**Universidade de São Paulo**
**São Paulo**
**Engenharia Química**

# Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

**Herbert Prince Favero Pinto**

**São Paulo**
**2013**

**Herbert Prince Favero Pinto**

# Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

Dissertação apresentada como exigência para obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

Orientador: Augusto Camara Neiva

**São Paulo**
**2013**

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

São Paulo, 09 de setembro de 2013

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador_____

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Pinto, Herbert Prince Favero**
**Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva / H.P.F. Pinto. – Ed.rev.- São Paulo, 2013.**
**137 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Fluorescência de raios-X 2. Espectroscopia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Augusto Camara Neiva, por ter acreditado em mim desde o início, pela orientação, pelo constante estímulo transmitido durante o trabalho e pelo companheirismo.

Ao professor Nemitala Added, do IFUSP, por nos ter presenteado com colimadores de tântalo para nossos dois tubos de raios-X novos e pelo companheirismo.

À professora Marcia Rizzuto, do IFUSP, e sua equipe, por ter nos dado o prazer de trabalhar em conjunto.

Ao Alexandre da secretaria por ter ligado em meu celular quando eu passei na prova do mestrado, pois eu pessoalmente não acreditava ter passado. Sem essa ligação essa página possivelmente estaria em branco.

A todos que contribuíram direta e indiretamente, na execução deste trabalho, que pra mim tem uma importância muito maior do que o título.

## RESUMO

Este trabalho apresenta estratégias para análise quantitativa e semiquantitativa por *Espectrometria de Fluorescência por Dispersão de Energia de Raios-X* (*EDXRF*) em três situações típicas: a) materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente dentro do campo de detecção da técnica (análise quantitativa), b) materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente fora do campo de detecção da técnica (análise quantitativa de elementos minoritários detectados) e, c) materiais heterogêneos em camadas sobrepostas cujos componentes de interesse analítico estejam dentro do campo de detecção da técnica (análise semi-quantitativa de elementos detectados). O trabalho descreve os dois espectrômetros utilizados para as medidas, desenvolvidos no laboratório. Para a determinação das áreas dos picos, foi utilizado principalmente o software PyMCA, desenvolvido pelo CERN. Para a determinação de composições, foram utilizados dois softwares de análise quantitativa que utilizam o método dos Parâmetros Fundamentais. O primeiro é o PyMCA, que efetua de forma integrada o ajuste dos picos e a determinação dos teores. O segundo pertence ao pacote Ara-Lihuen, desenvolvido no próprio laboratório, e obtém teores a partir de áreas dos picos. O trabalho apresenta o desenvolvimento de rotinas do Ara-Lihuen que permitem a verificação de etapas intermediárias de cálculo.



**Palavras-chave:** Fluorescência de Raios-X, EDXRF, Ara-Lihuen, PyMCA.

## ABSTRACT

This work presents the strategies for quantitative and semi quantitative analyses by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) in three typical situations: a) homogeneous materials whose components are mainly within the field of detection of the technique (quantitative analysis), b) homogenous materials whose components are mostly outside the field of detection of the technique (quantitative analysis of low-content detected elements), and c) heterogeneous materials in superposed layers (semi-quantitative analysis of detected elements). The work describes the two spectrometers used for measurement, developed in the laboratory. For the determination of peak areas, it was used mainly PyMCA software developed by CERN. For the determination of compositions, two quantitative Fundamental-Parameters based (FP) softwares were used. The first is PyMCA, that performs simultaneously the fitting of peaks and the determination the contents. The second belongs to the Ara-Lihuen package, developed in the laboratory, and obtains contents from peak areas. The work presents the development of Ara-Lihuen routines that allow verification of intermediate calculation steps.



**Keywords:** X-Ray Fluorescence, EDXRF, Ara-Lihuen, PyMCA.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 2.1** – Estrutura geral da apresentação do texto.....18

**Figura 2.2** - Esquema do mecanismo de fluorescência de raios X. (A) Interação do fóton primário de raios-X com o orbital de um átomo causando ionização da camada K. (B) Relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada L para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-L2,3 (Kα). (C) De modo competitivo de relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada M para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-M2,3 (Kβ). (D) Captura Interna de uma fluorescência de raios-X que leva à emissão de um elétron Auger.....20

**Figura 2.3** - Gráfico do coeficiente de atenuação(μ) versus comprimento de onda(λ) para o elemento ferro na região em torno da borda de absorção K, baseado nos dados de Dalton e Goldak apontados por Lachance e Claisse (1995).....23

**Figura 2.4** – A esquerda um perfil energético de um tubo de Ag e a direita um de Cr. Em ambos são plotados ai de intensidades. Um perfil energético incidente afeta completamente um pico, portanto tem de ser levado em conta esse perfil a cada ponto infinitesimal.....29

**Figura 2.5** - Curva de intensidades de Mo com absorção e reforço .....34

**Figura 2.6** – Determinação do número de camadas do *sfumato* na Mona Lisa. À esquerda, posição das análises na tela. No centro, espectros obtidos e evolução do sinal Fe-K e da relação Pb-M e Pb-L. À direita, o equipamento de EDXRF.(VIGUERIE et al, 2010) .....37

**Figura 2.7**– Mapa do Porto e Vila Nova de Gaia, mostrando a localização das fábricas de faianças.concentração conhecida e volume conhecido, volume conhecido de matriz e completa-se o volume com o solvente da solução de concentração conhecida.....41

**Figura 3.1** - Modelo esquemático de um sistema analisador XRF mostrando os principais componentes instrumentais. O arrefecimento com água é necessário em tubos grandes. Em tubos médios, pode ser usado arrefecimento a ar forçado, e em tubos pequenos arrefecimento a ar sem necessidade de ventilação forçada. .....43

**Figura 3.2** – A: montagem provisória do equipamento; B destaque para os colimadores; C: suporte de duralumínio; D: primeira bancada construída para o equipamento permanecer fixo. .....44

**Figura 3.3**– A: demonstração de leveza e flexibilidade do equipamento; B uso do equipamento para amostras verticais; C: uso do equipamento para amostras horizontais, com destaque para o mouse, utilizado para um controle x, y e o Jack o z; D: destaque do primeiro suporte de madeira para amostras horizontais. .....45

**Figura 3.4**– Exemplos de diferentes posições de montagem do detector. A e B: duas posições no mesmo eixo; C e D: dois eixos diferentes. .....46

**Figura 3.5**– A e B: Montagem do analisador multicanal sobre o detector; C: Base de cobre refrigerada para o detector, sobre suporte de acrílico; D: Sistema de bombeamento e refrigeração .....47

**Figura 3.6**– A e B: Placa de acrílico com linhas para verificação do posicionamento da amostra; C e D: Conjunto de apontadores laser, sendo C: fora do espectrômetro e D:montado no espectrômetro .....48

**Figura 3.7**– Suporte com apontadores laser e webcam .....49

**Figura 3.8**– A a F: Posicionamento da distância da amostra ao espectrômetro com o laser, tiradas com a webcam do equipamento, sendo A: distância correta; B: aquém da distância; C: além da distância correta; D: moeda de R$1,00; E: região de liga de cobre; F: região de liga ferrosa.....49

**Figura 3.9**– A e B: Amostra de cobre de 2x2x0,2mm na otimização do posicionamento x-y-z; C, D e E: Variação do sinal no detector ao se mover amostra de cobre nas direções x, y e z, sendo C: posição x; D: posição y; E: posição Z.....50

**Figura 3.10**– Circuito identificador de tensão .....51

**Figura 3.11**– Circuito da lâmpada de aviso .....51

**Figura 3.12**– Circuito da fonte Ketek. .....52

**Figura 3.13**– Detector *Amptek*® desmontado, sendo A: tampa superior desmontada; B: desmontagem do detector; C: encaixe do detector de *Si-Drift*; D: detector removido.....53

**Figura 3.14**– Pré projeto prevendo as peças necessárias a serem usinadas, bem como a inserção tanto do detector da *Amptek*® quanto da *Ketek*®. Os projetos também prevêm o uso de um ou dois tubos, sendo que com dois tubos a eficiência de detecção é um pouco reduzida por causa da cossecante do ângulo que possui menor valor. .....54

**Figura 3.15**– A esquerda todas as peças necessárias para a estrutura física do equipamento novo. A direita Montagem com o detector *Amptek*®, um tubo de W e outro de Cr, ambos da *Oxford*®, e ao fundo a ventoinha de arrefecimento. Os tubos possuem um papel especial que marca a temperatura que o tubo chegou, porém essas marcas não se apagam quando o tubo esfria, elas servem apenas para anular a garantia caso o tubo queime. O arrefecimento mantém o tubo a 27ºC. .....54

**Figura 3.16**– A: fonte regulável de alimentação, detector antigo, fonte da caixa do PX-5, detector da *Ketek*® (antigo), dispositivo de segurança com dois potenciômetros para regulagem de tensão e corrente; B: caixa de madeira contendo amperímetros, voltímetros, cabo DB-25 para ser ligado ao dispositivo de segurança; C: montagem estrutural já contando com os colimadores de tântalo; D: todo equipamento guardado de forma fácil de ser transportada. A caixa contendo as baterias automotivas não aparece na ilustração. .....55

**Figura 3.17**– R1 e R2 = potenciômetro de precisão (10 voltas) de 10 kOhms. Os voltímetros foram calibrados de forma que 50,0 kV e 1,000 A apareçam diretamente. À parte um medidor de temperatura com o LM35, que é um CI de 3 pinos (qualquer tensão de entrada entre 5 e 30V, gnd e saída de 0-1V, sendo 100ºC/V para um terceiro voltímetro, que está calibrado para registrar diretamente a temperatura em ºC) .....56

**Figura 3.18**– Janela do software Preparação..... 58

**Figura 3.19**– Estrutura Geral Simplificada do programa “Parâmetros”.....60

**Figura 3.20**– Dados de um arquivo de saída do programa, mostrando parte da curva µtotal para o W e as interpolações feitas para as energias utilizadas para o feixe de entrada e para as energias das linhas características de saída de uma liga V-Cr-Fe-Mo-W. No detalhe, as curvas completas µtotal e µtfotoel étrico para o W.....62

