

³³ Estamos raciocinando como se não dispuséssemos da análise certificada deste solo, apresentada na Tabela 4-1. Mas é interessante adiantar que, com base naquela Tabela, deveríamos esperar que a soma dos teores de alumínio e silício correspondesse a cerca de quatro vezes a do ferro, e não apenas ao dobro.

³⁴ Por “engenharia reversa”, poderíamos tentar modificar o perfil incidente inserido no programa, de modo a se obterem valores razoáveis para estes elementos leves. Os resultados destas tentativas, contudo, mostram-se pouco reprodutíveis na maioria dos casos.

Evidentemente, estes teores normalizados só devem ser utilizados para comparações relativas, pois são valores extremamente superestimados em relação aos teores reais, por três principais motivos: a) os teores de alumínio e silício estão sendo ignorados, b) o oxigênio está sendo ignorado, e c) eventual material orgânico está sendo ignorado.

Tabela 5-1 - Resultados referentes ao solo saprolítico.

	área (contagens)	sigma	sigma/área	teor normalizado (%)	teor normalizado sem Al, Si, P e S (%)
Al	224	59	0.26	(31.91)	-
Si	587	71	0.12	(30.29)	-
P	(4)	(29)	(6.41)	(0.11)	-
S	(24)	(39)	(1.64)	(0.26)	-
K	411	66	0.16	0.69	1.83
Ca	319	63	0.20	0.30	0.80
Ti	15904	130	0.01	5.92	15.81
V	648	72	0.11	0.16	0.42
Cr	655	72	0.11	0.10	0.27
Fe	423903	239	0.00	30.00	80.12
Zr	29470	146	0.00	0.28	0.75
	472149			100.00	100.00

5.1.3 Estimativa de teores absolutos

Como já mencionado, as composições apresentadas na seção anterior (Seção 0) devem ser utilizados apenas para comparações, uma vez que estão extremamente afastados dos valores absolutos. Por este motivo, adotou-se a prática de determinar um fator de correção para estes teores, com base em ensaios de amostras às quais foram adicionadas pequenas quantidades conhecidas de algum dos elementos detectados na amostra original.

A escolha do metal a ser adicionado baseou-se no seguinte critério: seu teor na amostra original deveria ser grande o suficiente para que a área de seus picos fosse determinada com baixa incerteza, e pequena o suficiente para que o efeito de pequenas adições ficasse bem nítido (não desejávamos fazer grandes adições para que o efeito absorção/reforço não se alterasse significativamente). Além disso, é claro, precisaríamos dispor facilmente de

um composto solúvel deste elemento, para podermos fazer a adição por meio de uma solução aquosa, de maneira homogênea.

Para o caso dos solos, com base nos resultados da Tabela 5-1, o elemento escolhido em ensaios preliminares foi o cobre. Para os resultados definitivos, aqui apresentados, escolheu-sei o cromo. Foram preparadas três soluções aquosas de CrO_3 anidro, contendo, respectivamente, 0,09%Cr, 0,18%Cr e 0,27%Cr, em massa. O solo saprolítico seco foi colocado no recipiente descrito na Seção 4.2.4, e cada solução foi inserida de forma a se terem os acréscimos desejados, como descrito na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 – Acréscimo de padrões internos de cromo à amostra de solo saprolítico.

Solução	Massa de solo seco (g)	Altura da solução no recipiente (cm)	Volume de solução sem contato com solo (ml)	Massa de solução em contato com solo (g)	Massa de Cr em contato com solo (mg)	Adição de Cr em relação à massa de solo (ppm)
A	380	7,5	156,2	173,8	156	412
B	380	7,1	155,3	174,7	315	827
C	380	7,8	156,8	173,2	468	1229

Os ensaios de EDXRF foram realizados nas condições descritas no Quadro 5-2. Os resultados dos ajustes obtidos pelo PyMCA são apresentados na Tabela 4-3. Observa-se que as áreas dos picos K de cromo cresceram continuamente de 655 contagens até 3225 contagens com a adição de até 1229 ppm de cromo, enquanto que os picos dos demais elementos se mantiveram aproximadamente constantes.

Este comportamento é apresentado na Figura 5-10. Observa-se uma relação praticamente linear entre a área relativa dos picos e a adição, com $R^2 = 0,980$.

Quadro 5-2 - Dados de ensaios com adição de padrão interno de cromo ao solo saprolítico.

Estado das amostras: úmido
 Suporte para a amostra: recipiente descrito na Seção 4.2.4
 Número de soluções: 3
 Número de ensaios: 3 por solução
 Substituição de amostra entre diferentes ensaios com cada solução: não
 Tubo, detector, arranjo: *Amptek*[®] Rh, *Amptek*[®] Si-drift, feixe direto
 Espectrômetro: C
 Tensão, corrente e tempo: 15kV / 5μA / 600s
 Matriz adotada no ajuste *PyMCA*: iterativo com base nos resultados, sem acréscimo para elementos não-detectados
 Fluxo de fótons adotado no ajuste *PyMCA*: indiferente

Tabela 5-3 - Resultados referentes à adição de padrões internos de cromo ao solo saprolítico.

	água área média (contagens)	solução A área média (contagens)	solução B área média (contagens)	solução C área média (contagens)
Al	224	260	202	214
Si	587	608	631	540
P	4	8	4	12
S	24	15	35	20
K	411	413	399	389
Ca	319	322	331	332
Ti	15904	16220	16878	16813
V	648	650	652	639
Cr	655	1272	2055	3225
Fe	423903	443902	427800	439854
Zr	29470	28010	28062	29314
área total	472149	491680	477049	491353
área Cr/total	0.001386	0.002588	0.004308	0.006564

Se considerarmos que o teor total de Cr em cada amostra corresponde ao teor original de cromo no solo somado à adição, podemos estimar o teor original de cromo no solo a partir da relação linear obtida:

$$\text{área relativa} = 4,203 \cdot 10^{-6} (\text{Teor}_{\text{Total}} - \text{Teor}_{\text{Original}}) + 1,119 \cdot 10^{-3} \quad (15)$$

Se o teor total de Cr fosse zero, a área relativa dos picos de Cr deveria ser também zero. Assim:

$$0 = 4,203 \cdot 10^{-6} (0 - \text{Teor}_{\text{Original}}) + 1,119 \cdot 10^{-3} \quad (16)$$

Assim:

$$\text{teor original} = 1,119 \cdot 10^{-3} / 4,203 \cdot 10^{-6} = 266 \text{ ppm} \quad (17)$$

Figura 5-9 - Área relativa dos picos de Cr em função da adição de Cr.

Evidentemente, para um valor tão pequeno, não tem sentido expressar o teor com três algarismos significativos. Assim, já poderíamos expressar este valor como 0,03%, por exemplo. Entretanto, para deixar mais explícitos os cálculos feitos a seguir, manteremos ao menos dois algarismos significativos até o final, e só então arredondaremos adequadamente o valor.

Agora, com este valor, podemos estimar os teores dos demais elementos cujos teores relativos foram considerados válidos (última coluna da Tabela 5-1). O teor relativo do cromo era 0,270%, e o teor real estimado é 0,027%. Isto corresponde a um fator igual a $0,027/0,270=0,10$. Se considerarmos este fator como válido para os demais elementos, obteremos uma estimativa dos teores absolutos. Esta estimativa é apresentada na Tabela 5-4 e comparada com os teores absolutos certificados (originalmente apresentados na Tabela 4-1). Para o cálculo dos teores na forma de óxidos, adotamos a mesma hipótese de valências adotada na Tabela 4-1.

Observa-se que os desvios em relação aos valores certificados são razoavelmente pequenos, não ultrapassando 10% em módulo (os desvios foram calculados utilizando-se mais casas decimais do que as apresentadas na Tabela³⁵). Fica claro também que estamos obtendo valores referentes a apenas cerca de 14% do total da amostra (considerando-se os óxidos). Na Tabela 4-1, observamos que a parcela restante consiste essencialmente de alumina (37,8%), sílica (32,8%) e material orgânico (perda ao fogo = 14,2%).

Tabela 5-4- Teores absolutos obtidos para o solo.

	teor relativo obtido (%)	teor absoluto obtido (%)	teor absoluto certificado (%)		teor absoluto obtido (%)	teor absoluto certificado (%)	desvio relativo*
K	1.83	0.18	0.17	K ₂ O	0.22	0.21	3.5%
Ca	0.80	0.08	0.07	CaO	0.11	0.10	10.0%
Ti	15.81	1.56	1.44	TiO ₂	2.60	2.40	8.3%
V	0.42	0.04	0.04	V ₂ O ₅	0.07	0.08	-7.1%
Cr	0.27	0.03	0.03	Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	-2.8%
Fe	80.12	8.01	8.32	Fe ₂ O ₃	11.29	11.90	-5.1%
Zr	0.75	0.08	0.07	ZrO ₂	0.10	0.10	0.3%
total	100.00	9.86	10.15		14.43	14.83	-2.9%

* Os desvios foram calculados a partir de dados com maior número de casas decimais

Alguns dados dos ensaios preliminares com adição de cobre

A Figura 5-10, baseada em dados das experiências preliminares de adições de cobre a amostras de solo, mostra a reprodutibilidade do método. Nestes ensaios, foram feitas adições de 0, 200, 400, 600 e 800ppm de cobre a um solo laterítico.

³⁵ Na Tabela 5-4, os teores com apenas duas casas decimais. Os desvios entre o teor obtido e o certificado, contudo, foram calculados com base nos valores calculados originais. Mantivemos estes valores, que resultam iguais para os elementos e os óxidos, porque o cálculo dos desvios a partir dos valores com duas casas decimais apresenta grandes distorções devidas aos arredondamentos.

Figura 5-10 - Análise quantitativa de um solo sob duas perspectivas: análise quantitativa média de uma curva de calibração (eixo y) e a análise quantitativa média do solo corrigindo o teor dos elementos de acordo com o teor encontrado em cobre (eixo x). Cada eixo é o compilado de cinco espectros

5.2 LAMAS DE REJEITO MÍNERO-METALÚRGICO

5.2.1 Efeito da sedimentação em amostras de lama

Embora as amostras de lama estudadas apresentassem uma clara tendência a sedimentação, tornando mais densas no fundo do recipiente, não se observaram variações significativas nos espectros obtidos com diferentes tempos após uma homogeneização por agitação da lama. Acreditamos que o fato de este efeito ser pequeno se deva à grande permeabilidade da água aos raios X. Assim, mesmo que o material em suspensão aumente a concentração no fundo do recipiente, o feixe incidente irá atingir uma massa similar dos óxidos e outros compostos presentes. Este efeito deve ser afetado pela profundidade total da amostra. Assim, utilizou-se sempre um recipiente com profundidade de 2cm, e uma amostra com altura de 1,5cm. A amostra era agitada logo antes do início do ensaio.

5.2.2 Estimativa de teores relativos

Tomaremos como base um conjunto de ensaios de uma amostra de lama de rejeito, nas condições descritas no Quadro 5-3. Tal como no caso dos solos, não foram realizados ensaios preliminares para calibração do fluxo de fótons.

Quadro 5-3 - Dados de ensaios com lama de rejeito.

Estado das amostras: úmido
Suporte para a amostra: profundidade de 2cm
Nível da amostra: 1,5cm
Número de ensaios: 3
Substituição de amostra entre diferentes ensaios: não
Tubo, detector, arranjo: <i>Amptek</i> [®] Rh, <i>Amptek</i> [®] Si-drift, feixe direto
Espectrômetro: C
Tensão, corrente e tempo: 15kV / 5 μ A / 600s
Matriz adotada no ajuste <i>PyMCA</i> : processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados (como, por exemplo, H, O ou Mg)
Fluxo de fótons adotado no ajuste <i>PyMCA</i> : indiferente

Os resultados dos ajustes destes ensaios são apresentados na Tabela 5-5. O teor normalizado referente ao silício foi incluído apenas como ilustração, pois a área média de seus picos é muito inferior ao nosso limite de aceitação.

Tal como no caso dos solos, os resultados da última coluna da Tabela 5-5 já poderiam ser utilizados em uma comparação de teores relativos de metais pesados em uma dada lama, com os mesmos cuidados mencionados no caso do solo.

Tabela 5-5 - Resultados referentes à lama de rejeito.

	área média (contagens)	sigma médio	sigma/área	teor normalizado (%)	teor normalizado sem Si (%)
Si	(104)	(51)	(0.49)	(4.35)	
S	396	66	0.17	3.45	3.67
Ca	482	68	0.14	0.36	0.39
Ti	484	68	0.14	0.15	0.15
Mn	93916	181	0.00	5.36	5.70
Fe	10976189	436	0.00	84.73	90.09
soma	11071571			100.00	100.00

5.2.3 Estimativa de teores absolutos

Para a lama de rejeito, a escolha do metal a ser adicionado como padrão interno seguiu os mesmos critérios listados para o solo. Com base nos resultados da Tabela 5-5, a escolha poderia recair no titânio ou no cálcio. Optamos pelo cálcio, em vista da maior disponibilidade de compostos deste elemento. No caso, utilizamos, CaCO_3 PA. As condições experimentais são apresentadas no Quadro 5-4.

Quadro 5-4 - Dados de ensaios com lama de rejeito com adição de CaCO_3 .

Estado das amostras: úmido
 Suporte para a amostra: profundidade de 2cm
 Nível da amostra: 1,5cm
 Número de soluções: 3
 Número de ensaios por solução: 3
 Substituição de amostra entre diferentes ensaios: não
 Tubo, detector, arranjo: *Amptek*[®] Rh, *Amptek*[®] Si-drift, feixe direto
 Espectrômetro: C
 Tensão, corrente e tempo: 15kV / 5 μA / 600s
 Matriz adotada no ajuste *PyMCA*: processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados (como, por exemplo, H, O ou Mg)
 Fluxo de fótons adotado no ajuste *PyMCA*: indiferente

Diferentemente do caso do cromo no solo, o CaCO_3 , na forma de um pó fino, foi adicionado diretamente à lama. Os resultados são apresentados na Tabela 5-6 e na Figura 5-11. Como vemos, o ajuste linear foi obtido com

$R^2=0,96$. Podemos calcular o teor original de cálcio do mesmo modo utilizado para o cromo no caso dos solo, com base na equação obtida com o ajuste linear da Figura 5-11. Assim:

$$\text{teor original} = 4,186 \cdot 10^{-5} / 2,126 \cdot 10^{-8} = 1825 \text{ ppm} \equiv 0,18\% \quad (18)$$

Tabela 5-6 - Resultados referentes à adição de padrões internos de cálcio ao solo saprolítico

	água	solução A	solução B	solução C
	área média (contagens)	área média (contagens)	área média (contagens)	área média (contagens)
S	415	542	412	388
Ca	506	665	986	1183
Ti	508	-49	692	497
Mn	120752	118302	147925	116669
Fe	11506592	11539985	10624318	11372769
área total	11628772	11659445	10774332	11491507
área Ca/total	0.0000435	0.0000570	0.0000915	0.0001030

Figura 5-11 - Área relativa dos picos de Ca em função da adição de Ca

Tabela 5-7- Teores absolutos obtidos para a lama de rejeitos

	teor relativo obtido	teor absoluto obtido	teor absoluto certificado		teor absoluto obtido	teor absoluto certificado	desvio relativo*
S	3.62%	1.67%	2.17%	SO ₃	4.17%	5.43%	-23.0%
Ca	0.38%	0.18%	0.20%	CaO	0.25%	0.28%	-11.7%
Ti	0.15%	0.07%	0.08%	TiO ₂	0.12%	0.14%	-11.9%
Mn	6.91%	3.19%	3.50%	MnO	4.12%	4.52%	-8.9%
Fe	88.94%	41.05%	43.99%	Fe ₂ O ₃	58.69%	62.90%	-6.7%
total	100.00%	46.15%	49.94%		67.34%	73.27%	-7.6%

* Os desvios foram calculados a partir de dados com maior número de casas decimais

Observa-se que todos os desvios são negativos. Isto sugere que a correção baseada na adição de cálcio pode ter sido um pouco subestimada.

5.3 LIGAS FERROSAS

5.3.1 Verificação da sensibilidade na determinação de *Ti*, *V*, *Cr* e *Mn*

Como já mencionado, a determinação dos teores de *Ti* e *V* em ferros gusa, ferros fundidos e aços proveniente do sítio histórico de Ipanema constitui um fator importante para a compreensão das relações entre as características do minério, o processamento e as características dos produtos finais. A determinação por *EDXRF* portátil destes dois metais, que apresentam usualmente teores baixos, é afetada pela presença do pico de escape de *Fe-K*, que apresenta intensidade por vezes superior às dos picos K daqueles elementos e se superpõe parcialmente com eles. A configuração de fluorescência secundária no Espectrômetro C, utilizando alvo de *Fe* (Seção 4.2.3), foi prevista especialmente para evitar picos muito intensos de *Fe* e ao mesmo tempo gerar picos razoavelmente intensos dos elementos cuja borda de absorção está abaixo da energia dos picos característicos K do *Fe*, como é o caso de *V* e *Ti*.

Assim, para avaliar o efeito da adoção da fluorescência secundária, fizemos a comparação da sensibilidade à presença de *Ti*, *V* e *Cr* (este último menos importante para os estudos arqueológicos em questão, mas

interessante do ponto de vista conceitual) com as duas configurações: a tradicional, com feixe direto, e a nova, com fluorescência secundária.

Verificação da sensibilidade com geometria tradicional

O Quadro 5-5 apresenta as condições experimentais dos ensaios das amostras NBS com feixe direto. Com a geometria tradicional (configuração I), foram feitos espectros de quatro padrões NBS com tensão de 15kV e corrente de 5 μ A. Verificou-se que a região entre 4 e 6keV tinha muitos picos sobrepostos, sem clara definição de qualquer um deles. Foram tentadas diversas configurações do software de ajuste, mas os picos de escape não ficaram bem ajustados. Ainda assim, foi possível ajustar, nesta região, os picos *Ti-K*, *V-K*, *Cr-K*, e picos de escape de *Fe-K*.

Quadro 5-5 - Dados operacionais de análise de aços NBS com feixe direto

Estado das amostras: superfície plana Suporte para a amostra: suporte com regulagem micrométrica da altura Número de ensaios: 1 por amostra Tubo, detector, arranjo: <i>Amptek</i> [®] Rh, <i>Amptek</i> [®] Si-drift, feixe direto Espectrômetro: C Tensão, corrente e tempo: 15V / 5 μ A / 500s Matriz adotada no ajuste <i>PyMCA</i> : processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados (como, por exemplo, C) Fluxo de fótons adotado no ajuste <i>PyMCA</i> : indiferente
--

A Figura 5-12 apresenta um exemplo típico de espectro da amostra NBS1262 com feixe direto. Observa-se que os picos característicos na região entre 4,5 e 6 keV apresentam-se superpostos aos picos de escape K-L3 e K-M3. A

Figura 5-13 mostra a área dos picos de Fe-K da Tabela 5-8 em função do teor nominal de Fe (Tabela 4-4). A correlação crescente esperada não é observada, o que sugere que o fluxo de fótons não se manteve constante nos quatro ensaios (embora as posições das superfícies das amostras tenham sido cuidadosamente ajustadas, e os valores de tensão e corrente do tubo

tenham sido fixados digitalmente). Por este motivo, as comparações feitas a seguir não se baseiam nas áreas absolutas dos picos dos diversos elementos, mas sim na relação entre as áreas destes picos e as áreas dos picos de Fe. Do mesmo modo, estas áreas não são comparados aos teores absolutos, mas sim aos teores relativos (também em relação ao Fe, evidentemente).

Figura 5-12 – Exemplo típico de espectro de amostra de aço NBS com feixe direto..

Figura 5-13 - Correlação entre área dos picos e teor nominal de *Fe* com feixe direto.

Na Tabela 5-8 apresentamos as áreas e os valores de sigma para os picos destes elementos.

Tabela 5-8 – Valores de área e de sigma de amostras-padrão NBS com feixe direto.

	NBS-1261A			NBS-1262A			NBS-1263A			NBS-1264A		
	área (contagens)	sigma (contagens)	sigma/área (%)	área (contagens)	sigma (contagens)	sigma/área (%)	área (contagens)	sigma (contagens)	sigma/área (%)	área (contagens)	sigma (contagens)	sigma/área (%)
Ti	464	9	1.9	565	10	1.8	529	10	1.9	586	11	1.9
V	470	10	2.1	410	10	2.4	701	12	1.7	493	11	2.2
Cr	8571	142	1.7	2510	51	2.0	17350	171	1.0	554	30	5.4
Mn	268	15	5.6	421	11	2.6	549	9	1.6	118	6	5.1
Fe	69682	99	0.1	68774	96	0.1	69472	98	0.1	69085	100	0.1
Co	26	1	3.8	253	10	4.0	32	1	3.1	108	4	3.7
Ni	1775	30	1.7	482	16	3.3	234	12	5.1	103	11	10.7
Cu	38	3	7.9	482	16	3.3	77	5	6.5	211	11	5.2
Nb	101	26	25.7	1164	105	9.0	204	52	25.5	585	54	9.2
Mo	666	26	3.9	213	8	3.8	81	3	3.7	1569	54	3.4
Sn	11	5	45.5	28	9	32.1	103	16	15.5	12	9	90.0
W	18	10	55.6	154	7	4.6	29	1	3.5	90	4	4.4

Da Figura 5-14 até a Figura 5-24 apresentam-se as correlações lineares entre as áreas relativas dos picos K de Ti até W, e seus teores nominais relativos nas amostras.

Para Ti e V, que tem teores baixos nas amostras e cujos picos sofrem superposição parcial com os picos de escape de Fe-K, a correlação entre área e teor é pobre ($R^2=0,64$ e $0,93$, respectivamente) e, além disso, as retas obtidas passam muito longe da origem, ao contrário do que deveríamos esperar. Para os elementos cujos picos não sofrem superposição, os resultados são extremamente melhores. Estes efeitos são resumidos na Tabela 5-9 e na Figura 5-25.

Figura 5-14 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ti com geometria tradicional.

Figura 5-15 - Correlação entre área relativa e teor relativo de V com geometria tradicional.

Figura 5-16 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cr com geometria tradicional.

Figura 5-17 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mn com geometria tradicional.

Figura 5-18 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Co com geometria tradicional.

Figura 5-19 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cu com geometria tradicional.

Figura 5-20 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Nb com geometria tradicional.

Figura 5-21 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ni com geometria tradicional.

Figura 5-22 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mo com geometria tradicional.

Figura 5-23 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Sn com geometria tradicional.

Figura 5-24 - Correlação entre área relativa e teor relativo de W com geometria tradicional.

Tabela 5-9 - Correlação entre área relativa e teor nominal relativo.

	Z	correlação linear	R ²
Ti	22	y = 0.6402x + 0.0071	0.6381
V	23	y = 1.2167x + 0.006	0.9296
Cr	24	y = 18.722x - 0.0121	0.9948
Mn	25	y = 197.26x - 0.0973	0.9937
Co	27	y = 80.006x + 0.0109	0.9929
Ni	28	y = 76.78x + 0.0483	0.9996
Cu	29	y = 72.035x + 0.0125	0.9966
Nb	41	y = 17.983x - 0.0036	0.9999
Mo	42	y = 21.357x - 5E-05	0.998
Sn	50	y = 74.477x - 0.0097	0.9803
W	74	y = 82.87x + 0.0069	0.9846

Verificação da sensibilidade com fluorescência secundária de ferro

As variáveis operacionais dos ensaios com fluorescência secundária são apresentados no Quadro 5-6. Um espectro típico para a amostra NBS-1262 é apresentado na Figura 5-26.

Com fluorescência secundária de ferro, observou-se um substancial aumento dos picos de *Ti*, *V* e *Cr* em relação aos picos de *Fe*, e, portanto, em relação aos picos de escape do *Fe*.

Na Tabela 5-10 apresentamos as áreas e os valores de sigma para os picos destes elementos.

Figura 5-25 - R^2 em função do número atômico para a correlação entre área relativa e teor nominal relativo.

Quadro 5-6 - Dados operacionais de análise de aços NBS com fluorescência secundária.

Estado das amostras: superfície plana
 Suporte para a amostra: suporte com regulagem micrométrica da altura
 Número de ensaios: 1 por amostra
 Tubo, detector, arranjo: *Amptek*® Rh, *Amptek*® Si-drift, fluorescência secundária com alvo de Fe
 Espectrômetro: C
 Tensão, corrente e tempo vivo: 20 kV / 200 μ A / 1000s
 Matriz adotada no ajuste *PyMCA*: processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados (como, por exemplo, C) / feixe incidente baseado no espectro obtido com amostra de ferro puro
 Fluxo de fótons adotado no ajuste *PyMCA*: indiferente

Figura 5-26 – Espectro típico de amostra NBS-1262 com fluorescência secundária de ferro

Tabela 5-10 – Valores de área e de sigma de amostras-padrão NBS com fluorescência secundária de ferro.

	NBS-1261			NBS-1262			NBS-1263			NBS-1264		
	área	sigma	sigma/área	área	sigma	sigma/área	área	sigma	sigma/área	área	sigma	sigma/área
K-K	110	13	0.12	81	13	0.15	71	13	0.18	61	11	0.19
Ca-K	287	23	0.08	346	24	0.07	302	28	0.09	224	19	0.09
Ti-K	333	24	0.07	1389	41	0.03	677	34	0.05	3640	64	0.02
V-K	135	25	0.18	902	39	0.04	7588	96	0.01	2516	60	0.02
Cr-K	27207	169	0.01	11712	114	0.01	53974	240	0.00	2566	60	0.02
Mn-K	5041	97	0.02	7266	101	0.01	11502	139	0.01	1823	55	0.03
Fe-K	77566	271	0.00	77991	272	0.00	74986	268	0.00	81919	281	0.00

As Figuras 5-27 a 5-30 apresentam as correlações lineares entre as áreas relativas dos picos *K* de *Ti*, *V*, *Cr* e *Mn*, respectivamente, e seus teores nominais relativos nas amostras, novamente adotando-se como referência os picos de Fe e os teores nominais de Fe. Desta vez, as correlações obtidas foram excelentes, com valores de R^2 acima de 0,997 para os três elementos,

e retas passando muito próximo à origem. Estes valores são resumidos na Tabela 5-11 e na Figura 5-31.