**Figura 3.21**– Cálculo dos coeficientes de atenuação totais de entrada.....63

**Figura 3.22**– Cálculo dos coeficientes de atenuação totais de saída. .....63

**Figura 3.23**– Bandeira D1 e cálculo das variáveis PPuroLocal e PLigaLocal.....64

**Figura 3.24**– Rotina central .....66

**Figura 3.25**– Simulação do efeito de cada comprimento de onda do feixe incidente sobre a intensidade do pico Kα de Mo em liga 20% Mo, 30% Ag e 50% Sn.....67

**Figura 3.26**- Fluorescência primária de Y, Mo e Ag para liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag. .....67

**Figura 3.27**– Fluorescência primária e total para Y para liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag. .....68

**Figura 3.28**– Simulação do efeito da variação da composição sobre a intensidade do pico Kα de Mo em ligas Mo-Ag-Y .....68

**Figura 3.29**–Fluxograma simplificado do programa de análise quantitativa por parâmetros fundamentais.....69

**Figura 3.30**–Fluxograma simplificado da rotina de obtenção dos fatores de correção para uma amostra-padrão. .....70

**Figura 3.31**– Iteração e convergência, versão inicial.....70

**Figura 3.32**– Correlação entre RY e RMo (concentração em passos de 0,01). À esquerda: RY e RMo em função de CMo À direita: RY + RMo em função de RMo. Em destaque, ponto obtido por iteração com convergência direta para dados experimentais da amostra .....72

**Figura 3.33**– Iteração e convergência, versão com critério adicional de convergência .....73

**Figura 3.34**– Cálculo das constantes médias de correção .....74

**Figura 3.35**– Espectro: Nu inacabado 1 - fundo lilás 59 x 35, ajuste usando a configuração ¨pinacoteca3¨ .....78

**Figura 3.36**– Espectro: Infância de Giotto - 2 (folha) .....78

**Figura 3.37**– Espectro: Infância de Giotto - 3 (folha 2) .....78

**Figura 3.38**– Espectro: Paleta AJ - 4 (amarelo).....79

**Figura 3.39**– Espectro: Paleta AJ - 7 (preto) .....79

**Figura 3.40**– Infância de Giotto - 1 (pedra). Melhoria do background, à esquerda com a configuração default e a direita com a configuração modificada. .....79

**Figura 3.41**– Métodos A, B e C. .....84

**Figura 4.1**– Intensidade calculada e intensidade experimental do pico Kα do Fe em função da concentração. .....91

**Figura 4.2**– Intensidade calculada em função da intensidade experimental para os aços média-liga. a) Pelo programa “Intensidades”. b) Por correlação linear simples 92

**Figura 4.3**– Concentração experimental calculada em função da concentração nominal (amostras de aço média-liga, amostra 3 como padrão). ..... 93

**Figura 4.4**– Concentração calculada pelo nosso programa em função da concentração certificada (amostras de aço NBS, amostra 4 como padrão) ..... 94

**Figura 4.5**– Concentração calculada pelo programa “Intensidades” em função da concentração certificada (amostras de latão e bronze BAS e IPT). ..... 95

**Figura 4.6**– Concentração calculada pelo programa *PyMCA* em função da concentração certificada (amostras de aço NBS). ..... 97

**Figura 4.7**– Espectro de biodiesel com adição de 25ppm de Cu (espectrômetro da *Ketek*®, que apresenta pico-parasita de Zr em 15 e 17 keV). No detalhe Hf-L, Cu-K e Zn-K. As linhas finas verticais indicam três picos de Hf L e dois de Cu K. ..... 99

**Figura 4.8**– Espectro de biodiesel com adição de 25ppm de Cu (*Amptek*®, que não apresenta pico-parasita de Zr). No detalhe Ni-K e Cu-K. Ensaio feito com tubo de Cr da *Oxford*® e detector *Amptek*®. ..... 100

**Figura 4.9**– Curva de adição do cobre no Win-QXAS. O gráfico a esquerda corresponde a todos os pontos de análise e o da direita as médias dos pontos. Eixo das abscissas: teor de adição de cobre (PPM) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Cu. ..... 102

**Figura 4.10**– Contagem de fótons de Zr para cada um dos espectros (indicados arbitrariamente no eixo das abscissas por um número de 1 a 147). ..... 102

**Figura 4.11**– Curva de adição do cobre. Eixo das abscissas: teor de adição de cobre (PPM) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Cu. ..... 103

**Figura 4.12**– Curva de adição do zinco. Eixo das abscissas: teor de adição de zinco (ppm) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Zn. ..... 103

**Figura 4.13**– Aferições de perda de massa da emulsão biodiesel-metanol 95:5 a 70ºC ..... 104

**Figura 4.14**– Coeficientes de atenuação para metanol (esquerda) e para biodiesel (direita), supondo-se um biodiesel de composição $C_{18}H_{34}O_3$ e densidade 0,88 $g.cm^{-3}$. O metanol ($CH_4O$) possui densidade 0,79 $g.cm^{-3}$. Quanto às cores das linhas: azul = atenuação de massa coerente; vermelho = atenuação Compton; verde = foto atenuação de massa; rosa = atenuação total de massa (curvas obtidas no software *PyMCA*) ..... 105

**Figura 4.15**– Espectro típico de esmalte branco ..... 108

**Figura 4.16**– Espectro típico do núcleo da cerâmica ..... 108

**Figura 4.17**– Espectros típicos de esmaltes coloridos (sobre esmalte branco) ..... 109

**Figura 4.18**– Mesma cerâmica da mesma peça, com picos muito diferentes um do outro ..... 109

**Figura 4.19**– Esmaltes brancos: pares Ni/Si, Ni/P, Ni/K, Ni/Fe, Ni/Cd e Ni/Sn ..... 110

**Figura 4.20**– A esquerda esmaltes brancos: par Sb/Pb e a direita Esmaltes brancos: par Ti/Cu. ..... 110

**Figura 4.21**– Dendograma: todos os valores foram gerados e plotados pelo programa Minitab 15.....111

**Figura 4.22** – “Scree plot” referente a espectros de esmalte branco.....112

**Figura 4.23**– Primeira Componente versus Segunda Componente com um segmento de reta apontando para origem de valor (0,0). Note-se que o valor da Primeira Componente é finito e praticamente constante no valor aproximado de 0,26. .....112

**Figura 4.24**– Comparação de espectros correspondentes a peças de diferentes origens.....113

**Figura 4.25** – Simulação do programa Ara-Lihuen para um espectro de chumbo sob camada de manganês, sendo M, La e Lb linhas do Pb (onde a = α e b = β).....115

**Figura 4.26**– a) Arranjo experimental para simulação de camadas superpostas ao chumbo; b) - Áreas Pb-L1 e Pb-M em função da espessura de alumínio;c) - Relação Pb-M/Pb-L1 em função da espessura de alumínio.....116

**Figura 4.27**– a) - Relação Pb-L3/Pb-L1 em função da espessura de alumínio; b) Relação Pb-L3/Pb-L2 em função da espessura de alumínio.....116

**Figura 4.28**– Áreas Pb-L3 em função das áreas Pb-L1 para todos os espectros obtidos na Pinacoteca.....117

**Figura 4.29**– Histograma de frequência da relação Pb-L1/Pb-L3 para todos os espectros da Pinacoteca.....118

**Figura 4.30**– Fotografias dos quadros com os pontos analisados por EDXRF: Hora da Música (HM) à esquerda, Auto Retrato (AR) à direita. .....118

**Figura 4.31**– Exemplos de picos fitados. Linha escura: fitting; linha cinza: experimental.....119

**Figura 4.32**– Áreas de Pb-M versus Pb-L em todos os 46 espectros. Esses grupos foram selecionados de acordo com o coeficiente angular (Pb-M/Pb-L): abaixo 0,008 (losango), entre 0,008 e 0,04 (triângulo), e acima de 0,04 (círculo cheio). Alguns espectros não considerados para o fitting são identificados com círculos não preenchidos. Inserção: proporção Pb-M/Pb-L de todos os espectros de ambos os quadros (eixo horizontal: sequência arbitrária dos espectros, ordenados pelo aumento da razão Pb-M/Pb-L). .....123

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1** - Correspondência entre Siegbahn e diagrama de notação de linhas IUPAC (JENKINS, MANNE e ROBIN, 1991).....21

**Tabela 2.2** - Cálculo de $P_{(i)}$ e $P_i$ para liga Y(80%)-Mo(20 %) (LACHANCE e CLAISSE 1995). .....32

**Tabela 2.3** - Cálculo de $P_Y$ + $S_Y$ para liga Y(20%)-Mo(80%) (LACHANCE E CLAISSE, 1995). .....33

**Tabela 3.1** – Obtenção de $C_{Mo}$ e $C_Y$ para uma liga Mo-Y com valores experimentais $R_{Mo}$ = 0,7685 e $R_Y$ = 0,1954. Obteve-se convergência direta com precisão de 0,0001, resultando $C_{Mo}$ = 0,905 e $C_Y$ = 0,095.....72

**Tabela 3.2** – Obtenção de $C_{Mo}$ e $C_Y$ para outra liga Mo-Y com valores experimentais $R_{Mo}$ = 0,5700 e $R_Y$ = 0,3600. Obteve-se convergência indireta com repetição de deltas em iterações consecutivas, resultando $R_{Mo}$ = 0,5766 e $R_Y$ = 0,3641, $C_{Mo}$ = 0,7951 e $C_Y$ = 0,2049. O desvio em relação aos valores desejados foi de 1,14%. ...73

**Tabela 3.3** – Composição certificada dos padrões de aço NBS (%).....80

**Tabela 3.4** – Composição certificada dos padrões de ligas de cobre (%) .....81

**Tabela 3.5 –** Composição dos padrões de aço média liga cedidos pelo Prof. Carlos Appoloni, segundo dois métodos de análise (dados fornecidos com as amostras) ..81

**Tabela 3.6** – Composição nominal de liga comercial Al-Si (Certificado pela empresa Caporal).....82

**Tabela 4.1**– Composições calculadas para a amostra 3, usando-se as amostras 1, 5, 6, 7 e 8 como padrões.....92

**Tabela 4.2** –Tabela análises da liga de Al-Si.....98

**Tabela 4.3** - Os desvios padrão observados com dois métodos de preparação diferentes, com espectrómetro com tubo de Cr da *Oxford*® e detector *Amptek*®®...104

**Tabela 4.4** - Resultados experimentais com Biodiesel Petrobras.....106

**Tabela 4.5** – Resultados de testes de corrosão Biodiesel Petrobras B100 comparando resultados de EDXRF e de perda de massa (AQUINO et al, 2012) ...107

**Tabela 4.6** – Áreas máximas dos picos K e L dos 46 espectros.....119

## 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

NE = Número de elementos

NI = Número de intensidades

NL = Número de linhas

$\lambda$ = Comprimento de onda

$\Theta$ = Ângulo de espalhamento

$\Gamma$ = taxa de contagens por segundo

$\mu_{linear}$ = Coeficiente de atenuação total linear ($cm^{-1}$)

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

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

$\mu_f$ = Coeficiente de atenuação fotoelétrica

$\mu_s$ = Coeficiente de atenuação da amostra

$\mu'_s$ = Coeficiente de atenuação de massa do feixe de entrada

$\mu''_s$ = Coeficiente de atenuação de massa do feixe de saída

$\mu^*_s$ = 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

$\rho$ = 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.