Figura 5-27 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Ti com fluorescência secundária de ferro.

Figura 5-28 - Correlação entre área relativa e teor relativo de V com fluorescência secundária de ferro.

Figura 5-29 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Cr com fluorescência secundária de ferro.

Figura 5-30 - Correlação entre área relativa e teor relativo de Mn com fluorescência secundária de ferro.

Tabela 5-11 - Correlação entre área relativa e teor nominal relativo para feixe indireto

	Z	correlação linear	R ²
Ti	22	$y = 17.746x + 0.0006$	0.9970
V	23	$y = 31.349x - 0.0017$	1.0000
Cr	24	$y = 52.082x - 0.0107$	0.9986
Mn	25	$y = 0.47341x + 0.00057$	0.9928

Figura 5-31 - R^2 em função do número atômico para a correlação entre área relativa e teor nominal relativo para feixe indireto

É importante ressaltar que, devido aos efeitos de absorção e de fluorescência secundária, os coeficientes de correlação obtidos podem não ser válidos para amostras com composições muito diferentes daquelas aqui utilizadas³⁶. Assim, o importante nos resultados aqui apresentados não são os valores das correlações em si, mas sim a qualidade da correlação, que indica a obtenção de uma elevada sensibilidade, e a eliminação de efeitos espúrios.

5.3.2 Determinação de teores relativos

Os ajustes referentes aos ensaios com feixe direto permitem, em princípio, que se obtenha a composição completa de cada amostra. Embora a composição da matriz utilizada no programa exija algumas hipóteses sobre elementos não-detectados, como carbono e oxigênio, sabemos que nos aços estes teores usualmente são baixos e tem pouca influência sobre o efeito matriz.

³⁶ Neste caso, para obtermos os teores dos elementos identificados, deveremos tratar os resultados com softwares baseados nos modelos de Parâmetros Fundamentais, como o AXIL ou PyMCA.

Ainda assim, claramente nossos resultados não permitem que se obtenham diretamente teores absolutos, pois não conseguimos obter valores confiáveis e constantes para o fluxo de fótons, como ficou evidente na

Figura 5-13, discutida na Seção 5.3.1.

Entretanto, é razoável supor que possamos obter bons valores relativos a partir da rotina de Parâmetros Fundamentais, tomando como base, por exemplo, o teor de *Fe*, ou então utilizando composições com totais normalizados a 100%.

A Tabela 5-12 apresenta os teores relativos estimados pelo ajuste de Parâmetros Fundamentais do *PyMCA*, normalizados a 100%. A Tabela apresenta também os teores nominais, normalizados a partir dos dados da Tabela 4-4.

Tabela 5-12-Teores relativos calculados e teores nominais para padrões NBS com feixe direto

	teores calculados pelo <i>PyMCA</i> , normalizados, % em massa				teores nominais normalizados, % em massa			
	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264
Ti	0.053	0.064	0.060	0.071	0.020	0.086	0.051	0.243
V	0.045	0.039	0.067	0.051	0.011	0.040	0.316	0.101
Cr	0.675	0.196	1.361	0.047	0.695	0.304	1.333	0.061
Mn	0.700	1.120	1.443	0.317	0.675	1.063	1.527	0.253
Fe	96.096	96.589	96.477	98.259	96.270	96.486	96.078	98.035
Co	0.034	0.330	0.042	0.142	0.032	0.304	0.049	0.152
Ni	2.100	0.581	0.279	0.125	2.014	0.607	0.326	0.142
Cu	0.040	0.519	0.082	0.230	0.042	0.516	0.092	0.253
Nb	0.025	0.296	0.051	0.151	0.022	0.304	0.050	0.152
Mo	0.203	0.066	0.025	0.492	0.191	0.071	0.031	0.497
Sn	0.008	0.021	0.080	0.009	0.010	0.016	0.102	0.008
W	0.021	0.179	0.033	0.106	0.017	0.202	0.047	0.101
total	100	100	100	100	100	100	100	100

Da mesma forma, apresentamos na Tabela 5-13 os teores calculados pelo *PyMCA* para os ensaios feitos com fluorescência secundária,

normalizados a 100% sem considerar os elementos acima do Fe. A Tabela apresenta também os teores nominais, normalizados a partir dos dados da Tabela 4-4.

Já sabemos de antemão, em vista dos resultados de sensibilidade, que os teores relativos de Ti e V devem ser muito mais corretos quando obtidos com fluorescência secundária (feixe indireto). Por outro lado, os espectros obtidos com feixe indireto não trazem valores confiáveis para elementos acima do Fe, e talvez para o próprio Fe. Assim, para termos a composição completa da amostra (ainda que relativa, por não termos resultados para o carbono e outros elementos leves), devemos conciliar os resultados da Tabela 5-12 e da Tabela 5-13.

Tabela 5-13-Teores relativos calculados e teores nominais para padrões NBS com feixe indireto

	teores calculados pelo <i>PyMCA</i> , normalizados, % em massa				teores nominais normalizados, % em massa			
	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264
Ti	0.022	0.093	0.046	0.234	0.021	0.088	0.051	0.247
V	0.009	0.041	0.352	0.110	0.011	0.041	0.318	0.103
Cr	0.703	0.297	1.403	0.063	0.711	0.310	1.343	0.062
Mn	0.707	1.036	1.630	0.244	0.691	1.085	1.537	0.257
Fe	98.557	98.533	96.569	99.349	98.566	98.476	96.751	99.332
total	100	100	100	100	100	100	100	100

Um caminho possível é utilizar os teores de algum dos elementos comuns às duas tabelas (sem considerar Ti e V da Tabela 5-12), ou seja, Cr, Mn ou Fe. Comparando-se a Tabela 5-12 com a Tabela 5-13, observa-se que os teores normalizados de Cr são muito semelhantes nas duas. O mesmo ocorre com Mn. Já com relação ao Fe, observam-se diferenças mais significativas. Estes fatos são apresentados na Figura 5-32 e na Figura 5-33.

O melhor ajuste linear observado é do Cr (coeficiente angular = 1, coeficiente linear = 0, $R^2 = 1$), na Figura 5-33.

Assim, substituiremos os teores de Ti e V da Tabela 5-12 por “teores relativos corrigidos” (entre aspas porque a soma total dos teores relativos deixará de ser 100%), calculados da seguinte forma:

$$\%Ti_{\text{corrigido}} = \%Ti_{\text{indireto}} \cdot \%Cr_{\text{direto}} / \%Cr_{\text{indireto}}$$

$$\%V_{\text{corrigido}} = \%V_{\text{indireto}} \cdot \%Cr_{\text{direto}} / \%Cr_{\text{indireto}}$$

Figura 5-32 – Comparação dos teores normalizados de Fe obtidos com feixe indireto e com feixe direto

Figura 5-33 – Comparação dos teores normalizados de Cr e Mn obtidos com feixe indireto e com feixe direto

A Tabela 5-14 apresenta estes cálculos³⁷, com os valores corrigidos (cuja soma pode superar 100%) e com os valores renormalizados. Estes dois valores são muito próximos entre si, porque a alteração em relação aos valores da Tabela 5-12, correspondentes aos “teores corrigidos” de Ti e V, é muito pequena porcentualmente.

Tabela 5-14 – “Teores corrigidos” e composição final normalizada, conciliando dados obtidos com feixes direto e indireto

	“teores corrigidos”				teores relativos normalizados, % em massa			
	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264
Ti	0.0216	0.0616	0.0448	0.1743	0.0216	0.0616	0.0447	0.1741
V	0.0090	0.0270	0.3415	0.0818	0.0090	0.0270	0.3406	0.0817
Cr	0.6750	0.1960	1.3610	0.0470	0.6754	0.1960	1.3574	0.0469
Mn	0.7000	1.1201	1.4430	0.3170	0.7004	1.1203	1.4392	0.3166
Fe	96.0962	96.5887	96.4771	98.2591	96.1609	96.6026	96.2276	98.1275
Co	0.0340	0.3300	0.0420	0.1420	0.0340	0.3301	0.0419	0.1418
Ni	2.0999	0.5811	0.2790	0.1250	2.1013	0.5811	0.2783	0.1248
Cu	0.0400	0.5190	0.0820	0.2300	0.0400	0.5191	0.0818	0.2297
Nb	0.0250	0.2960	0.0510	0.1510	0.0250	0.2961	0.0509	0.1508
Mo	0.2030	0.0660	0.0250	0.4920	0.2031	0.0660	0.0249	0.4913
Sn	0.0080	0.0210	0.0800	0.0089	0.0080	0.0210	0.0798	0.0089
W	0.0210	0.1790	0.0330	0.1060	0.0210	0.1790	0.0329	0.1059
	99.9326	99.9856	100.2593	100.1341	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

Os valores conciliados normalizados da Tabela 5-14 devem ser considerados como nossos valores finais. Na Tabela 5-15, são apresentados os desvios destes valores em relação aos teores nominais. Para comparação, são apresentados também os desvios com relação aos teores obtidos utilizando-se apenas o feixe direto (da Tabela 5-12).

³⁷ A tabela apresenta valores com quatro dígitos após a vírgula para evidenciar as diferenças dos valores entre os valores “corrigidos” e os valores finais, normalizados. Evidentemente, a precisão real destes resultados é muito menor que isto.

Observa-se que, para os valores conciliados, o menor desvio, em módulo, é de 0,3% (para Mo), e o maior desvio, também em módulo, é de 34,7% (para Cr). Em média, considerando-se os valores em módulo, o desvio foi de 11,5%.

A grande diferença entre os valores conciliados e os valores com feixe direto são, evidentemente, para Ti e V. Com feixe direto, chegou-se a um desvio de 306%, para V, e o desvio médio, considerando-se apenas Ti e V, foi de 89,5%. Com os resultados conciliados, considerando-se apenas Ti e V, o desvio máximo, para os valores em módulo, foi de 32,4%, e o desvio médio foi de 19,0%.

Tabela 5-15 – Desvios em relação aos teores nominais normalizados

	desvio em relação ao nominal para os resultados com feixe direto (%)				desvio em relação ao nominal para os resultados conciliados (%)			
	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264	NBS-1261	NBS-1262	NBS-1263	NBS-1264
Ti	163.1	-25.6	17.9	-70.8	7.9	-27.5	-10.6	-27.5
V	306.2	-3.7	-78.8	-49.7	-17.7	-32.4	9.9	-18.3
Cr	-2.9	-35.5	2.1	-22.7	-2.1	-34.7	3.6	-21.8
Mn	3.7	5.4	-5.5	25.1	4.5	6.7	-4.1	26.6
Fe	-0.2	0.1	0.4	0.2	0.6	1.4	1.9	1.5
Co	5.5	8.7	-14.0	-6.6	6.3	10.0	-12.7	-5.5
Ni	4.3	-4.3	-14.3	-11.9	5.1	-3.1	-13.0	-10.8
Cu	-5.4	0.5	-10.5	-9.3	-4.7	1.8	-9.1	-8.1
Nb	12.8	-2.5	2.3	-0.7	13.7	-1.3	3.8	0.5
Mo	6.1	-6.9	-18.1	-1.0	6.9	-5.7	-16.9	0.3
Sn	-20.6	29.6	-21.4	9.7	-19.9	31.3	-20.2	11.1
W	22.7	-11.6	-29.5	4.6	23.6	-10.5	-28.4	5.9

5.4 DETERMINAÇÃO DE TEORES RELATIVOS EM MINÉRIOS FERROSOS

A metodologia utilizada para amostras de minérios foi semelhante à utilizada com as amostras de aço. Ou seja, procurou-se uma conciliação entre resultados obtidos com feixe direto e com feixe indireto. Entretanto, no

caso dos minérios, ficamos impossibilitados de verificar a sensibilidade de nossas medidas, pois as amostras eram muito heterogêneas, e pretendíamos ensaiá-las na situação de trabalho em campo, ou seja, sem moagem e homogeneização das mesmas. O Quadro 5-7 e o

Quadro 5-8 apresentam, respectivamente, os dados dos ensaios de minério com feixe direto e indireto.

Quadro 5-7 - Dados operacionais de análise de minério com feixe direto

<p>Estado das amostras: superfície irregular e heterogênea Suporte para a amostra: suporte com regulagem micrométrica da altura Número de ensaios: 3 por amostra Tubo, detector, arranjo: <i>Amptek</i>[®] Rh, <i>Amptek</i>[®] Si-drift, fluorescência secundária com alvo de Fe Espectrômetro: C Tensão, corrente e tempo vivo: 15 kV / 5μA / 500s Matriz adotada no ajuste <i>PyMCA</i>: processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados / feixe incidente baseado no espectro obtido com amostra de ferro puro Fluxo de fótons adotado no ajuste <i>PyMCA</i>: indiferente</p>
--

Quadro 5-8 - Dados operacionais de análise de minério com fluorescência secundária

<p>Estado das amostras: superfície irregular e heterogênea Suporte para a amostra: suporte com regulagem micrométrica da altura Número de ensaios: 3 por amostra Tubo, detector, arranjo: <i>Amptek</i>[®] Rh, <i>Amptek</i>[®] Si-drift, fluorescência secundária com alvo de Fe Espectrômetro: C Tensão, corrente e tempo vivo: 20 kV / 200μA / 1000s Matriz adotada no ajuste <i>PyMCA</i>: processo semi-iterativo com base nos resultados, sem inclusão de elementos não-detectados / feixe incidente baseado no espectro obtido com amostra de ferro puro Fluxo de fótons adotado no ajuste <i>PyMCA</i>: indiferente</p>

A Tabela 5-16 apresenta os teores – normalizados a 100% – obtidos pelo ajuste com a rotina de Parâmetros Fundamentais, no *PyMCA* (de modo semelhante ao descrito para os padrões de aço), bem como os valores médios para os três ensaios (posições 1, 2 e 3, respectivamente) e os desvios-padrão absolutos e relativos. Tal como no caso dos padrões de aço,

procurou-se uma conciliação entre os resultados com feixe direto e os resultados com fluorescência secundária.

Tabela 5-16 – Teores obtidos com o *PyMCA*, normalizados, com feixes direto e indireto, para minérios

		posição 1	posição 2	posição 3	média	desvio-padrão	desvio/média (%)
feixe direto	K	0.042	0.026	0.032	0.033	0.008	24.1
	Ca	0.071	0.022	0.034	0.042	0.026	60.2
	Ti	1.812	1.461	1.246	1.506	0.285	18.9
	V	0.496	0.206	0.177	0.293	0.176	60.2
	Cr	0.052	0.029	0.034	0.038	0.012	32.5
	Mn	0.437	0.347	0.168	0.317	0.137	43.1
	Fe	96.929	97.836	98.230	97.665	0.667	0.7
	Ni	0.031	0.022	0.007	0.020	0.012	60.8
	Zn	0.052	0.018	0.029	0.033	0.017	52.7
	Pb	0.078	0.033	0.042	0.051	0.024	46.6
fluorescência secundária		100.000	100.000	100.000			
	K	0.018	0.038	0.023	0.026	0.010	40.4
	Ca	0.035	0.056	0.055	0.049	0.012	25.2
	Ti	2.748	1.846	2.207	2.267	0.454	20.0
	V	0.341	0.349	0.281	0.324	0.037	11.5
	Cr	0.028	0.032	0.034	0.031	0.003	9.8
	Mn	0.329	0.297	0.267	0.297	0.031	10.6
	Fe	96.502	97.382	97.133	97.006	0.454	0.5
		100.000	100.000	100.000			

Os elementos adequados para esta conciliação seriam novamente o Cr e o Mn. Como os teores obtidos do Mn foram maiores que os de Cr, adotou-se aquele elemento para a conciliação:

$$\%K_{\text{corrigido}} = \%K_{\text{indireto}} \cdot \%CMn_{\text{direto}} / \%Mn_{\text{indireto}}$$

$$\%Ca_{\text{corrigido}} = \%Ca_{\text{indireto}} \cdot \%Mn_{\text{direto}} / \%Mn_{\text{indireto}}$$

$$\%Ti_{\text{corrigido}} = \%Ti_{\text{indireto}} \cdot \%CMn_{\text{direto}} / \%Mn_{\text{indireto}}$$

$$\%V_{\text{corrigido}} = \%V_{\text{indireto}} \cdot \%Mn_{\text{direto}} / \%Mn_{\text{indireto}}$$

Estes resultados são apresentados na Tabela 5-17 – “Teores corrigidos” e composição final normalizada, conciliando dados obtidos com feixes direto e indireto, para minério, que também traz os teores certificados pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP, normalizados

para 100% dos elementos identificados em nossas análises, com base nos dados apresentados, na forma de óxidos, na Tabela 4-3.

Tabela 5-17 – “Teores corrigidos” e composição final normalizada, conciliando dados obtidos com feixes direto e indireto, para minério

	“teores corrigidos”			teores relativos normalizados, % em massa			composição certificada, normalizada, % em massa	
	posição 1	posição 2	posição 3	posição 1	posição 2	posição 3	amostra 1	amostra 2
K	0.023	0.044	0.014	0.023	0.044	0.014	0.036	0.025
Ca	0.046	0.066	0.035	0.045	0.065	0.035	0.022	0.061
Ti	3.642	2.160	1.393	3.581	2.140	1.391	2.067	2.559
V	0.452	0.409	0.178	0.444	0.405	0.177	0.370	0.367
Cr	0.037	0.037	0.022	0.037	0.037	0.022	0.067	0.000
Mn	0.437	0.347	0.168	0.429	0.344	0.168	0.344	0.280
Fe	96.929	97.836	98.230	95.283	96.894	98.114	97.004	96.598
Ni	0.031	0.022	0.007	0.031	0.022	0.007	0.000	0.038
Zn	0.052	0.018	0.029	0.051	0.017	0.029	0.039	0.031
Pb	0.078	0.033	0.042	0.077	0.033	0.042	0.050	0.041
Soma	101.727	100.973	100.118	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

5.5 Discussão geral sobre a análise de solos, lamas, ligas ferrosas e minério

Para solos e lamas, foi possível obter composições absolutas com desvios razoavelmente baixos, devido ao uso de padrões internos adicionados. Os procedimentos utilizados podem ser aplicados em campo, desde que se disponha de compostos solúveis contendo elementos presentes nas amostras e que possam ser adicionados em campo. Como não se sabe de antemão quais serão estes elementos, o analista deve levar a campo uma gama de compostos potencialmente aplicáveis.

Mesmo sem a adição de padrões internos, observou-se que os resultados dos ensaios podem ser úteis para comparações de teores relativos de metais pesados. Mas os valores relativos devem ser usados com cautela,

pois são valores extremamente superestimados em relação aos teores reais, pois os teores de alumínio e silício estão sendo ignorados, o oxigênio está sendo ignorado, e eventual material orgânico está sendo ignorado.

Para os solos, em particular, ficou claro que é necessário ter atenção à representatividade da amostra, pois as diferentes frações granulométricas apresentam diferentes composições químicas. Ficou clara também a necessidade de atenção às dispersões dos resultados. Observou-se que a dispersão intrínseca ao processo analítico ou seja, sem troca de amostras) é claramente associada ao ruído de contagens, e não às áreas dos picos significativos. Com troca de amostras, soma-se a dispersão intrínseca o efeito da heterogeneidade da amostra, obtendo-se dispersões sensivelmente maiores.

Para as ligas ferrosas, representadas pelas amostras-padrão utilizadas, não é possível se obterem valores absolutos, por dois motivos:

- a) O método da adição de padrões internos não é aplicável;
- b) Não se conseguiu estabilidade no valor do fluxo de fótons, e por este motivo os teores obtidos nos ajustes por Parâmetros Fundamentais foram sempre assumidos como relativos (e não absolutos).

Outra dificuldade encontrada com as ligas ferrosas se deve ao elevado teor de Fe, que gera picos de escape Fe-K muito intensos em relação aos picos característicos de V e Ti (presentes em baixos teores), prejudicando a quantificação e mesmo a identificação destes elementos. Esta dificuldade foi contornada com o uso de fluorescência secundária com alvo de Fe, que levou a excelentes resultados em termos de correlação entre área dos picos e teores nominais (ambos tomados em relação aos valores para o Fe). Entretanto, estes espectros não são adequados para a quantificação de elementos acima do Mn.

Assim, criou-se o desafio de se conciliarem os resultados obtidos com feixe direto e com fluorescência secundária, o que foi feito com base nos

teores relativos estimados de Cr, detectado adequadamente com ambas as configurações. O resultado final foi satisfatório, com desvios não muito elevados—em especial levando-se em conta que se tratam de teores baixos—em relação aos teores nominais.

Para minérios ferrosos, também não se deseja utilizar em campo a técnica de adições de padrões internos. Assim, o caminho proposto é semelhante ao utilizado com ligas ferrosas. Entretanto, surgem aqui três dificuldades adicionais:

- a) com os minérios, existe uma incerteza muito grande sobre a eventual presença de compostos formados essencialmente por elementos leves, não-detectáveis (por exemplo, matéria orgânica);
- b) para os compostos formados pelos elementos detectados, não se pode afirmar com certeza qual o teor correspondente de oxigênio, pois podem estar presentes íons de diferentes valências, bem como os metais podem estar em hidróxidos, sulfatos ou outros compostos;
- c) as amostras são usualmente razoavelmente heterogêneas, o que dificulta a obtenção de valores que possamos considerar como representativos, em média, do minério.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE DIVERSAS QUESTÕES METODOLÓGICAS

6.1 MEDINDO O FEIXE INCIDENTE

Dada a importância de uma perfeita descrição do feixe incidente no processo de ajuste de espectros, fizemos uma comparação entre espectros de feixes incidentes calculados para diferentes situações, utilizando tanto o PyMCA como o XMI-MSIM. Os resultados são apresentados na

Figura 6-1. Nota-se que os valores experimentais são próximos ao de um feixe de tungstênio severamente filtrado por uma chapa de 1mm de Al.

Figura 6-1 – Exemplos de perfis de feixe incidente com tubo de W

Com o intuito de verificar o efeito de filtros de Fe, foram feitos ensaios utilizando filmes de Fe de 100 μ m de espessura como filtros. A Figura 6-2 apresenta resultados para experimentos sem filtro, com seis filtros e com doze filtros. Quando a quantidade de filtros excedeu 1mm, verificou-se uma atenuação visível de sinal.

O esperado era haver a filtragens para energias maiores que 7keV (valor aproximado da descontinuidade do coeficiente de atenuação de massa provocado pela transição da linha K) e uma diminuição severa de

sensibilidade para elementos excitados com energia menor que 7keV, porém o que é visível é apenas um espectro proporcionalmente menos intenso. Isso ocorre porque, antes de 10 keV, toda excitação dos elementos leves é dada pelos elementos mais pesados contidos na própria amostra, porque o tubo utilizado não excita abaixo de 10keV. Este efeito pode ser simulado supondo-se a presença de um filtro de alumínio na geração do feixe incidente.

Figura 6-2 – Trecho de espectros com filtros de Fe.

6.1.1 Atenuação do feixe pelo ar e pela janela do detector

Para avaliação do efeito da atenuação do feixe pelo ar e pela janela de berílio do detector, foi feita uma simulação do espectro de um aço NBS-1264 com utilização de diferentes valores para alguns parâmetros geométricos, com a expectativa de que os resultados atendessem à Lei exponencial de atenuação da radiação:

$$\mu_{linear}\rho x = -\ln \frac{I}{I_0} \Leftrightarrow I = I_0 e^{-(\mu_{linear}\rho x)} \quad (19)$$

onde μ_{linear} é o coeficiente de atenuação de massa, σ é a espessura, I é a intensidade esperada e I_0 é a intensidade máxima.

A Figura 6-3 apresenta a obtenção da Lei exponencial de atenuação da radiação a partir da relação entre espectros com diferentes distâncias tubo/amostra. Acreditamos que o baixo valor de R^2 se deva à natureza aleatória dos fótons. Apesar da precisão do ajuste, a simulação está demonstrando, para valores de energia de aproximadamente 1-7 keV, que a atenuação da janela de berílio do detector (25 μ m) atenua mais do que uma coluna de um metro de ar. Se fossem considerados os valores acima de 7 keV, seria obtido um ajuste exponencial de melhor qualidade.

Figura 6-3 – Obtenção da Lei exponencial de atenuação da radiação a partir da relação entre espectros com diferentes distâncias tubo/amostra.

6.1.2 Efeito da fluorescência secundária

Medidas de fluorescência podem sofrer mudanças de relação de picos, por exemplo relação entre KL3 e KM3, em modelos que levem em consideração duas ou mais camadas, dependendo se o substrato excita ou não o depósito. Para o trabalho em questão adota-se um modelo de camada única.

Foram feitos dois ensaios de deposição metálica para se avaliar este efeito: Níquel-Tungstênio-Molibdênio sobre cobre (Figura 6-4) e Cobalto-

Zinco em aço (Figura 6-5). Espectros desses ensaios foram avaliados com o

PyMCA, onde foram estimadas composições e espessuras de camadas.

Figura 6-4 – Depósito de Ni-W-Mo sobre cobre e avaliação quando a espessura do depósito é subestimada ou superestimada em 25%.

Figura 6-5 – Co-Zn sobre aço e avaliação quando a espessura do depósito é subestimada ou superestimada em 25%.

No exemplo do cobre como substrato, é possível ver que com as relações KL3 e KM3 (o pico KL3 não é completamente visível em 8,0 keV, o pico KM3 está em 8,9 keV) é possível saber a espessura de um material. Porém, por vezes o substrato não excita o depósito.

Em parâmetros fundamentais, densidade e espessura possuem correlação direta com a lei exponencial de intensidade e em um primeiro momento a obtenção da densidade não é o fator mais importante. Para a composição, quando o produto densidade-espessura possuir um único valor em conteúdo (por exemplo 100%) para substrato e depósito, é quando a análise quantitativa se dá para multicamadas, como ilustram a Figura 6-6 e a Figura 6-7.

Figura 6-6 – Quantificação de substrato e depósito para o depósito em cobre.

Figura 6-7 – Quantificação de substrato e depósito para o depósito em aço.