$\Omega$ = Ângulo definido pelo colimador

$\omega$ = Rendimento de fluorescência

$\varphi'$ = Ângulo de incidência do feixe na superfície

$\varphi''$ = Ângulo de saída definido pelo colimador

x = Espessura do material absorvedor

Z = número atômico

**SUMÁRIO**


**1 OBJETIVOS** ..... 15
**2 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** ..... 16
2.1 INTRODUÇÃO ..... 16
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 19
**2.2.1 Fluorescência de raios-X** ..... 19
2.2.1.1 Geração do feixe incidente de raios X ..... 22
2.2.1.2 Atenuação dos Raios X ..... 22
2.2.1.3 Intensidade de fluorescência ..... 24
2.2.1.4 Espalhamento ..... 25
2.2.1.5 Limite de detecção ..... 26
**2.2.2 Breve histórico sobre EDXRF** ..... 27
**2.2.3 Modelamento descrito por Lachance** ..... 28
**2.2.4 Uso de EDXRF** ..... 36
**2.2.5 Radioproteção** ..... 39
**2.2.6 Breves comentários sobre os materiais analisados** ..... 40
**3 MATERIAIS E MÉTODOS** ..... 43
3.1 EQUIPAMENTO ..... 43
**3.1.1 Equipamento antigo** ..... 44
**3.1.2 Equipamento novo** ..... 53
3.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO ..... 56
3.3 SOFTWARE ARA-LIHUEN ..... 58
**3.3.1 Programa “Parâmetros”** ..... 59
3.3.1.1 Rotina central ..... 59
3.3.1.2 Preparação dos dados ..... 61
3.3.1.3 Cálculo das intensidades primárias e secundárias ..... 64
3.3.1.4 Iteração, fatores de correção e convergência ..... 68
3.3.1.5 Cálculo das constantes de correção ..... 74
3.4 SOFTWARE *PYMCA* ..... 74
3.5 ENSAIO DE AMOSTRAS HOMOGÊNEAS ..... 80
**3.5.1 Amostras-padrão de aço e de ligas de cobre** ..... 80
**3.5.2 Amostras de biodiesel com pequenos teores de cobre e zinco** ..... 82
3.5.2.1 Preparação de amostras de biodiesel com adições de cobre e zinco ..... 83

3.5.2.2 Obtenção dos espectros, identificação de picos e determinação das áreas 85
3.6 ANÁLISE DE OBJETOS HETEROGÊNEOS .....85
**3.6.1 Análise de faianças portuguesas**.....85
3.6.1.1 Dendograma.....86
3.6.1.2 Análise de Componentes Principais.....87
**3.6.2 Análise de Obras da Pinacoteca de São Paulo**.....87
**4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**.....90
4.1 ANÁLISE QUANTITATIVA COM LIGAS METÁLICAS HOMOGÊNEAS (MATERIAIS DO GRUPO A).....90
**4.1.1 Validação do programa ARA-LIHUEN**.....90
4.1.1.1 Verificação da rotina central.....90
4.1.1.2 Verificação da rotina “Desconhecidas”.....92
4.1.1.3 Verificações em novas ligas.....94
**4.1.2 Validação do programa *PyMCA***.....96
4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DE PEQUENOS TEORES DE COBRE E DE ZINCO EM BIODIESEL (MATERIAL DO GRUPO B).....99
**4.2.1 Ajuste dos espectros**.....99
**4.2.2 Comparação dos métodos de preparação das amostras**.....101
**4.2.3 Resultados para amostras com teores desconhecidos de Cu e Zn**....106
4.3 ANÁLISE QUALITATIVA EM MATERIAIS HETEROGÊNEOS (MATERIAIS DO GRUPO C).....107
**4.3.1 Resultados obtidos no Instituto Portucale**.....108
4.3.1.1 Espectros típicos.....108
4.3.1.2 Agrupamento de amostras.....109
**4.3.2 Resultados obtidos na Pinacoteca**.....114
4.3.2.1 Introdução.....114
4.3.2.2 Estudo detalhado de duas obras.....118
**5 Conclusões**.....124
5.1 SOFTWARE ARA-LIHUEN.....124
5.2 SOFTWARE *PYMCA*.....124
5.3 BIODIESEL.....124
5.4 FAIANÇAS PORTUGUESAS.....125
5.5 ANÁLISE DE OBRAS DA PINACOTECA.....126
**REFERÊNCIAS**.....127

# 1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de estratégias de interpretação de espectros obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios X portátil com três tipos gerais de materiais:

- Grupo A - Materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente dentro do campo de detecção da técnica, e para os quais seja desejado um resultado quantitativo.
- Grupo B - Materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente fora do campo de detecção da técnica, e para os quais seja desejado um resultado quantitativo dos elementos detectados.
- Grupo C - Materiais heterogêneos, eventualmente em camadas sobrepostas, cujos componentes de interesse analítico estejam dentro do campo de detecção da técnica, e para os quais seja suficiente um resultado qualitativo.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Consolidar procedimentos para a determinação das áreas dos picos característicos por meio dos softwares *AXIL* e *PyMCA*, e para a manipulação destes resultados por meio de software desenvolvido no laboratório.
- Desenvolver método de análise quantitativa para materiais do Grupo A (do Objetivo Geral), com software baseado em Parâmetros Fundamentais desenvolvido no laboratório, validando-o por meio de amostras-padrão de aço.
- Desenvolver método de análise quantitativa para materiais do Grupo B (do Objetivo Geral), por meio por meio de correlações lineares estabelecidas a partir de calibração com amostras-padrão, aplicando-o e validando-o com amostras de biodiesel contendo pequenos teores de cobre e zinco.
- Desenvolver estratégias de análise qualitativa para materiais do Grupo C (do Objetivo Geral), envolvendo a) a identificação de grupos composicionais em um dado universo de amostras, e b) a identificação de estrutura de camadas. Aplicação destas estratégias para o estudo de camadas pictóricas em pinturas sobre tela ou madeira e de camadas esmaltadas em cerâmicas decorativas.

# 2 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 INTRODUÇÃO

Esta Dissertação volta-se à utilização da espectroscopia de fluorescência de raios X para análise elementar in situ e não-destrutiva. A utilização in situ pressupõe que o equipamento deve ser transportável aos locais de análise. O trabalho está centrado na análise dos espectros e na sua interpretação. Como "análise dos espectros" entende-se a identificação de picos característicos nos espectros e a determinação de suas áreas, por meio de ajustes matemáticos. Como "interpretação dos espectros", entende-se principalmente, no caso, a simples correlação entre áreas dos picos e concentrações dos elementos correspondentes, seja quantitativa ou qualitativamente[1]. A interpretação mais geral dos resultados nos diversos objetos de análise também é discutida, mas sem um caráter central.

Estas duas atividades — determinação das áreas dos picos e conseqüente obtenção de composições — não são necessariamente estanques entre si. O software *PyMCA* (SOLÉ et al, 2007), por exemplo, pode utilizar um modelo do objeto (proposto pelo usuário) como ferramenta para o ajuste matemático do espectro, fornecendo como resultado tanto as áreas como as concentrações dos elementos[2].

A identificação de picos e determinação de suas áreas nos espectros é feita com recurso a softwares especializados, como por exemplo o *AXIL* (BERNASCONI, TAJANI e KREGSAMER, 2000), o já mencionado *PyMCA*, ou ainda alguns softwares comerciais, como, por exemplo, o programa "MCA", desenvolvido pela *Amptek*® (AMPTEK, 2011). Com qualquer um deles, contudo, a qualidade do ajuste depende da experiência do usuário, bem como de algum conhecimento sobre o objeto sob análise. É muito fácil cometer erros na identificação e quantificação de elementos

---

[1] O termo "interpretação" sem dúvida é dúbio, e poderia se referir, por exemplo, a identificações de pigmentos, especulações sobre microestruturas, etc. No presente caso, a intenção é expressar simplesmente a obtenção de composições químicas a partir dos espectros.

[2] O PyMCA procura obter o melhor ajuste do espectro a partir dos dados propostos pelo usuário, que incluem um modelo da matriz, uma lista dos elementos e picos a serem considerados, um modelo de ruído de fundo, etc. O software, contudo, não tem rotinas que visem atingir uma coerência interna entre alguns dos resultados, como por exemplo o teor de um dado elemento com base em seus picos K e o teor deste mesmo elemento com base em seus picos L. Igualmente, o programa não procura qualquer coerência entre os elementos detectados e a descrição da matriz. Assim, toda a coerência interna dos resultados fica a cargo de reajustes nos dados de entrada pelo usuário.

minoritários, sendo necessário um extremo cuidado no modelamento do ruído de fundo e na superposição com picos de elementos majoritários, picos de escape, picos-soma, etc. Assim, cada espectro exige uma atenção individual e uma configuração específica do software. Ao mesmo tempo, é interessante que se tenham configurações razoavelmente padronizadas para a análise de um dado conjunto de espectros. Procura-se apresentar uma metodologia que permita conciliar estes dois interesses e evitar uma excessiva subjetividade nos procedimentos. A interpretação dos resultados, por outro lado, é abordada na Dissertação em três situações substancialmente diferentes:

- Análise quantitativa de aços e ligas de cobre homogêneas, com software próprio (Ara-Lihuen) baseado nos chamados Parâmetros Fundamentais.
- Análise quantitativa de elementos metálicos presentes em um óleo, por meio de correlação linear a partir de calibrações.
- Análise semi quantitativa para identificação de pigmentos em telas de pintores brasileiros da coleção da Pinacoteca, e em cerâmicas decorativas do século XIX da coleção do Instituto Portucale.