6.2 AJUSTE DE UM PICO

Talvez a primeira dificuldade da técnica seja fazer um ajuste bem feito de pico de cada elemento, como salientado na Figura 6-8 (que utiliza a biblioteca *Allfitdist*^[43] do *Matlab*[®]), e uma dificuldade não assumida é obter valores lúcidos de erro, o que ainda nenhum software faz de maneira satisfatória, automática e sem padrão físico de calibração.

Figura 6-8 - Diversas tentativas de aproximar um espectro de cobre puro a um tipo de distribuição de dados.

Seja no ajustes dos picos do software *PyMCA* onde o operador precisa informar “short tail” e “long tail” que são parâmetros de Gaussianas. No trabalho do código do programa XMI-MSIM^[42] que data de 2012, Tom Schoonjans aplica códigos desenvolvidos pelo seu orientador, Lazlo Vinzce

desde 1993 ^[55], e ainda assim existem resíduos na faixa de 100% sobretudo nas áreas de início e fim de curva, conforme a Figura 6-9.

Figura 6-9 - Espectros experimental (vermelho) e simulado (azul) do espectro do NIST SRM 1412.
Fonte: [43].

No tópico 6.2 é discutido um critério empírico de qualidade para os espectros simulados, como base de cálculo para a estimativa do tempo de análise que representaria a maior qualidade possível de espectro.

6.2.1 Ajuste de um pico Fe-K com Minitab®

Ajustes de espectros requerem muita cautela, uma vez que a distribuição espectral não segue uma normal. Para avaliar esta questão, procurou-se fazer ajustes de um pico Fe-K, como ilustrado na Figura 6-10. Observa-se que o pico não se ajustou a nenhum modelo satisfatoriamente, rejeição pelo teste-p. Salienta-se que a distribuição “*t-location*” não consta no banco de dados deste programa (contudo, após os dados estarem devidamente quantificados, a distribuição de dados segue uma normal). Os

espectros real e simulado divergem em áreas, principalmente por causa da estimativa do Dead Time, mas o espectro simulado é sempre proporcional ao real. Porém, foi observado que quando um espectro de muitos picos é inserido diretamente no programa, a distribuição dos dados é aproximadamente loglogística, como sugere a Figura 6-11

Figura 6-10 – Tentativas de ajuste de pico Fe-K com Minitab®

Figura 6-11 – Normplots de um espectro de escória de Cr (escolhido por possuir muitos picos). O gráfico da esquerda corresponde a uma distribuição *loglogística* e o da direita uma distribuição normal convencional. Os gráficos foram feitos com o Software *Minitab 14*.® Salienta-se que a distribuição espectral não é loglogística a rigor, mas é um modelo que se

aproxima muito mais que a normal.

6.1 PARÂMETRO PARA ESTIMATIVA DO DESVIO DE ÁREA

Para avaliação do desvio de área, adotamos um parâmetro, que será chamado θ . Este parâmetro é apenas estimado, e por este motivo usualmente é representado com um acento circunflexo. Este fator permite que se reduza a diferença quadrática (e) entre espectro real e espectro simulado, para cada valor (i) de 1 até o final do espectro, representado por (n).

$$\min \int_{i=1}^n e_i = \int_{i=1}^n \left\{ (EspectroReal)_i - \frac{(EspectroSimulado)_i}{\hat{\theta}} \right\} \quad (20)$$

Este parâmetro é responsável por corrigir a estimativa de tempo-morto do equipamento.

No *Excel*[®], pode ser obtido a partir do “*Solver*”. No *Matlab*[®], ele pode ser obtido matricialmente de maneira mais simples:

$$\hat{\theta} = (EspectroReal) \setminus (EspectroSimulado) = \frac{(EspectroSimulado)^{Trasnposto}}{(EspectroReal)^{Trasnposto}} \quad (21)$$

Cabe observar que a operação “ $\setminus$ ” (divisor de matriz à esquerda) é diferente da “/” (divisão tradicional), sendo evidenciada a conversão. A Figura 6-12 apresenta uma análise quantitativa com 74 espectros quantificados (e composições simuladas) de peças de prata. A distribuição é normal, com média 1 e desvio padrão 0,11; 95% dos dados estão com parâmetro entre 0,78 e 1,22, como mostra Figura 6-12. Isso significa que os espectros medidos possuem uma flutuação de até 60 pontos percentuais em área. Cada ponto representa um espectro com a sua respectiva simulação.

A diferença em até cerca de 60 pontos percentuais em área é vista com a quantificação, sendo que parte do que diverge o simulado do real se deve a fenômenos aleatórios ou desconhecidos, e mesmo em um único ponto de

análise os espectros não são exatamente iguais como apontado (Figura 6-13).

Figura 6-12 - Parâmetro θ para 74 espectros de peças de prata

Figura 6-13 - comparação entre contagens de três espectros diferentes feitos com a mesma amostra (solo laterítico) sem movimentar o tubo nem o detector e uma função que mostra a superfície de resposta quando $x=y=z$.

6.2 PARÂMETRO EMPÍRICO DE QUALIDADE DE ESPECTROS

Os fatores mais importantes na obtenção de um espectro de qualidade são: trabalhar sempre em escala logarítmica, utilizar o máximo número de canais, o máximo clock de processamento (por exemplo não utilizar 4Mhz se for disponível 8Mhz), manter a temperatura do detector constante pra qualquer experimento (220K), manter uma distância detector-amostra sempre igual (sugere-se o mais próximo possível), Dead Time menor que 30% (valor empírico, apontado por Verma, 2007 [48]) e um tempo de análise suficiente

pra obter uma boa qualidade de simulação, que a literatura sugere como cerca de 200 segundos.

Foi criado então um parâmetro que correlacionasse a semelhança de um espectro real com sua respectiva simulação e com o parâmetro de qualidade adotado chegou-se à quantidade de tempo de 1188 segundos como mostra Figura 6-14.

Figura 6-14 – Estimativa da qualidade de Simulação de espectro. Foi criado um critério empírico de qualidade baseado em Análise de Componentes Principais, obtenção pelo Software Minitab 14[®]. O tempo estimado para melhor qualidade é 1188s (sem considerar Dead Time). Foram utilizados 5 padrões certificados para obtenção desta curva contendo prata, ouro, cobre, ferro e outros. O critério de qualidade é penalizado com o teta-chapéu para fornecer uma curva mais rigorosa.

Para a obtenção deste parâmetro foram feitos espectros de seis padrões certificados e feita sua respectiva simulação. Então foi feita uma planilha com cada espectro de padrão acompanhado de sua respectiva simulação, e, realizada a Análise de Componentes Principais, com o software Minitab 14[®], com matriz de covariância (que não sofre normalização, como a matriz de correlação), para calcular doze componentes principais, porém só foram consideradas seis componentes, por possuir um cumulativo em 100% desde a quarta componente.

Porém, notou-se que existiu um problema de sensibilidade, porque para um espectro e sua respectiva simulação ora notava-se valores positivos e ora valores negativos em um mesmo componente principal. A solução foi truncar os sinais da planilha resultante. Além disso, para melhorar a sensibilidade foi feito um “ranking”³⁸ das seis componentes, pois em um espectro encontram-se picos de 10^2 a 10^5 contagens em um mesmo gráfico. Notou-se que as duas últimas componentes eram aproximadamente nulas e foram desconsideradas, ficando-se apenas com as quatro componentes mais “fortes”.

Dessas quatro componentes, foi medida a distância euclidiana de uma centroide entre os espectros real e simulado. Verificou-se que:

- Quanto menor a distância da centroide entre dois espectros, melhor sua qualidade. A distância entre dois espectros exatamente iguais é zero;
- O problema de sensibilidade e dimensão (matriz não normalizada) de unidade exige uma referência.

Chegou-se então à equação 22, que leva em conta o inverso da distância euclidiana e a referenciação, proposta de forma empírica:

$$Critério_{Qualidade}(i) = 1 - \frac{\sqrt{PC1_{(i)} - PC1_{Simulado}}^2 + \dots + (PC4_{(i)} - PC4_{Simulado})^2}{\sqrt{PC1_{Maior}^2 + \dots + PC4_{Maior}^2}} \quad (22)$$

Para validar o parâmetro, avaliou-se a distribuição estatística dos critérios de qualidade obtidos. Para isto, possíveis valores que seguem uma distribuição normal perfeita (no *Matlab*®) foram comparados com os valores obtidos, resultando a Figura 6-15.

Dos padrões, dois possuem cobre e prata, três possuem ouro, prata e cobre e um é padrão de aço.

O tempo obtido como melhor análise possível do equipamento, é de certa forma superestimado, por causa da penalização arbitrária do critério θ .

³⁸ Entende-se por *ranking* fazer seleção de dados do maior valor para o menor valor.

Figura 6-15 – Estimativa da qualidade de Simulação de espectro. Valores que satisfazem uma distribuição normal (eixo Y) são comparados com os valores de critério de qualidade.

6.3 ESTIMANDO ERRO

Quando um espectro é quantificado, muito importante estimar o erro da análise, que dentre algumas possibilidades, três estratégias são mencionadas:

- Considerar como a falta de ajuste do pico (utilizada pelo *PyMCA* e utiliza apenas um espectro);
- Desvio padrão entre diversas análises;
- Fazer uma simulação de espectro e considerar o espectro gerado como absoluto.

Para o primeiro caso, o software supõe que um pico seja uma gaussiana, que segue a seguinte equação [47].:

$$G_{(i, E_j)} = \frac{\text{Ganho}}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_j - E_{(i)})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (23)$$

onde i é a medida de um canal, E_j é a máxima intensidade de energia da linha, $E_{(i)}$ é a intensidade da energia medida em um ponto i , σ é a variância

do pico, cuja saída do valor para cada pico chama-se *sigma*. A variância é calculada da seguinte maneira:

$$\sigma = \sqrt{\left[\frac{\text{Noise}}{2,3548}\right]^2 + 3,85 * \text{fano} * E_j} \quad (24)$$

onde noise é uma constante que representa o ruído do detector (importante para um bom ajuste de pico) e fano uma constante intrínseca do elemento (no caso, silício).

Para este caso, o erro pode ser calculado supondo-se que a área é linear à composição, como é feito em uma curva de calibração, pois supõe-se à priori que a contagem de erros é bem menor que a contagem de picos, porém a tendência é que o erro apontado seja menor do que o erro real, pois é levada em conta apenas a dispersão de medida de pico.

A segunda estratégia possui dados mais acurados, conforme apontado na Figura 6-12 a tendência da análise quantitativa segue uma normal, e então um intervalo de confiança de 95% é atingido quando um teor é acrescido e subtraído de dois desvios padrão. Porém exige uma quantidade alta de ensaios.

A terceira estratégia consistiria em supor o espectro gerado como absoluto, um exemplo de paridade composicional com um padrão pode ser verificada na Figura 6-16

Dessa forma, para uma análise quantitativa, bastaria ajustar a simulação para ser o mais próxima possível dos picos reais, e a diferença de área entre espectro real e espectro simulado implicaria no erro. Verifica-se que os desvios sob a perspectiva de sigma do *PyMCA* são muito subestimados se levar em conta os teores certificados como absolutos, mesmo considerando dois desvios os valores obtidos como teor não coincidem, no geral, com o teor certificado. Porém, considerando a diferença entre o teor absoluto do espectro real com a sua respectiva simulação é possível sobrepor todos os dados considerando dois desvios.

Tabela 6-1 mostra a comparação de desvios de área pelo *PyMCA*, com os desvios de certificado, e, por fim, o módulo da diferença entre a quantificação de um espectro real e a quantificação de um espectro simulado.

Figura 6-16 – Paridade da análise quantitativa de um padrão. O gráfico superior é o mesmo que o inferior esquerdo. O espectro inferior direito é a respectiva simulação do padrão

Verifica-se que os desvios sob a perspectiva de sigma do *PyMCA* são muito subestimados se levar em conta os teores certificados como absolutos,

mesmo considerando dois desvios os valores obtidos como teor não coincidem, no geral, com o teor certificado. Porém, considerando a diferença entre o teor absoluto do espectro real com a sua respectiva simulação é possível sobrepor todos os dados considerando dois desvios.

Tabela 6-1-Teores de padrões comparando o desvio de área do certificado de análise com o desvio de área estimado pelo *PyMCA* e a nova estratégia, chamada de desvio, que é o módulo da diferença entre quantificação de espectro real e espectro simulado

	Certificado (%)			Real (%)			Simulado (%)			Desvio (%)		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
RAgA2	5,96 ±0,06	93,96 ±0,07	-	4,92 ±0,04	95,00 ±0,16	-	5,74± 0,04	94,18 ±0,16	-	0,76	0,82	-
RAgA4	19,95 ±0,12	79,97 ±0,08	-	17,34 ±0,07	82,58 ±0,14	-	19,87 ±0,07	80,05 ±0,14	-	2,53	0,18	-
RTA2	1,11 ±0,04	2,89 ±0,04	95,99 ±0,01	0,85 ±0,02	3,14 ±0,04	96,00 ±0,01	1,03 ±0,02	2,75 ±0,03	96,22 ±0,01	0,18	0,39	0,22

6.4 CORRELACIONANDO DIFERENTES AMOSTRAS

No Museu Paulista, em São Paulo, uma coleção de 451 moedas de prata foi analisada com fluorescência de raios-X, no ano de 2013, num total de 800 espectros. Dispendeu-se mais de dois meses em tempo computacional para a simulação de 800 espectros duas vezes (o que é chamado de “duplo estágio de teta chapéu”) para uma quantificação mais acurada, que seguiu os seguintes passos:

- Eliminação de fantasma de espectro (v. Seção 6.6)
- Quantificação pelo *PyMCA*;
- Simulação pelo método *Monte Carlo* com o programa *XMI-MSIM*;
- Obtenção do parâmetro teta chapéu para aplicar no espectro simulado;
- Quantificação pelo *PyMCA* considerando espectro simulado como absoluto, e verificando-se as diferenças de área para obter teores atualizados (primeiro estágio de “teta chapéu”). Cabe observar que considera-se que para pequenas diferenças composicionais são

consideradas como lineares em função do número de contagens de espectro;

- Simular a segunda quantificação com o XMI-MSIM
- Obtenção do segundo parâmetro “teta chapéu” para aplicar no espectro simulado;
- Nova quantificação pelo *PyMCA* considerando o espectro simulado como absoluto;

Explicando melhor a quantificação: vamos supor um pico de “teor conhecido” (espectro simulado) de mil contagens indicando 1% de um elemento X e um “teor desconhecido” (espectro real) cujo teta chapéu seja de 80% e tenha 400 contagens. Dessa forma, o espectro simulado deveria ter 800 contagens e não mil, só que o espectro real tem menos que 800 contagens, tendo na verdade 400 contagens, o que indicaria um teor de 0,5%. Esse é o primeiro estágio de “teta chapéu”. Um novo espectro então é simulado levando-se em consideração 0,5% do elemento X e a operação se repete para a obtenção do segundo estágio.

Correlações de dendrogramas de análise hierárquica são muito importantes para se descobrir padrões, porém, neste caso, uma análise apenas com espectros não seria possível, pois os espectros apresentavam problemas, exigindo portanto a quantificação elementar. O dendrograma das análises feitas no museu é visto na Figura 6-17.

Verificam-se três grandes divisões, a que chamaremos de ano, contaminantes internos e contaminantes externos. O número de cada moeda do acervo é feita em ordem cronológica segundo o dendrograma e nota-se que o teor de cobre possui uma grande correlação com o ano de cada moeda, como indicado na Figura 6-18.

O que se chama de contaminantes externos, talvez sejam oriundos da armazenagem das moedas, como poeira de cal (ou verniz contendo cálcio) ou soldas de ligas de estanho, zinco e antimônio, sendo estes elementos bem

correlacionados na Figura 6-17. Os outros elementos no geral tem teores muito baixos, mas possuem correlações que podem fornecer a origem, como por exemplo o ouro e a prata, que são bem correlacionados, ou melhor que eles, a associação entre cromo, manganês e ferro, que pode identificar algum minério específico. Cabe observar que arsênio e chumbo são fortemente correlacionados, porém o teor de arsênio é muito mais baixo que o chumbo e além disso ambos possuem muitos picos que coincidem.

Dendrograma moedas museu (Link Ward)

Figura 6-17 – Dendrograma de análise de moedas com a composição mássica elemental média.

Figura 6-18 – Quantitativo moedas do museu, apenas cobre e prata.

6.5 IDENTIFICANDO FALHAS

Este tópico aborda alguns tipos de falhas comuns em fluorescência de raios-X, como por exemplo:

- Descalibramento de “Fast-Threshold”;
- Atribuições de picos de espalhamento inexistentes;
- Excesso de elementos considerados para análise elementar;
- Falha de atribuição de tempo morto

De tempos em tempos é recomendável ao usuário calibrar um parâmetro que é chamado de “Fast-Threshold”, com o tubo de radiação desligado o usuário deve procurar a referente opção no programa que realiza a aquisição de dados do espectrômetros. Com este parâmetro descalibrado o equipamento possui uma sensibilidade diminuída aos picos e ao background. Visualmente é reconhecível devido a uma região plana no espectro onde não deveria existir e os picos soma são superestimados em comparação aos picos comuns, conforme ilustrado na Figura 6-19.

Figura 6-19 – Espectro com problema de “Fast-Threshold”.

Outro problema muito comum é a atribuição arbitrária de picos de espalhamento, para que os picos de uma mesma série possuam uma relação definida. No geral são poucas contagens e é um problema muito difícil de visualizar, ilustrado na Figura 6-20.

Figura 6-20 – Atribuição de pico de espalhamento em 6,4 keV de forma arbitrária pelo software *PyMCA*. Os dois espectros são de um mesmo solo.

A experiência do operador é muito importante na determinação quantitativa e só os elementos presentes de fato devem ser considerados. A Figura 6-21 consiste em espectros simulados pelo XMI-MSIM e sua respectiva análise pelo software *PyMCA*, atribuindo-se ou não um elemento dúbio.

Figura 6-21 – Sobreposição de picos na amostra simulada de 1%P, 0,2%Ti, 0,2%V e 98,6% de Fe com tubo de W. A esquerda, foram considerados apenas os picos simulados. A direita dissemos ao *PyMCA* que a amostra continha Ba. A área de Ba-K é de 696 e a Ba-L de 1142. Para se ter uma ideia a contagem de Ti-K foi de 2835. Ou, sob uma perspectiva quantitativa, Ba-K é 0,04% e Ba-L 0,08%. Ti-K cairia de 0,20% para 0,17% e V de 0,24% para 0,23%.

É interessante se obter um fator de escala que nos permita identificar falhas do detector a partir de características do espectro. O fator estatístico θ , abordado na Seção 6.1, pode ser utilizado com tal objetivo. A Figura 6-22 apresenta o valor de θ para um grande conjunto de espectros obtidos com moedas de prata romanas ou greco-romanas, conforme discutido na Seção 6.4.

Para obtenção deste parâmetro é necessário fazer, conforme mencionado, a análise quantitativa do espectro, fazer a respectiva simulação para conseguir as relações espectrais (chamado de “estágio”). Notam-se, na Figura 6-22, duas grandes descontinuidades, que podem ser talvez atribuídas a problemas de equipamento. É importante reparar que o segundo estágio está "dentro" do primeiro estágio, por causa da convergência quantitativa.

Figura 6-22 – Valor de θ para um grande conjunto de espectros obtidos com moedas de prata

6.6 ESPECTRO INTERFERENTE

A tecnologia atual de detecção ainda gera um certo ruído, em grande parte oriundo da primeira etapa de amplificação, que é realizada por um transistor de efeito de campo (FET).

A Figura 6-23 ilustra o sinal do ruído dado como “espectro fantasma”. A escala da esquerda serve apenas ao espectro do padrão de aço NBS1264, os outros espectros utilizam escala fracionária pra ser possível a visualização, pois se trata de um sinal pequeno. O espectro verde é o mesmo que o rosa, porém recalibrado por uma equação de segundo grau. A latência de dados em memória ou a interferência entre conversores analógico-digital (ADC) causam este tipo de ruído, uma vez que o transistor de efeito de campo causa deslinearização do sinal.

Figura 6-23 - Caracterização de um ruído típico em EDXRF

Nota-se que os sinais de desajuste rosa são parte do próprio espectro. Recalibrando o espectro com o suposto ruído, obtém-se o espectro verde, que se parece muito com o espectro original. Este fenômeno é muito parecido com "fantasma" de imagem em televisores analógicos, cuja imagem é interferida pela própria imagem, porém distorcida. O sinal de ruído é muito

fraco, e para conseguir isolá-lo baseou-se na modulação, em Amplitude Modulada (AM), do sinal da função de distribuição cumulativa do erro. No presente trabalho está incluso, como anexo, um código-fonte em *Matlab*[®] que:

- isola o ruído;
- elimina o ruído e o compara com a respectiva simulação (Figura 6-24)
- mostra função de densidade de probabilidade do espectro;
- mostra a Função de Distribuição Cumulativa do espectro.

Na Figura 6-24, é praticamente impossível distinguir entre as linhas azul e lilás. A Simulação *Monte Carlo*, obtida pelo software *XMI-MSIM*, foi feita utilizando-se a composição nominal da amostra. Nota-se um pico não-contabilizado, de Zr. Por uma questão de visibilidade gráfica, o “resíduo com filtro” foi diminuído em uma unidade logarítmica.

Figura 6-24 – Espectro obtido com aço NBS-1264 (espectro original e filtro)

Os espectros sempre têm de ser normalizados, e tudo depende do que o usuário tem de informação à disposição. Alguns exemplos: se a coletânea de espectros segue um θ constante, a normalização pode ser feita em cima

da própria simulação e então teores de elementos leves podem ser percebidos; se a amostra é líquida ou pó, o operador faz uma curva de calibração com adição de um elemento padrão interno e então o teor de ao menos um elemento é conhecido.

6.6.1 Obtendo o espectro interferente

O espectro interferente é um sinal muito pequeno, que não pode nem ao menos ser visto diretamente em um espectro, nem em histograma, que apresenta um histograma de um dado espectro real e também da simulação *Monte Carlo* obtida com o programa *XMI-MSIM*. A linha verde é um ajuste universal (“smoothingspline”), que passa a ser encarado como um novo espectro. O espectro original possui 4096 valores e o histograma cerca de 500, o que implica em perda de resolução, invalidando o espectro branco para análise quantitativa.

Dispositivos de transmissão e recepção de rádio são os maiores inspiradores no desenvolvimento deste método, porque sistemas de rádio desenvolvem ganhos significativos. Além disso, a simulação de sinais analógicos e filtros já utilizados por softwares comerciais são de excelente qualidade. Pelo fato de o sinal analógico ser simulado, pontos dispersos são eliminados. O procedimento proposto é o seguinte:

- Inicialmente utilizam-se os resíduos entre o *fitting* universal e o sinal real do histograma como o sinal a ser carregado (portadora) na função de distribuição cumulativa (CDF) (Figura 6-26, na qual os dados são tratados antes no domínio da frequência e depois modulados novamente para o domínio do tempo, utilizando-se modulação AM).
- A partir da CDF se obtém o erro CDF, que é um sinal a ser modulado por amplitude, uma vez que a amplitude foi carregada na portadora.

- O sinal é modulado com Frequência de amostragem 8Mhz (clock de processamento do multicanal) e frequência de portadora sendo $\frac{1}{4}$ da frequência de amostragem.
- Por fim, a modulação do sinal (modulação AM banda simples) gera o ruído branco mostrado na Figura 6-27.

Cabe notar que tanto o espectro real quanto o simulado (linhas verde e vermelha, respectivamente) sofrem as mesmas operações matemáticas, porém apenas o espectro verde parece-se com uma onda de rádio de amplitude modulada (AM).

O código fonte deste código em *Matlab*[®] está presente nos anexos. O programa é inspirado na biblioteca *Allfitdist*^[43], que foi totalmente refeita para ser útil ao propósito do trabalho.³⁹

6.7 COMENTÁRIOS FINAIS EM TORNO DOS RESULTADOS DESTE CAPÍTULO

Lembramos que a distribuição de fótons é um fenômeno aleatório, precisando de sensibilidade alta para cálculo de aproximações, e consequentemente, distribuições munidas de mais e mais parâmetros para fazer ajustes sensíveis. O método *Monte Carlo* se mostra uma distribuição mais aproximada. Os dados obtidos com *Monte Carlo* não seguem vícios e não é possível demodular nenhum sinal.

³⁹ Importante salientar que a limpeza do espectro não necessita da simulação Monte Carlo. Como não existe uma opção automática, em um primeiro momento a simulação e o espectro real podem consistir nos mesmos dados. Depois que o espectro é quantificado e simulado, a rotina do programa se torna completa.

Para o equipamento, supôs-se que os dados são aproximadamente contínuos entre canais próximos, o sinal restante, portanto, é ruído. Por demodulação AM foi possível converter a amplitude de dados para o domínio do tempo. Para demodulação foi utilizado o ciclo do *clock* principal, 8Mhz como F_{sample} , e por uma questão empírica, o quarto de onda como $F_{carrier}$, obtendo-se valores para a volta ao domínio do tempo.

Foi possível perceber, visualmente, que o ruído é um fantasma do próprio espectro, conforme mostrado na Figura 6-23, sendo porém um sinal original, direto do ADC do FET do equipamento.

Figura 6-25 – Histograma do espectro real e de simulação Monte Carlo

Figura 6-26 – Eliminação de ruído (erro CDF)

Figura 6-27 – Ruído interferente

Um transistor de efeito de campo possui três pinos: gate, dreno e source. No caso de EDXRF os dados já saem do sensor, um fotodiodo (também chamado de Diodo Drift) sensível a raios-X, com alguma amplificação. Este diodo aciona um transistor de efeito de campo presente na mesma pastilha (evita perda de sinal). O transistor por sua vez é acionado pelo gate, analogamente como se aciona um pedal de freio de um veículo, ou seja, uma pequena força do pé impulsiona uma grande força na pinça de freio assim como o acionamento analógico do gate faz o source despejar elétrons no dreno (ou remover se for um transistor do tipo p)⁴⁰.