Estas três situações são diferentes por diversos motivos. No caso dos aços ligados e das ligas de cobre estudados, todos os elementos majoritários são detectados pela técnica, o que não ocorre no caso dos óleos e dos pigmentos[3]. Para estes materiais, deste modo, é possível fazer um modelamento físico razoável que leve em conta apenas os elementos detectados. Assim, foi desenvolvido um software que utiliza este modelamento para ligas homogêneas e permite a determinação de suas composições a partir dos espectros.

No caso da determinação de pequenos teores de elementos metálicos em óleos, os principais elementos presentes, carbono e hidrogênio, não são detectados. Neste caso,a abordagem mais simples e direta é a determinação de uma correlação entre a área dos picos dos elementos metálicos e seu teor, a partir de ensaios com amostras-padrão. Os resultados são confiáveis porque os efeitos de absorção e fluorescência secundária são pequenos.

---

[3] A técnica, quando utilizada em atmosfera aberta, só detecta tipicamente elementos de número atômico a partir do alumínio.

No caso da identificação de pigmentos em camadas pictóricas, novamente há elementos majoritários que não são detectados, como carbono, oxigênio e hidrogênio. Além disso, as camadas não tem espessura homogênea, mesmo em telas-padrão (que são feitas artesanalmente). Finalmente, a identificação de pigmentos usualmente dependerá da relação de áreas entre elementos importantes detectados, relação esta que pode ficar mascarada quando há mistura de pigmentos, como ocorre na maioria das pinturas. Assim, a identificação adquire caráter qualitativo e fornece, por vezes, diferentes opções de respostas, requerindo-se sempre informações históricas e de outras técnicas de análise para uma ponderação mais completa.

A estrutura do trabalho é apresentada de forma simplificada na *Figura 2.1.*

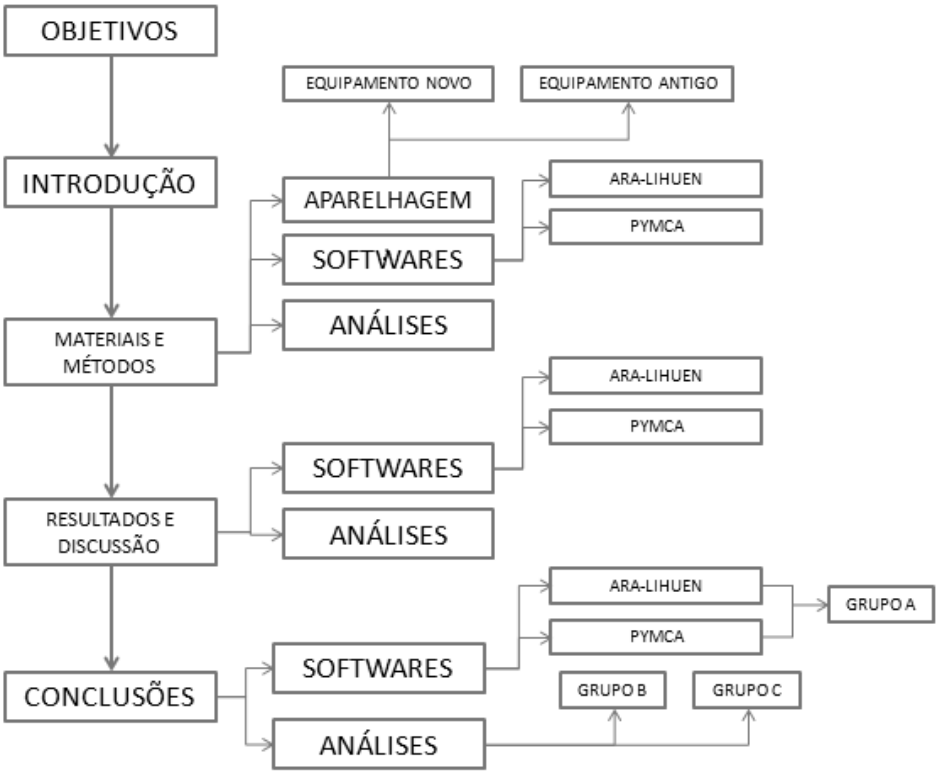


**Figura 2.1** – Estrutura geral da apresentação do texto

O Capítulo 1 apresentou os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 está apresentando uma introdução do trabalho e apresenta em seguida uma revisão bibliográfica sobre a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X, sua aplicação e seus princípios físicos. O Capítulo traz ainda uma breve revisão sobre os métodos de análise quantitativa, com ênfase para o Método dos Parâmetros Fundamentais. Finalmente, o Capítulo traz algumas informações sobre

os objetos analisados no trabalho (biodiesel, cerâmicas decorativas luso-brasileiras, pinturas do artista Oscar Pereira da Silva).

O Capítulo 3 discorre sobre materiais e métodos: apresenta as técnicas experimentais, que envolvem o projeto e a construção do espectrômetro e de seus acessórios, a definição das variáveis operacionais, o software desenvolvido localmente para manuseio de arquivos, as rotinas de uso dos softwares de ajuste de espectro para determinação das áreas dos picos, a construção e validação do software de Parâmetros Fundamentais desenvolvido localmente, e as metodologias de análise dos grupos A, B e C apresentados na seção 1.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões.

O Capítulo 5, finalmente, apresenta as conclusões.

## 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.2.1 Fluorescência de raios-X

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

$$E_{K-L3} \cong (E_K - E_{L3}) \tag{1}$$

Como ilustração desse fenômeno, tem-se a *Figura 2.2*.

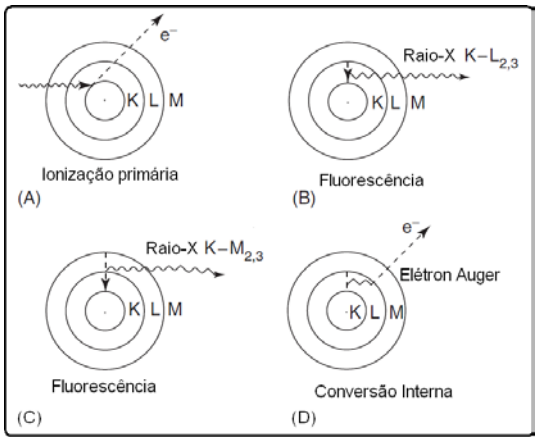


**Figura 2.2** - Esquema do mecanismo de fluorescência de raios X. (A) Interação do fóton primário de raios-X com o orbital de um átomo causando ionização da camada K. (B) Relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada L para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-L2,3 (Kα). (C) De modo competitivo de relaxamento envolvendo uma transição eletrônica a partir da camada M para a camada K acompanhada pela emissão de raios-X K-M2,3 (Kβ). (D) Captura interna de uma fluorescência de raios-X que leva à emissão de um elétron Auger.

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 (mostrado na *Figura 2.2*). 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 referidas na *Figura 2.2* são Kα e Kβ, 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 Kα 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 ($L_\alpha$, $L_\beta$, $L_\gamma$, Ll, $L_\eta$, $M_\alpha$ e $M_\beta$). 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 $K_{\alpha1}$ e $K_{\alpha2}$ 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 na *Tabela 2.1*.

**Tabela 2.1** - Correspondência entre Siegbahn e diagrama de notação de linhas IUPAC (JENKINS; MANNE ; ROBIN, 1991)

| Siegbahn | IUPAC | Siegbahn | IUPAC | Siegbahn | IUPAC | Siegbahn | IUPAC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_{\alpha1}$ | $K–L_3$ | $L_{\alpha1}$ | $L_3–M_5$ | $L_{\gamma1}$ | $L_2–N_4$ | $M_{\alpha1}$ | $M_5–N_7$ |
| $K_{\alpha2}$ | $K–L_2$ | $L_{\alpha2}$ | $L_3–M_4$ | $L_{\gamma2}$ | $L_1–N_2$ | $M_{\alpha2}$ | $M_5–N_6$ |
| $K_{\beta1}$ | $K–M_3$ | $L_{\beta1}$ | $L_2–M_4$ | $L_{\gamma3}$ | $L_1–N_3$ | $M_\beta$ | $M_4–N_6$ |
| $K_{\beta2}^{I}$ | $K–N_3$ | $L_{\beta2}$ | $L_3–N_5$ | $L_{\gamma4}$ | $L_1–O_3$ | $M_\gamma$ | $M_3–N_5$ |
| $K_{\beta2}^{II}$ | $K–N_2$ | $L_{\beta3}$ | $L_1–M_3$ | $L_{\gamma4}$ | $L_1–O_2$ | $M_\zeta$ | $M_{4,5}–N_{2,3}$ |
| $K_{\beta3}$ | $K–M_2$ | $L_{\beta4}$ | $L_1–M_2$ | $L_{\gamma5}$ | $L_2–N_1$ | | |
| $K_{\beta4}^{I}$ | $K–N_5$ | $L_{\beta5}$ | $L_3–O_{4,5}$ | $L_{\gamma6}$ | $L_2–O_4$ | | |
| $K_{\beta4}^{II}$ | $K–N_4$ | $L_{\beta6}$ | $L_3–N_1$ | $L_{\gamma8}$ | $L_2–O_1$ | | |
| $K_{\beta4}^{x}$ | $K–N_4$ | $L_{\beta7}$ | $L_3–O_1$ | $L_{\gamma8}$ | $L_2–N_{6(7)}$ | | |
| $K_{\beta5}^{I}$ | $K–M_5$ | $L_{\beta7}$ | $L_3–N_{6,7}$ | $L_\eta$ | $L_2-M_1$ | | |
| $K_{\beta5}^{II}$ | $K–M_4$ | $L_{\beta9}$ | $L_1–M_5$ | Ll | $L_3–M_1$ | | |
| | | $L_{\beta10}$ | $L_1–M_4$ | Ls | $L_3–M_3$ | | |
| | | $L_{\beta15}$ | $L_3–N_4$ | Lt | $L_3–M_2$ | | |
| | | $L_{\beta17}$ | $L_2–M_3$ | Lu | $L_3–N_{6,7}$ | | |
| | | | | Lv | $L_2–N_{6(7)}$ | | |

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 (MOSELEY 1913; MOSELEY 1914) e foi usado para identificar as lacunas na tabela periódica correspondentes à existência de elementos ainda não descobertos, incluindo tecnécio, o promécio e rênio.