O transistor de Efeito de Campo possui uma propriedade elétrica, determinada pela equação de transcondutância aproximada, para um sistema de segundo grau.

$$I_D = I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GSCorte}}\right)^2 \quad (25)$$

onde I_D é a corrente de dreno, V_{GS} é a tensão entre gate e source, I_{DSS} é a corrente máxima de dreno (conhecida por estrangulamento ou *pinch-off*) e $V_{GSCorte}$ a máxima tensão entre gate e source. O sinal original, portanto, é aproximadamente uma equação de segundo grau.

Vamos supor que um fabricante de amplificadores operacionais (componentes utilizados na pré-amplificação, filtragem de frequências, operações de sinal incluindo soma, subtração, divisão, derivação, integração e todo tipo de operação analógica) utilize transistores FET para obter uma alta impedância de entrada, mas faça as conversões quadráticas para linear utilizando pequenos passos lineares. É óbvio que os dados “não casam” entre as faixas, como evidência, o sinal amplificado possui “trepidações” como ilustrado pela Figura 6-28.

40 O transistor de Efeito de Campo foi inventado por Julius Edgar Lilienfield em 1923, o que dificultou na década de 1940 a patente do transistor bipolar. Se ensina extensivamente que o transistor foi inventado em 1947 nos laboratórios Bell (hoje subsidiária da Nokia) por John Bardeen e Walter Houser Brattain e demonstrado em 1948 por William Bradford Shockley, que rendeu prêmio Nobel aos três em 1956. Ironicamente a tecnologia mais moderna vem do efeito de campo, pois são transistores de baixa perda e alta impedância de entrada.

Figura 6-28 – Sinal de um termômetro LM35 medido com um Arduino-UNO com e sem pré-amplificador (LM324). O sinal foi amplificado em dez vezes, assim foram utilizados mais canais do ADC do Arduino (curva mais “lisa”), mas note pequenas tremulações na amplificação, porque a curva quadrática é formada por pequenas equações de reta.

Para o sinal interferente, supondo-se ajuste de segundo grau, a correlação se mostrou próxima de 1 com valores experimentais de "canais suspeitos de serem picos" com a respectiva energia. Foi possível se obter um filtro eficiente, que elimina os “fantasmas”, utilizando-se o código apresentado em anexo.

A eliminação de “fantasma”, assim, é o principal aspecto do presente capítulo. Com isto, picos “misteriosos” (que sugerem a presença de elementos pouco razoáveis) podem ser eliminados dos espectros.

Na obtenção do espectro fantasma, uma simplificação feita corresponde a adotar a curva da distribuição empírica (ECDF) como portadora de sinal (para obtenção do que chamamos de erro, que na verdade é um ruído, um desvio de uma curva que deve servir a uma distribuição contínua). Infelizmente, isto elimina o dado real do background. Essa deficiência é corrigida utilizando-se proporções de espectro (sinal demodulado multiplicado pelo valor do respectivo canal no espectro original), para obter o sinal real. Com apenas uma etapa de cálculo foi possível se verificar apenas distribuição contínua no espectro, ou seja, com muito pouco ruído.

No *Matlab*[®] foi utilizado um código bem sensível de distribuições (o *Allfitdist*), que pode assimilar espectros em distribuições sensíveis, mas para isso foi necessário normalizar o espectro e colocá-lo em escala logarítmica. Entretanto, o método de *Monte Carlo* forneceu a distribuição mais adequada.

Para provar isto, foi necessário fazer simulações precisas, em especial com respeito ao espectro incidente. Os sinais de feixe incidente injetado no programa XMI-MSIM sofreram uma filtragem realizada pelo software *PyMCA*, portanto esses dados injetados são contínuos. Como o sinal de espectro está seguindo uma distribuição contínua, no domínio da frequência, é justo que o equipamento detecte um sinal contínuo no domínio do tempo, ou seja, seguir uma função, no caso, uma equação de décimo grau calculada pelo Software *PyMCA*. Ou seja, o espectro incidente foi assumido como uma função contínua. Dessa forma foi possível obter sinais de simulação com menos ruídos.

Com bons espectros simulados é possível se obter espectros compatíveis com os efeitos cascata de várias hierarquias de fluorescência. Espectros simulados possuem a geração, no caso do XMI, até a terceira hierarquia de fluorescência. Esses picos são calculados até a segunda hierarquia de fluorescência pelo software *PyMCA*. Foi verificado que a ordem de precisão de um espectro simulado analisado com o *PyMCA* segue uma ordem de precisão alta. Por esta razão, adotou-se o espectro simulado via *Monte Carlo* pelo software XMI-MSIM, como precursor de uma análise quantitativa de boa qualidade.

Outra contribuição apresentada no trabalho corresponde à utilização do parâmetro θ , com valor entre 0 a 100%, que pode definir a qualidade de um espectro gerado por via de simulação, canal a canal, em comparação com um espectro obtido real. Verificou-se que a qualidade de simulação aumenta com o tempo vivo do ensaio. Este parâmetro pode calcular o real tempo morto do equipamento, se assumirmos a suposição de que o espectro gerado por

simulação esteja em escala. Para a realização de cada estágio de determinação de θ , os espectros do simulador *Monte Carlo* sofrem um ajuste do tempo de tempo vivo. Como os cálculos de simulação de *Monte Carlo* envolvem manipulação de muitos dados, o método proposto envolve grande quantidade de tempo computacional.

7 CONCLUSÕES

Para solos e lamas, foi possível obter composições absolutas com desvios razoavelmente baixos, devido ao uso de padrões internos adicionados. Os procedimentos utilizados podem ser aplicados em campo,

Mesmo sem a adição de padrões internos, observou-se que os resultados dos ensaios, utilizados com cautela, podem ser úteis para comparações de teores relativos de metais pesados em solos e lamas de rejeitos.

O uso de fluorescência secundária com alvo de Fe levou a excelentes resultados em termos de correlação entre área dos picos e teores nominais de V e Ti (ambos em relação ao Fe).

Foi possível conciliar os resultados obtidos com feixe direto e com fluorescência secundária para a análise de padrões de aço, com resultados finais satisfatórios em termos de desvios em relação aos teores nominais.

Desenvolveu-se uma rotina em *Matlab*[®] que permite a eliminação dos chamados “fantasmas” presentes nos espectros, que, ainda é experimental e novo

Desenvolveu-se o uso de um parâmetro numérico (θ) que pode ser utilizado como uma nova forma de calcular o “tempo morto” do equipamento na obtenção de espectros, e que pode ser usado para definir qualidade de espectro, melhorar a análise quantitativa e ajudar em uma nova forma de expressar um desvio de medida (erro).

Por fim, foi introduzido o uso de técnicas de análise multivariáveis, em um estudo de caso, para identificação de padrões.

REFERÊNCIAS

1. AKBULUT, S.; CEVIK, U.; ALI VAN, A.; DE Wael, K.; VAN GRIEKEN, R. Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media. *Chemosphere*, v.96, p.16-22, 2014
2. ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: B.J. Alloway (Ed.). *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 1995. p. 38–57. Apud 33.
3. Amptek. Manual do tubo Minix Amptek. Disponível em : www.amptek.com/pdf/minix.pdf. <Acesso em 20 de jan de 2018>
4. APPOLONI, C. R. Non-destructive analysis of brazilian archaeological pottery from the region of Londrina city. In: *5th international conference: non-destructive testing and Environmental Evaluation for Study of works of art*, 1996. V.01, pp. 75-88.
5. APPOLONI, C. R. *Revista do museu de arqueologia e etnologia*, 1997, v.2, pp 135-149.
6. APPOLONI, C. R. ; QUIÑONES, F. R. E. ; ARAGÃO, P. H. A. ; NASCIMENTO, V. F. ; O FILHO, A. ; SANTOS, L. M. ; SILVA, P. F. . Estudio de EDXRF de ceramicas arqueológicas tupiguarani. In: VI Seminario LatinoAmericano de Análises por Técnicas de Rayos X, Huerta Grande, Argentina, 1998, p. 37-37 (1998).
7. APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S.; SOUZA, E. De. A gamma-ray study of Indian ceramics from southern Brazil. In: *4th international conference: non-destructive testing of works of art, Berlin, 3-8 October 1994*. 1994. V.01, pp. 135-149.
8. BARKLA C.G.; SADLER C.A. Homogeneous secondary Roentgen radiations. *Philos Mag* 16, 550 (1908)
9. BARRETO, S. R. G; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, E de; FILHO V. F. do N.; ARAGÃO, P. H. A.; SCARMINIO I. S.; BARRETO W. J. Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessie extraction methods. *Talanta*, v. 64, p.345-354, 2004.
10. BEATTY R.T. The direct production of characteristic Röntgen radiations by cathode particles. *Proc R Soc Lond A* 87, 511 , 1912

11. BERNASCONI, G.; TAJANI, A.; KREGSAMER, P., 2000. Manual for QXAS/AXIL. Versão 3.5. IAEA, Vienna
12. BRASIL; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. *Diário Oficial da União*, 2009.
13. CALZA, C.; ANJOS, M. J. ; BRANCAGLION JR, A.; SOUZA S. M. DE; LIMA, T. A.; LOPES, R. T. Fluorescência de Raios X Aplicada à Arqueometria. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*. v.1, n.6, p. 338 – 342, março de 2006, AERPA Editora.
14. CAMPOS, M.C.C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência*, v.6, n.3, p.547-565, 2010.
15. CESAREO, Roberto. X-ray physics. Interaction with matter, production, detection. *Rivista del Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica*, 2000, 23.7: 231.
16. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005, anexo único, “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”
17. CHARLATCHKA, R.; CAMBIER, P. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, Amsterdam, v.118, p.143–167, 2000.
18. CLAISSE F. QUINTIN M. Generalization of the Lachance– Traill method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis. *Canadian Journal of Spectroscopy*, v.12, p.129-134, 1967.
19. CORSTER, D, VON HEVESY, G. *Nature*, Land. 111,79, 182 (1923).
20. CRISS JW, BIRKS LS. *Anal. Chem.* 1968; 40: 1080-1086.
21. Elam, W. T., Ravel, B. D., & Sieber, J. R. (2002). A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(2), 121-128.
22. FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; DOS ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, n.3, p.699-705, 2006.

23. FERRAJUOLO, A. " *Pro exoneratione sua propria conscientia*": le accuse per stregoneria nella Capua del XVII-XVIII secolo (Vol. 48). FrancoAngeli. 2000.
24. GILFRICH J.V.; BIRKS L.S. Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis. *Anal Chem* 40, p.1077, 1968.
25. GLOCKER R, SCHREIBER H, Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums. *Ann Phys* 85, 1089–1102 (1928)
26. GAZANO, V.S.O; CAMARGO, I.M.C.; FLUES, M. Contaminação de um solo por Cd, Mn, Pb e Zn provenientes de pilhas comuns do tipo zinco-carbono In: I International Congress on Subsurface Environment, 2009, São Paulo. Proceedings, 2009.
27. HORCKMANS, L.; SWENNENA, R.; DECKERSB, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, v.59, p.279-304, 2005.
28. JENKINS R.; GOULD R.W.; GEDCKE D. Quantitative x-ray spectrometry. New York: M. Dekker, c1995.
29. JENKINS R. X-ray fluorescence spectrometry. New York : J. Wiley, 1988.
30. JORGENSEN, N.; LAURSEN, J.; VIKSNA, A.; PIND, N.; HOLM, P.E. Multi-elemental EDXRF mapping of polluted soil from former horticultural land. *Catena*, v.31, p.43-52, 2005
31. KAKATI, Ranjan Kr; KAKATI, Lukendra; RAMACHANDRAN, T. V. Measurement of uranium, radium and radon exhalation rate of soil samples from Karbi Anglong district of Assam, India using EDXRF and Can technique method. *APCBEE procedia*, 2013, 5: 186-191.
32. KRAMERS H. A. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. *Philos Mag* 46, p.836–871, 1923
33. LACHANCE G. R.; CLAISSE F.; *Quantitative X-ray fluorescence analysis theory and application*. New York : Wiley, c1995.
34. MELQUIADES, F.L.; ANDREONI, L.F.S.; THOMAZ, E.L. Discrimination of land-use types in a catchment by energy dispersive X-ray fluorescence and principal component analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v.77, p.27-31, 2013.

35. MOSELEY H.G.J. The high frequency spectra of the elements. *Philos Mag* 26,1024–1034 (Part 1) , 1913
36. MOSELEY H. G. J. The high frequency spectra of the elements *Philos Mag* 27, 703–714 (Part 2) 1914
37. MURAT, M.; SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and concrete research*, 1996, 26.3: 377-385.
38. OLMO, I. Fernandez; CHACON, E.; IRABIEN, A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31.8: 1213-1219.
39. PINTO, H. P. F. Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. Dissertação (Engenharia Química) - Escola Politécnica da USP, 2013
40. POTTS, Philip J.; WEST, Margaret (ed.). *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis*. The Open University, Milton Keynes, UK. The Royal Society of Chemistry 2008, Cambridge, Inglaterra.
41. RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; BARBOSA, M D L; LIMA, S. C.; MELO, H G; NEIVA, A. C. Analysis of corrosion products in some metallic statuettes of the Museum of Archaeology and Ethnology (MAE-USP). In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005 - VII ENAN, 2005, Santos - SP. Anais da International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005 - VII ENAN, 2005.
42. SCHOONJANS, Tom, *et al.* A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers—Part 5: Polarized radiation, stratified samples, cascade effects, M-lines. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 70: 10-23.
43. SHEPPARD, M. Allfitdist. *MATLAB Central File Exchange*, Retrieved, 2012, 1.02: 2015.
44. SHERMAN, Jacob. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 1955, 7: 283-306.
45. SINGH, Tony Sarvinder; PANT, K. K. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131.1-3: 29-36.