### 2.2.1.1 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*).

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.

### 2.2.1.2 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 de Beer

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

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 $\mu_{linear}$ usualmente é $cm^{-1}$.

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

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

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 2.3* 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 (LACHANCE ; CLAISSE 1995).

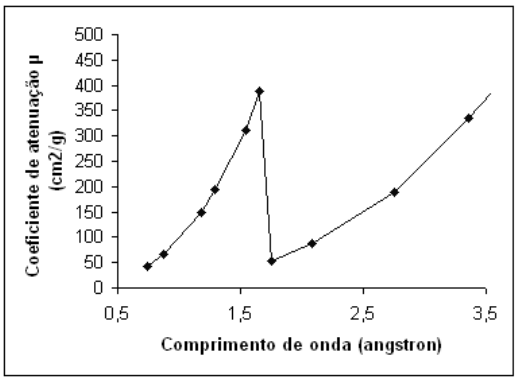


**Figura 2.3** - Gráfico do coeficiente de atenuação(μ) versus comprimento de onda(λ) para o elemento ferro na região em torno da borda de absorção K, baseado nos dados de Dalton e Goldak apontados por Lachance e Claisse (1995).

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 (2002), na página do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2009). Para energias acima de cada borda de absorção, eles também podem ser descritos por equações empíricas da forma

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

onde ζ e η [4] são constantes que dependem do elemento e são válidos para comprimentos de onda entre duas bordas de absorção (LACHANCE ; CLAISSE 1995; JENKINS, 1988, 1995; TERTIAN; CLAISSE, 1982). Para a borda K do ferro,

[4] No livro original as constantes são chamadas de C e n e foram substituídas respectivamente por ζ e η para não haver confusão com concentração e número de mols.

por exemplo, os valores computados por Dalton e Goldak (1969) para ζ e η, segundo Lachance & Claisse (LACHANCE e CLAISSE 1995), 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.

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 $\mu_f$. 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 globais[5] correspondem à soma ponderal dos coeficientes correspondentes a cada elemento. Para nos atermos à simbologia da maioria dos livros e artigos, utilizaremos o subscrito "s", correspondente a "*sample*":

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

2.2.1.3 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 ($p_{nível}$);
- Intensidade relativa de linhas características K, L, M... ($p_{linha}$);
- Rendimento de fluorescência ($p_{fluorescência}$).

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

[5] 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.

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 $p_{fluorescência}$ como probabilidade do fóton de deixar o átomo sem ser absorvido dentro do próprio átomo. Segundo Cesareo (2000) o rendimento de fluorescência, $\omega_i$ para o elemento i pode ser dado por:

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

onde Z é o número atômico do elemento i. Mais sobre o fenômeno de fluorescência é abordado no tópico 2.2.3, no modelamento descrito por Lachance.

2.2.1.4 Espalhamento

Quando os raios-x interagem com a matéria, três interações fundamentais podem ser verificadas: efeito fotoelétrico (fluorescência, elétron auger), espalhamento Compton e espalhamento coerente. O espalhamento é caracterizado pelo fato de que alguns fótons incidentes não são absorvidos, mas sim espalhados, depois da colisão com os átomos. Há o espalhamento coerente ou elástico ou Rayleigh em que o espalhamento ocorre sem perda de energia, isto é, sem aumento no comprimento de onda do fóton incidente. O espalhamento incoerente ou inelástico ou Compton envolve perda de energia e um consequente aumento no comprimento de onda.
Para o espalhamento Compton, segundo Cesareo (2000), temos:

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0(1 - \cos\theta)}{511}} \qquad (7)$$

onde $E_c$ é a energia do fóton espalhado, $E_0$ a energia inicial e $\theta$ ângulo de espalhamento.
Há trabalhos recentes na literatura, como o de Angeyo et al (2012), que através do espalhamento e simulações Monte Carlo conseguem detectar elementos leves. Na própria dissertação, no tópico 4.2 notou- se que pequenos teores de solvente adicionados ao biodiesel geravam diferenças no espalhamento compton, mas esse fator não foi objeto de estudo.

2.2.1.5 Limite de detecção

Quanto aos limites de detecção, existem basicamente duas diretrizes, segundo Lachance e Claisse (1995)

- A menor diferença de concentração que pode ser determinada;
- O menor valor que pode ser detectado;

Há autores que comparam resíduos, outros autores utilizam a relação sinal/ruído. Optou-se pelo segundo caminho.

O modelo consiste em medir o número de contagens N repetidamente n vezes, obtendo-se, para um valor elevado de n, uma distribuição gausiana W

$$W(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[ -\frac{(N - N_0)^2}{2N} \right] \tag{8}$$

Pelas propriedades da distribuição gausiana, temos que:

- 68,3% dos valores de N estão entre $N_0$ e um desvio padrão para mais ou para menos;
- 95,4 dos valores de N estão dentro de 2 desvios;
- 99,7% dos valores de N estão dentro de 3 desvios.

O desvio padrão, σ, dessa distribuição é $\sqrt{N_{médio}}$. Na prática, o valor de N pode ser atribuído a um canal de detector e o n pode ser atribuído ao *peaking time* (desconsiderando o tempo de rejeição de pile up, que é bem menor). Por exemplo para um peaking time de 10μs e um tempo vivo de 200s temos um $n=2.10^7$.

E seguindo a mesma ideia de distribuição normal, dividindo-se a área pelo tempo vivo, obtêm-se taxas em contagens por segundo (CPS, que chamaremos de Γ). A determinação de concentração é dependente da subtração de pico por background, $\Gamma_p - \Gamma_b$. Assumindo que a taxa Γ também segue uma distribuição gaussiana, temos que o desvio padrão do background, $\sigma_{\Gamma b}$, será $\sqrt{\Gamma_b}$. Pela distribuição Gausiana, se o pico tiver uma taxa de:

- $\Gamma_b + \sigma_{\Gamma b}$ a possibilidade de $\Gamma_p$ ser um pico real é de 68,3%;
- $\Gamma_b + 2\sigma_{\Gamma b}$ a possibilidade de $\Gamma_p$ ser um pico real é de 95,4%;

- $\Gamma_b + 3\sigma_{\Gamma b}$ a possibilidade de $\Gamma_p$ ser um pico real é de 99,7%;

Segundo BERTIN (1975), o limite de detecção, LD, é dado por:

$$LD = \frac{3\sigma_{\Gamma b}}{\kappa} \tag{9}$$

onde $\kappa$ é a sensitividade do detector dado pelo desvio da calibração, em CPS por cento, que é proporcional à concentração.

### 2.2.2 Breve histórico sobre EDXRF

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 (1908), Beatty (1912), Kramers (1923), Moseley (1913, 1914), Siegbahn (1925), von Hevesy (1932), e Glocker e Schreiber (1928).

O método de parâmetros fundamentais começou a ser desenvolvido em 1955 com as equações de Sherman (SHERMAN, 1955). 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. Anos após o desenvolvimento das equações de Sherman, Lachance e Traill (1966) propuseram conceitos de coeficientes de influência, surgindo o primeiro algorítimo por Claisse e Quintin (1967). Gilfrich e Birks (1968) 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 (1968) criaram o método de parâmetros fundamentais utilizando as equações de Sherman na prática.

### 2.2.3 Modelamento descrito por Lachance

Os modelamentos mais simples para uma análise quantitativa é baseada em filmes finos e constantes aplicadas para materiais homogêneos de “espessura infinita”. Em amostras com vários elementos detectáveis, muitas combinações de absorção e emissão são possíveis.

Porém, em muitas situações no campo do patrimônio cultural, mineralogia, indústria petroquímica, entre outros, há presença importante de alguns elementos não detectáveis pela técnica, como oxigênio, carbono e nitrogênio. Em análise quantitativa, nestes casos, deve-se estimar uma relação entre os teores dos welementos detectados e cada um dos não-detectados (por exemplo, pode-se fazer a hipótese de que todo o cálcio está na forma de CaO, e assim por diante).

Considerando os elementos detectáveis, o modelamento dos fenômenos é tratado com base nos conceitos de fluorescência primária, secundária e terciária.

- Fluorescência primária: refere-se à fluorescência causada pela radiação do feixe incidente;
- Fluorescência secundária: refere-se à fluorescência causada pela radiação gerada pela fluorescência primária.
- Fluorescência terciária: refere-se à fluorescência causada pela fluorescência secundária.

Assim, a intensidade de cada pico está associada à concentração do elemento correspondente, mas também depende da concentração dos demais elementos da amostra. Além disso, evidentemente, a intensidade de cada pico depende do perfil do feixe incidente, do tipo de detector, da presença de filtros, etc.

A medida experimental do perfil incidente é delicada de se fazer, pois os detectores de *Si-Drift* utilizados para medir fluorescência só conseguem determinar com precisão energias menores do que cerca de 30 keV, o que neste caso poderia ser contornado com o uso de detector de Cd-Te, que, contudo, nos exigirá um cuidado

adicional na interpretação dos resultados, principalmente devido às descontinuidades ocasionadas por bordas de absorção de Cd e Te.

Um exemplo de perfil energético de feixe incidente pode ser gerado pelo *PyMCA* através destes parâmetros fundamentais (*Figura 2.4*).