46. SIEGBAHN, Manne. Relations between the K and L Series of the High-Frequency Spectra. *Nature*, 1916, 96.2416: 676.
47. Solé, V. A.; Papillon, E., Cotte, M., Walter, P. H.; Susini, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63-68.
48. STEPHEN, John R., *et al.* Effect of toxic metals on indigenous soil β -subgroup proteobacterium ammonia oxidizer community structure and protection against toxicity by inoculated metal-resistant bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65.1: 95-101.
49. TERTIAN R.; CLAISSE F. Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. Philadelphia : Heyden, c1982.
50. THOMÉ, L.C.P. Bioacumulação de íons Pb^{2+} na macrófita *Salvinia Auriculata*. 2008, 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNIOESTE, Toledo – PR.
51. TOBÍAS, F.J.; BECH, J.; ALGARRA, P.S. Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. Kluwer Academic Publishers: Water, Air, and Soil Pollution, v.100, p.63-78, 1997.
52. TOWNSEND, T.; TOLAYMAT, T.; LEO, K.; JAMBECK, J. Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. *Science of the Total Environment*, pages 1-11, 2004.
53. TRAILL, R. J.; LACHANCE, G. R. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. II. *Application to a multi-component alloy system: Canadian Spectroscopy*, 1966, 11: 63-71.
54. VERMA, Hem Raj. *Atomic and nuclear analytical methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
55. VINCZE, Laszlo; JANSSEN, Koen; ADAMS, Fred. A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometers—I: Unpolarized radiation, homogeneous samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1993, 48.4: 553-573.

ANEXO 1

CÓDIGO FONTE PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO FANTASMA

```

clc
close all
clear all

%-----
%Opções do usuario
y = NBS(:,2); % Colocar aqui o espectro
data =(log(y+(exp(1)/10))); % Normalizando espectro
y2 = NBS2(:,2)./0.775;% Colocar aqui espectro simulado e o teta chap
data2 =(log(y2+(exp(1)/10))); % Normalizando espectro

%-----
%histograma
nbins = max(min(length(data)./10,100),50);
xi = linspace(min(data),max(data),nbins);
dx = mean(diff(xi));
fi = histc(data,xi-dx);
fi = fi./sum(fi)./dx;
xz = xi';
freq = [xz(:,1) fi(:,1)]; %eixos x e y (histograma)

%-----
%histograma simulado
nbins = max(min(length(data2)./10,100),50);
xi = linspace(min(data2),max(data2),nbins);
dx = mean(diff(xi));
fi = histc(data2,xi-dx);
fi = fi./sum(fi)./dx;
xz = xi';
freq2 = [xz(:,1) fi(:,1)]; %eixos x e y (histograma)

%-----
%histograma branco
freq3 = fit(freq(:,1), freq(:,2), 'smoothingspline');
freq3 = freq3(freq(:,1));
freq3 = [freq(:,1) freq3];

%-----
%Dados CDF
[fi xi] = ecdf(data); %CDF empírica
xi(1)=[];
fi(1)=[];
[fi2 xi2] = ecdf(data2);
xi2(1)=[];
fi2(1)=[];
fi2 = interp1(xi2, fi2, xi, 'cubic');
fi3 = fit(xi, fi, 'smoothingspline');
fi3 = fi3(xi);
aux = interp1(freq(:,1), freq(:,2), xi, 'cubic');
aux2 = interp1(freq3(:,1), freq3(:,2), xi, 'cubic');
fi3 = fi3+(aux - aux2);

ys=fi2;

```

```

ys2=fi3;
%-----
%Modulação de sinal
sinal = [exp(xi), bsxfun(@minus,ys2,fi)]; %Montando matriz
fs=8e6; %Frequência de amostragem = 8Mhz clock;
fc= fs/4; %"Quarto de onda", estimado
ysingleOri = ssbmod(sinal(:,2),fc,fs);
ydoubleOri = ammod(sinal(:,2),fc,fs);
ydemodOri = amdemod(sinal(:,2),fc,fs);
% correl=corrcoef(ysingle,ydouble);
%---Tratando dados----
ysingle=sqrt((ysingleOri).^2); %Estereo para Mono
ydouble=sqrt((ydoubleOri).^2); %Estereo para Mono
ydemod=sqrt((ydemodOri).^2); %Estereo para Mono

x2=(1:(size(xi)-1)/(size(data) -1):size(xi))';
x= (1:1:size(xi))';
ysingle = interp1(x,ysingle, x2, 'cubic'); %Acertando dimens
ydouble = interp1(x, ydouble, x2, 'cubic'); %Acertando dimens
ydemod = interp1(x, ydemod, x2, 'cubic'); %Acertando dimens
ysingle_smooth = fit(x2, ysingle, 'smoothingspline'); %fitting
ysingle_smooth = ysingle_smooth(x2);
data_filtro= (1-ysingle_smooth).*data;
%-----
%Mais histograma - filtro
nbins = max(min(length(data_filtro)./10,100),50);
xix = linspace(min(data_filtro),max(data_filtro),nbins);
dx = mean(diff(xix));
fix = histc(data_filtro,xix-dx);
fix = fix./sum(fix)./dx;
xzx = xix';
freq4 = [xzx(:,1) fix(:,1)]; %eixos x e y (histograma)
%-----
%Mais Dados CDF
[fi4 xi4] = ecdf(data_filtro); %CDF empírica
xi4(1)=[ ];
fi4(1)=[ ];
fi4 = interp1(xi4, fi4, xi, 'cubic');
ys3 = fi4;
%-----
%Figura do espectro
figure
hold on
plot(x1,smooth(data), 'color', [20 20 220]/255, 'LineWidth',1.5);
hold on
plot(x1,smooth(data2), 'color', [220 20 20]/255, 'LineWidth',1.5);
hold on
plot(x1,smooth(data_filtro), 'color', [200 20 210]/255, 'LineWidth',1.5);

data3 = (data-data2)+1;
data3 = smooth(data3);
ar=area(x1,data3,-2);
set(ar,'EdgeColor',[13 98 183]/255);
set(ar,'FaceColor',[118 182 245]/255);

```

```

data4 = (data-data_filtro);
data4 = smooth(data4);
ar2=area(x1,data4,-2);
set(ar2,'EdgeColor',[98 13 183]/255);
set(ar2,'FaceColor',[182 118 245]/255);

hold off
legend('Real', 'Simulação MC','Real Filtro', 'Resíduo MC','Resíduo com Filtro',
'Location','NE')
xlabel('Energia (keV)');
ylabel('Contagens (ln)');
title('Espectros Real e Simulado');
axis([1, 33,-1 ,13])
%-----
%Gráfico PDF
figure
bar(freq(:,1),freq(:,2),'FaceColor',[100 158 255]/255,'EdgeColor','k');
hold on;
plot(freq2(:,1),freq2(:,2), 'color', [220 20 20]/255, 'LineWidth',2.5);
hold on
plot(freq3(:,1),freq3(:,2), 'color', [20 220 20]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on
plot(freq4(:,1),freq4(:,2), 'color', [200 20 210]/255, 'LineWidth',2.5)
axis([-2, 12,0 ,1])
legend('Real', 'Simulação MC', 'Branco','Real Filtro', 'Location','NE')
xlabel('Contagens (ln)');
ylabel('Densidade de probabilidade');
title('Função de densidade de probabilidade');
grid on
hold off

%-----
%Gráfico CDF
figure
subplot(2,1,1)
plot(xi,fi,'color',[20 20 220]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on
plot (xi, fi2,'color',[220 20 20]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on
plot (xi, fi3, 'color',[20 220 20]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on
plot (xi, fi4, 'color',[200 20 210]/255, 'LineWidth',2.5)
axis([-2, 12,0 ,1])
legend('Real', 'Simulação MC', 'Branco', 'Real Filtro', 'Location','NE')
xlabel('Contagens (ln)');
ylabel('Probabilidade Cumulativa');
title('Função de distribuição cumulativa (CDF)');
grid on

subplot(2,1,2)
plot(xi,(bsxfun(@minus,ys,fi).^1), 'color',[220 20 20]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on

```

```

plot(xi,(bsxfun(@minus,ys2,fi).^1), 'color',[20 220 20]/255, 'LineWidth',2.5)
hold on
plot(xi,(bsxfun(@minus,ys3,fi).^1), 'color',[200 20 210]/255, 'LineWidth',2.5)
hold off
axis([-2, 12,-0.1 ,0.1])
legend('Simulação MC', 'Branco','Real Filtro','Location','NE')
xlabel('Contagens (ln)');
ylabel('Erro');
title('Erro CDF');
grid on

%-----
%Gráfico Alinhamento de Fases
figure
plot(ysingleOri,ydoubleOri, '.', 'Color',[60 220 220]/255)
legend('Alinhamento de Frequências de Amostragem e Portadora','Location','NE')
xlabel('Modulação AM banda simples');
ylabel('Modulação AM banda dupla');

%-----
figure
plot(ysingle_smooth, 'Color',[240 20 180]/255)
legend('Sinal do ruído branco','Location','NE')
xlabel('Canais');
ylabel('Fração de Contagens');
axis([0, 4096,0 ,0.05])

%-----
%Fechando auxiliares
%clear AIEsc Cu IPT NBS NBS2 RAgA4 RTA2 RTA4 RTA8
%clear aux aux2 dx fx fc fs fi3 freq freq2 freq3 fs nbins
%clear xz x x2 y y2 ys ys2

```

ANEXO2

ANÁLISE QUÍMICA DE SOLOS

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

RELATÓRIO: FRX 362-18

REQ: 0552-18

DATA: 22/05/2018

CLIENTE: Augusto Camara Neiva

1. MÉTODO: Os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca PANalytical, modelo Zetium. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020°C por 2h. Os valores expressos foram normalizados a 100%.

2. RESULTADOS:

Nº LCT	3468	3469
Amostra	Solo	Lama
MgO (%)	0,10	0,09
Al ₂ O ₃ (%)	37,8	2,91
SiO ₂ (%)	32,8	10,6
P ₂ O ₅ (%)	0,07	0,15
SO ₃ (%)	0,17	5,43
K ₂ O (%)	0,21	0,04
CaO (%)	0,10	0,28
TiO ₂ (%)	2,40	0,14
V ₂ O ₅ (%)	0,08	<0,01
Cr ₂ O ₃ (%)	0,04	<0,01
MnO (%)	<0,01	4,52
Fe ₂ O ₃ (%)	11,9	62,9
SrO (%)	<0,01	<0,01
Y ₂ O ₃ (%)	<0,01	<0,01
ZrO ₂ (%)	0,10	<0,01
Nb ₂ O ₅ (%)	<0,01	<0,01
PF (%)	14,2	12,9

Profa. Dra. Carina Ulsen
Coordenadora do LCT

Dra. Maria Manuela Tassinari
Pesquisadora Sênior

Saulo Colenci
Pesquisador
CRQ 04262337-4ºR

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) alíquota(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

Verifique a autenticidade deste documento em www.lct.poli.usp.br utilizando o código **QVPA-KDPA-CMSA-ABLB**

Relatório FRX 362-18

Página 1 de 1

ANEXO3

ANÁLISE QUÍMICA DE MINÉRIOS

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
Tel: 11 3091-5151 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

RELATÓRIO: AQ 0904-15

REQ: 01003-15

DATA: 16/12/2015

CLIENTE: Fernando José Gomes Landgraf

1. MÉTODO: Os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020°C por 2h. Os valores expressos foram normalizados a 100%.

2. RESULTADOS:

Nº LCT	5622	5623
Amostra	Amostra 155	Amostra 156
MgO (%)	0,166	0,227
Al ₂ O ₃ (%)	0,493	0,192
SiO ₂ (%)	0,906	1,32
P ₂ O ₅ (%)	0,182	0,257
SO ₃ (%)	0,019	0,056
Cl (%)	<0,001	0,010
K ₂ O (%)	0,030	0,020
CaO (%)	0,021	0,058
TiO ₂ (%)	2,36	2,89
V ₂ O ₅ (%)	0,452	0,443
Cr ₂ O ₃ (%)	0,067	<0,001
MnO (%)	0,304	0,245
Fe ₂ O ₃ (%)	94,9	93,5
NiO (%)	<0,001	0,033
ZnO (%)	0,033	0,026
SrO (%)	<0,001	0,022
Nb ₂ O ₅ (%)	0,018	<0,001
PbO (%)	0,037	0,030
PF (%)	gf	0,69

*gf: ganho ao fogo

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT Poli/USP

Dra. Juliana Ratti
Pesquisadora do LCT Poli/USP
Química - CRQ 04105009-4ªR

Paulo A. Feldbaum
Pesquisador do LCT Poli/USP
Químico - CRQ 04162927-4ªR

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) alíquota(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.