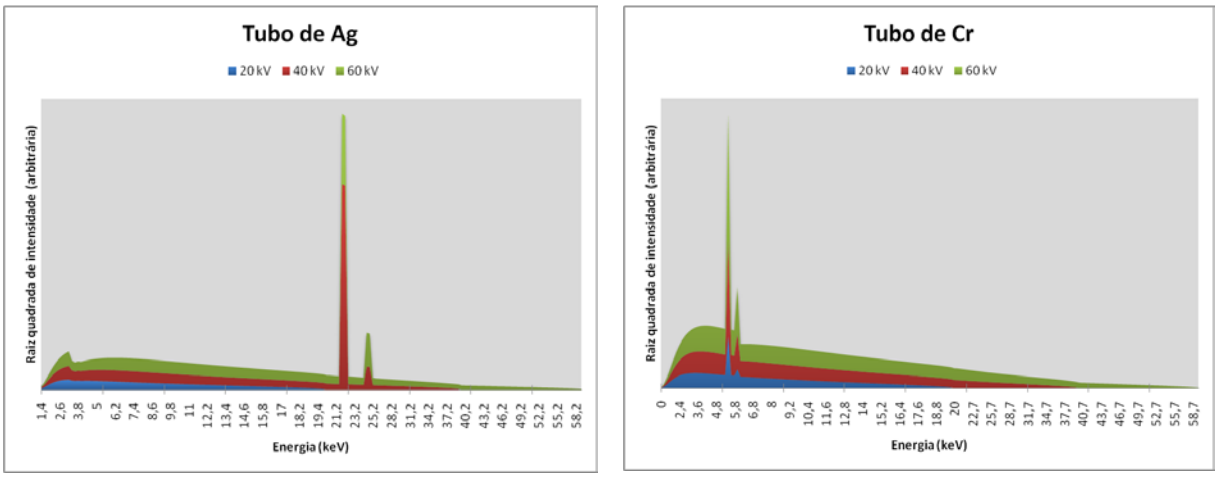


**Figura 2.4** – À esquerda um perfil energético de um tubo de Ag e à direita um de Cr.

As intensidades das diversas linhas podem ser estimadas 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.

No modelamento de Lachance e Claisse (1995), assumem-se as amostras como homogêneas e de espessura infinita em relação à emissão de raios X. O feixe incidente policromático possui o espectro de distribuição de intensidades conhecido. O processo de emissão de fluorescência de raios X envolve diversos fatores:

- Intensidade do feixe incidente, com λ conhecido, $I_\lambda$;
- Atenuação da radiação incidente sobre a amostra;
- Excitação de radiação X característica dentro da amostra;
- Fração de fótons característicos emitidos na direção do colimador;
- Atenuação da radiação X emitida pela amostra.

A probabilidade de emissão do fóton de uma dada linha é expressa por:

$$p_{\lambda i} = p_{nível} * p_{linha} * p_{fluorescência} \quad (10)$$

onde, como já mencionado, $p_{nível}$ é a probabilidade da radiação incidente ejetar elétrons de um dado nível; $p_{linha}$ é a probabilidade de uma linha ser emitida; $p_{fluorescência}$ ou ω é a probabilidade de que a energia de fótons característicos resulte numa emissão fluorescente e não em elétrons Auger.

Para o modelamento, definem-se alguns coeficientes de atenuação de massa globais (ou seja, média ponderada da amostra), de um dado elemento i, para cada comprimento de onda do feixe incidente, e para os comprimentos de onda das radiações características emitidas. Sendo φ' o ângulo de incidência do feixe na superfície da amostra e φ'' o ângulo de saída, temos:

- Coeficiente de atenuação de massa do feixe de entrada

$$\mu'_S = \mu_{S\lambda} \cdot \csc\varphi' \tag{11}$$

- Coeficiente de atenuação de massa do feixe de saída

$$\mu''_S = \mu_{S\lambda i} \cdot \csc\varphi'' \tag{12}$$

- Coeficiente de atenuação de massa efetivo da amostra

$$\mu^*_S = \mu'_S + \mu''_S \tag{13}$$

A geometria do equipamento influi nos cálculos da fluorescência. Esta influência é representada pelo fator geométrico

$$G_i = p_{\lambda i} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \csc\varphi' \tag{14}$$

onde Ω é um ângulo definido pelo colimador, e a equação não é válida para filmes finos.

A fluorescência primária $P_{i\lambda}$ emitida pelo elemento i de uma amostra é dada por

$$P_{i\lambda} = G_i \cdot C_i \cdot \frac{I_\lambda \mu_{i\lambda}}{\mu^*_s} \tag{15}$$

Para o elemento puro, a fluorescência primária seria dada por:

$$P_{(i)\lambda} = G_i \cdot \frac{I_\lambda \mu_{i\lambda}}{\mu^*_i} \tag{16}$$

Manipulando as equações acima, obtemos uma relação entre a fluorescência primária do elemento na liga em comparação ao valor que ela teria para o elemento puro. Esta relação se torna independente dos fatores $G_i$ , $\mu_{i\lambda}$ e $I_\lambda$:

$$P_{i\lambda} = P_{(i)\lambda} \cdot C_i \cdot \frac{\mu^*_i}{\mu^*_S} \tag{17}$$

A intensidade relativa é a relação entre fluorescência primária do elemento i sobre fluorescência primária do elemento i se fosse puro, R, é o valor de fluorescência primária comparado a um elemento puro

$$R_i = \frac{P_i}{P_{(i)}} \tag{18}$$

onde $P_i$ é a fluorescência primária medida de i e $P_{(i)}$ é a fluorescência se o elemento i fosse puro na amostra.

A fluorescência secundária, intensidade emitida pelo elemento i devido à excitação secundária pelos raios X característicos do elemento j, é dada por:

$$S_{ij\lambda} = G_i \cdot C_i \cdot \frac{I_\lambda \mu_{i\lambda}}{\mu^*_S} \cdot e_{ij\lambda} \cdot C_j \tag{19}$$

Os valores de $e_{ij\lambda}$ , e , e' , e'' são dados por:

$$e_{ij\lambda} = [e(e'+e'')]_{j\lambda}, \tag{20}$$

$$e = 0{,}5\, p_{j\lambda} \mu_{ij\lambda} \frac{\mu_{j\lambda}}{\mu_{i\lambda}}, \tag{21}$$

$$e' = \frac{1}{\mu'_S} \ln(1 + \frac{\mu'_S}{\mu_{S\lambda j}}), \tag{22}$$

$$e'' = \frac{1}{\mu''_S} \ln(1 + \frac{\mu''_S}{\mu_{S\lambda j}}). \tag{23}$$

Assim chega-se a uma relação entre a fluorescência primária e secundária,

$$S_{ij\lambda} = P_{i\lambda} \cdot e_{ij\lambda} \cdot C_j \tag{24}$$

Se mais de uma linha do elemento j pode reforçar o efeito sobre o elemento i , o reforço total é dado pela soma de cada linha que provoca o reforço. O cálculo da fluorescência terciária segue a mesma lógica que o da fluorescência secundária, mas envolve relações muito mais complexas que aquele. Como o efeito da fluorescência terciária usualmente fica na faixa de apenas 0,5 a 2,5% da fluorescência total — conforme exemplos em Lachance e Claisse (1995)[6] —, não iremos considerá-la.

Apresenta-se a seguir, nas Tabelas 2.2 e 2.3, um exemplo de cálculo de fluorescência primária e secundária. Estas tabelas são apresentadas por Lachance e Claisse (1995) e foram confirmadas pelos cálculos realizados no presente trabalho, tanto em excel como no software desenvolvido em Visual Basic.

**Tabela 2.2** - Cálculo de $P_{(i)}$ e $P_i$ para liga Y(80%)-Mo(20 %) (LACHANCE e CLAISSE 1995).

| | λ K-L2,3 | Ck | nk | λ absK | C KL | n KL | pk | f λ | ωk | C liga |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y | 0,831 | 273,2 | 2,85 | 0,728 | 3,8 | 2,73 | 0,854 | 1 | 0,715 | 0,8 |
| Mo | 0,71 | 330,1 | 2,85 | 0,62 | 47,3 | 2,73 | 0,856 | 1 | 0,765 | 0,2 |
| λ | μ Mo ($cm^2$/g) | Iλ | μ' Mo ($cm^2$/g) | μ* Mo | μ' Y ($cm^2$/g) | μ*Y | P(Mo) | μ's | P Mo | R Mo |
| 0,29 | 9,69 | 15,50 | 10,88 | 44,97 | 9,00 | 198,00 | 3,34 | 9,38 | 0,1795 | 0,0537 |
| 0,31 | 11,72 | 36,60 | 13,16 | 47,25 | 10,89 | 199,89 | 9,08 | 11,34 | 0,5067 | 0,0558 |
| 0,33 | 14,01 | 56,80 | 15,72 | 49,82 | 13,01 | 202,01 | 15,97 | 13,55 | 0,9276 | 0,0581 |
| 0,35 | 16,57 | 76,60 | 18,59 | 52,69 | 15,39 | 204,39 | 24,09 | 16,03 | 1,4582 | 0,0605 |
| 0,37 | 19,41 | 96,20 | 21,78 | 55,88 | 18,03 | 207,03 | 33,42 | 18,78 | 2,1123 | 0,0632 |
| 0,39 | 22,55 | 111,10 | 25,31 | 59,41 | 20,95 | 209,95 | 42,18 | 21,82 | 2,7864 | 0,0661 |
| 0,41 | 26,01 | 116,40 | 29,19 | 63,28 | 24,16 | 213,15 | 47,84 | 25,16 | 3,3051 | 0,0691 |
| 0,43 | 29,79 | 114,60 | 33,43 | 67,53 | 27,67 | 216,67 | 50,55 | 28,82 | 3,6541 | 0,0723 |
| 0,45 | 33,91 | 109,90 | 38,06 | 72,15 | 31,50 | 220,49 | 51,65 | 32,81 | 3,9056 | 0,0756 |
| 0,47 | 38,38 | 104,50 | 43,08 | 77,17 | 35,65 | 224,65 | 51,97 | 37,14 | 4,1105 | 0,0791 |
| 0,49 | 43,22 | 99,10 | 48,51 | 82,60 | 40,15 | 229,15 | 51,85 | 41,82 | 4,2868 | 0,0827 |
| 0,51 | 48,44 | 93,90 | 54,37 | 88,46 | 45,00 | 233,99 | 51,42 | 46,87 | 4,4402 | 0,0864 |
| 0,53 | 54,05 | 89,00 | 60,67 | 94,76 | 50,21 | 239,21 | 50,77 | 52,30 | 4,5748 | 0,0901 |
| 0,55 | 60,07 | 84,40 | 67,42 | 101,52 | 55,80 | 244,80 | 49,90 | 58,12 | 4,6915 | 0,0939 |
| 0,57 | 66,51 | 80,30 | 74,65 | 108,74 | 61,78 | 250,78 | 49,11 | 64,35 | 4,8035 | 0,0978 |
| 0,59 | 73,38 | 76,60 | 82,36 | 116,45 | 68,16 | 257,16 | 48,27 | 71,00 | 4,9087 | 0,0170 |
| 0,61 | 80,69 | 73,30 | 90,56 | 124,66 | 74,95 | 263,95 | 47,45 | 78,08 | 5,0106 | 0,1056 |
| total | | | | | | | 678,90 | | 55,6620 | |

A *Tabela 2.2* mostra o cálculo de $P_{(i)}$ e de $P_i$ para uma liga de Y-Mo, onde molibdênio é o analito i com 20% em massa e o ítrio é o elemento matriz j com 80% em massa.

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

Neste caso não ocorre reforço, pois os comprimentos de onda das linhas características do Y são maiores que λ da borda de absorção K do Mo, $\lambda_{borda\ K\ Mo}$ = 0,620Å, $\lambda_{Y\ K\alpha}$ = 0,830Å , $\lambda_{Y\ K\ \beta}$ = 0,741Å. Sabemos que a fonte de excitação é um tubo de W , 45eV, e φ'= 63° e φ''= 33°. A relação P Mo/P (Mo) é dada por R Mo.

A razão entre ∑P Mo e ∑P (Mo), que no exemplo da tabela é 0,0820, e quantifica o efeito de absorção do Y sobre o Mo; isto é, a amostra que contém 20% de Mo e 80% de Y emite somente 8,2% comparado com uma amostra contendo 100% (pura) de Mo.

Para estudar os efeitos da fluorescência secundária o Y será o analito, pois o comprimento de onda da linha K-$L_{2,3}$ do Mo (0,710Å) é menor que a borda de absorção K do Y.

A *Tabela 2.3* mostra os cálculos realizados, onde $P_Y$+$S_Y$ consiste na intensidade total emitida pelo Y.

**Tabela 2.3** - Cálculo de $P_Y$ + $S_Y$ para liga Y(20%)-Mo(80%) (LACHANCE E CLAISSE, 1995).

| μ*Y | μY | P(Y) | μ's | μ*s | PY | eMo | e' Mo | eYMo | SYMo | PY+SY | RY |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 51,09 | 8,02 | 2,43 | 10,5 | 60,84 | 0,41 | 40,72 | 0,0247 | 1,7214 | 0,5630 | 0,9718 | 0,3993 |
| 52,98 | 9,7 | 6,7 | 12,7 | 63,03 | 1,13 | 40,72 | 0,0241 | 1,697 | 1,5296 | 2,6563 | 0,3963 |
| 55,1 | 11,59 | 11,95 | 15,18 | 65,51 | 2,01 | 40,72 | 0,0235 | 1,6714 | 2,6882 | 4,6987 | 0,3932 |
| 57,48 | 13,71 | 18,27 | 17,95 | 68,28 | 3,08 | 40,72 | 0,0228 | 1,6447 | 4,0474 | 7,1236 | 0,3899 |
| 60,12 | 16,06 | 25,7 | 21,03 | 71,36 | 4,33 | 40,72 | 0,0222 | 1,6171 | 5,6028 | 9,9337 | 0,3865 |
| 63,04 | 18,66 | 32,89 | 24,44 | 74,77 | 5,55 | 40,72 | 0,0215 | 1,589 | 7,0509 | 12,5976 | 0,383 |
| 66,25 | 21,52 | 37,82 | 28,18 | 78,51 | 6,38 | 40,72 | 0,0208 | 1,5605 | 7,9674 | 14,3494 | 0,3794 |
| 69,76 | 24,65 | 40,5 | 32,28 | 82,61 | 6,84 | 40,72 | 0,0201 | 1,5319 | 8,3826 | 15,2225 | 0,3759 |
| 73,59 | 28,06 | 41,91 | 36,74 | 87,08 | 7,08 | 40,72 | 0,0194 | 1,5034 | 8,5201 | 15,604 | 0,3723 |
| 77,74 | 31,77 | 42,70 | 41,59 | 91,92 | 7,22 | 40,72 | 0,0187 | 1,4752 | 8,5235 | 15,7459 | 0,3688 |
| 82,24 | 35,77 | 43,11 | 46,84 | 97,17 | 7,3 | 40,72 | 0,018 | 1,4473 | 8,4485 | 15,745 | 0,3653 |
| 87,09 | 40,09 | 43,23 | 52,49 | 102,82 | 7,32 | 40,72 | 0,0173 | 1,42 | 8,3183 | 15,6407 | 0,3618 |
| 92,3 | 44,74 | 43,14 | 58,58 | 108,91 | 7,31 | 40,72 | 0,0167 | 1,3933 | 8,1502 | 15,4622 | 0,3584 |
| 97,89 | 49,72 | 42,87 | 65,1 | 115,43 | 7,27 | 40,72 | 0,016 | 1,3673 | 7,9530 | 15,2237 | 0,3551 |
| 103,87 | 55,054 | 2,557 | 2,07 | 122,4 | 7,22 | 40,72 | 0,0154 | 1,3421 | 7,7543 | 14,9766 | 0,3519 |
| 110,25 | 60,73 | 42,19 | 79,52 | 129,85 | 7,17 | 40,72 | 0,0148 | 1,3177 | 7,5532 | 14,7185 | 0,3488 |
| 117,04 | 66,78 | 41,82 | 87,44 | 137,77 | 7,11 | 40,72 | 0,0142 | 1,2941 | 7,3570 | 14,4632 | 0,3458 |
| 124,26 | 73,22 | 41,3 | 28,46 | 78,8 | 13,03 | 6,17 | 0 | 0,1083 | 1,1287 | 14,1557 | 0,3427 |
| 131,92 | 80,04 | 40,65 | 31,07 | 81,4 | 13,18 | 6,14 | 0 | 0,1079 | 1,1373 | 14,313 | 0,3521 |
| 140,02 | 87,26 | 39,94 | 33,82 | 84,15 | 13,29 | 6,12 | 0 | 0,1075 | 1,1433 | 14,4366 | 0,3614 |
| 148,58 | 94,89 | 39,08 | 36,72 | 87,05 | 13,34 | 6,1 | 0 | 0,1071 | 1,1434 | 14,4849 | 0,3706 |
| 157,62 | 102,94 | 38,27 | 39,78 | 90,11 | 13,39 | 6,08 | 0 | 0,1068 | 1,1435 | 14,5317 | 0,3797 |
| total | | 759,05 | | | 160,95 | | | | 116,1064 | 277,0553 | |

No cálculo de emissão de fluorescência de raios X, são considerados os efeitos matriciais de cada elemento da liga sobre todos os outros. Estes efeitos são de absorção e de reforço, os quais são denominados nos cálculos por $A_{ij\lambda}$ e $E_{ij\lambda}$.
Assim, há uma expressão geral para a emissão de fluorescência:

$$P_i + S_i = P_{(i)}C_i - \sum_j A_{ij}C_j + \sum_j E_{ij}C_j \tag{25}$$

onde a absorção causa uma diminuição na intensidade e o reforço causa um aumento, que podem ser observados na *Figura 2.5*, que descreve a curva de intensidades do Mo para uma liga de Y (absorve Mo) Mo e Ag (reforça Mo).

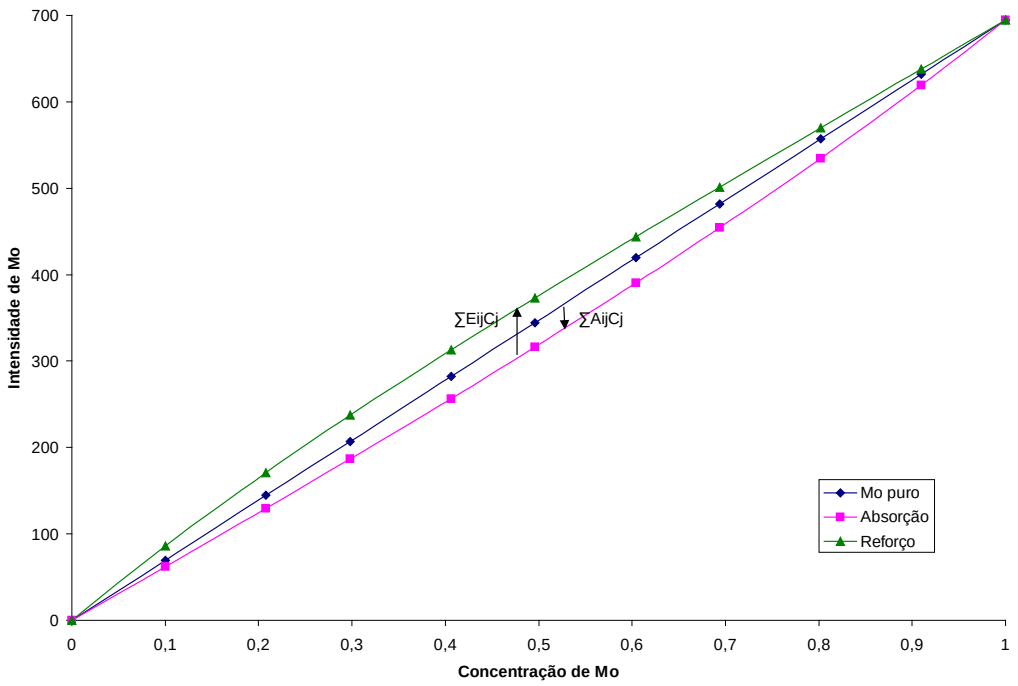


**Figura 2.5** - Curva de intensidades de Mo com absorção e reforço

A análise quantitativa baseia-se no fato de que, se temos amostras padrões cujas composições químicas são conhecidas, podemos calcular constantes que dependem de cada elemento químico e assim, utilizá-las para os cálculos das amostras cujas composições químicas são desconhecidas.
Cada elemento presente na amostra ao mesmo tempo absorve a radiação presente, tanto a proveniente da fonte como a gerada dentro da amostra, e gera novas radiações, que, por sua vez, serão absorvidas e gerarão novas radiações, e assim por diante. Este efeito matricial faz com que o modelamento do processo dependa

do conhecimento da composição do material, que é exatamente o que se deseja determinar, obstáculo que é superado pelo uso de métodos iterativos.

É evidente que o processo de emissão e excitação das intensidades das linhas características de cada elemento medidas experimentalmente não é linear com a concentração. Assim, a concentração pode ser considerada como função dos seguintes fatores: K, I, M , onde:

- K é um fator de calibração independente, em princípio, da composição;
- I é a intensidade da linha característica medida experimentalmente;
- M é um fator teórico dependente da composição, que leva em conta os efeitos de absorção e reforço .

A intensidade de uma dada linha pode ser associada à concentração do elemento correspondente pela seguinte expressão:

$$C_i = K_i \, I_i \, M_i \tag{26}$$

Para uma amostra de composição conhecida (ou seja, uma referência), o valor de M pode ser obtido a partir de:

$$M_{ir} = C_{ir} / R_{ir} \tag{27}$$

onde $R_{ir}$ é calculado a partir de $C_{ir}$ através de um modelo de parâmetros fundamentais.

A partir do valor experimental da intensidade $I_{ir}$ para esta referência, pode-se obter um valor de $K_i$ para o equipamento e as condições experimentais utilizadas:

$$K_i = C_{ir} / (I_{ir} \; M_{ir}) = R_{ir} / I_{ir} \tag{28}$$

Para uma amostra desconhecida analisada sob as mesmas condições experimentais, este valor de $K_i$ pode ser aplicado. Assim,

$$R_{iu} = C_{iu} / M_{iu} = K_i \, I_{iu} \tag{29}$$

Temos, então, um conjunto de valores de $R_{iu}$ para os elementos *i* da amostra de composição desconhecida. Pelo modelo de parâmetros fundamentais, contudo, os valores de $R_i$ são obtidos *a partir* da composição, e não o oposto.

Assim, os valores desejados de $R_{iu}$ devem ser obtidos a partir de aplicações iterativas do modelo de parâmetros fundamentais, corrigindo-se a cada iteração os valores de $C_{iu}$ com base em um fator de atualização obtido a partir da diferença entre os valores desejados de R e os valores obtidos.

### 2.2.4 Uso de EDXRF

O uso de de equipamentos portáteis em Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X na análise de camadas pictóricas ganhou destaque público recentemente com a divulgação na imprensa (por exemplo, Carta Capital (2010) de resultados sobre a técnica de *sfumato* utilizada por Leonardo da Vinci na Mona Lisa, em trabalho realizado por Viguerie et al. (2010) em 2010. Estes autores concluíram que Leonardo utilizou de vinte a trinta camadas para obter as sombras mais intensas no rosto de Mona. A metodologia por eles utilizada baseia-se no ajuste dos espectros pelo programa *PyMCA*, que faz o modelamento de uma matriz de multicamadas (como estudado, por exemplo, por Bonizzoni et al (2007), por Nygård et al. (2004) e por Viguerie et al. (2009). No caso da Mona Lisa, o principal efeito que permitiu a caracterização das camadas do *sfumato* foi a absorção diferenciada de picos característicos Pb-L e Pb-M provenientes da camada pictórica inferior, absorção esta efetuada principalmente por Fe e Mn presentes nas camadas externas características do *sfumato* (*Figura 2.6*). A mudança no valor deste tipo de relação para determinação da espessura de camadas externas já vem sendo estudada ao longo deste decênio, por exemplo por Kolbe (2005) para nanocamadas de cobre e níquel, por Neelmeijer (2000) para camadas pictóricas em pinturas, e por Cesareo et al (2004) para a determinação da espessura de camadas de ouro em pinturas[7].
É importante destacar que, apesar de a técnica de EDXRF, especialmente se realizada ao ar, não detectar elementos com número atômico inferior ao do alumínio, ela usualmente permite a identificação de pigmentos (mesmo sem a utilização de técnicas complementares), como defendido, por exemplo, por Janssens e Grieken (2004), que os identificam com base na presença de um ou dois elementos.

---

[7] A equipe do Prof. Appoloni, da UEL, também aplicou este efeito para a determinação da espessura de camadas de ouro em policromias (BLONSKI, 2007), em 2007.

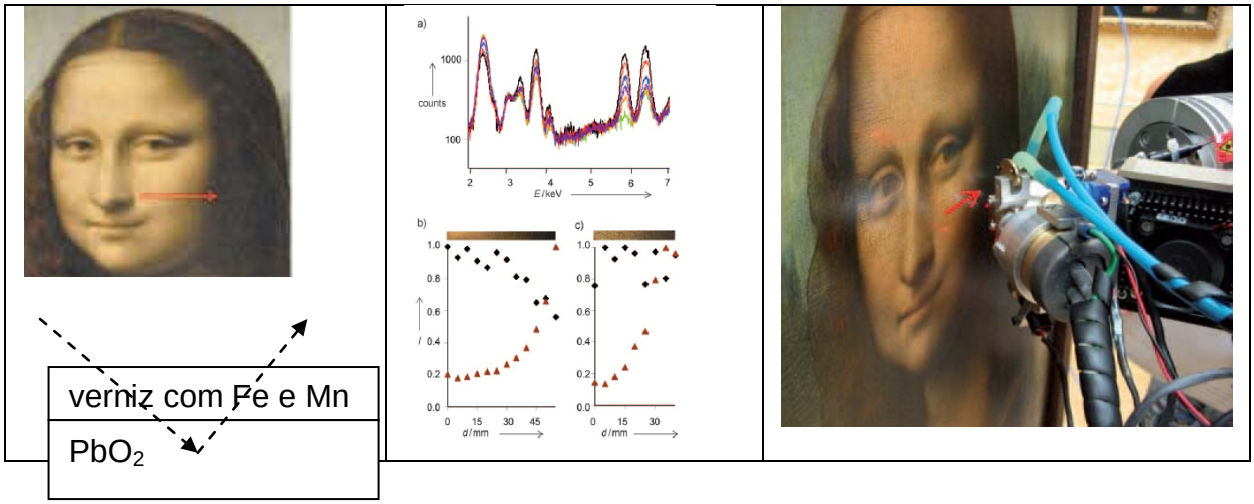


**Figura 2.6** – Determinação do número de camadas do *sfumato* na Mona Lisa. À esquerda, posição das análises na tela. No centro, espectros obtidos e evolução do sinal Fe-K e da relação Pb-M e Pb-L. À direita, o equipamento de EDXRF.(VIGUERIE et al, 2010)

Evidentemente, pigmentos formados apenas por elementos leves, como os pigmentos orgânicos, ou mesmo o *lapis lazulli*[8], não podem ser identificados por *Fluorescência de Raios-X* (*XRF*), como destacam Moioli e Seccaroni (2000). Mas estes autores enfatizam a grande quantidade de pigmentos que podem ser por ela identificados, ou, ao menos, descartados[9]. Ainda assim, a determinação de elementos leves, como Al, Si, S, etc, é sempre um desafio importante. Para maior eficiência de excitação destes elementos, é interessante utilizar um tubo de raios X cujo alvo forneça picos característicos de baixa energia, como cromo ou sódio (vide por exemplo Cesareo et al (2004)). Tsuji e Nakano (2007), em 2007, relatam o uso de tubo de Cr em um sistema confocal para análise de elementos leves.

Uma alternativa, estudada também em 2007, por Diana; Gabrielli; Ridolfi (2007), utilizando tubos mais convencionais (no caso, de tungstênio), corresponde à utilização apenas de radiação de *bremsstrahlung*, aplicando-se um feixe de energia máxima muito baixa (<4keV), de forma a se evitar a excitação dos elementos mais pesados. Esta configuração foi utilizada para a determinação de enxofre em mármores expostos à poluição. Uma terceira alternativa é o uso de fluorescência

---

[8] O componente principal do lapis-lazulli é a lazurita, um mineral de fórmula química $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(S,SO_4,Cl)_{1-2}$.

[9] No caso de cores azuis, estes autores exemplificam: a ausência de cobre excluiria a azurita, a ausência de cobalto excluiria o azul de cobalto, o azul cerúleo, os esmaltes, etc, e a ausência de ferro excluiria o azul da Prússia ou a vivianita (MOIOLLI e SECCARONI, 2000)

secundária[10]. A simples identificação de pigmentos por EDXRF, independentemente da preocupação com a estrutura de camadas das pinturas, vem sendo objeto de estudos há um tempo mais longo, datando do início deste decênio alguns textos que a discutem extensivamente. Em 2000, Mantler e Schreiner (2000) fizeram uma excelente discussão sobre o assunto. Em 2002, Seccaroni e Moioli (2002) apresentaram um livro sobre o uso de EDXRF para a análise de superfícies policromadas.

No Brasil, o grupo pioneiro no uso desta técnica para pigmentos é o Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina, liderado pelo Prof. Carlos Appoloni, e como exemplos de trabalhos tem-se: Appoloni et al (2007a, 2010a,2010b), Blonski (2007a, 2007b, 2007c). Devem se mencionar também os trabalhos na UFRJ (CALZA et al, 2007a, 2007b, 2010, 2010a, 2010b; CALZA; PEDREIRA ; LOPES, 2009 ; BRITO, 2008) desde 2002, e da presente equipe desde 2005, que estudou pigmentos em pinturas murais (TIRELLO, 2007), em telas-padrão (APPOLONI et al, 2010b), em cerâmicas (NEIVA et al, 2010), etc.

A técnica vem sendo também utilizada no Brasil para outros bens do Patrimônio Cultural, como em trabalhos da equipe da UFRJ (CALZA et al 2006, 2007a; CALZA ; ANDREA ; LOPES, 2009), da UEL (APPOLONI et al, 1998, 1999, 2001; BASTOS et al, 2011 ; ANTUNES Jr. et al, 2009 ; NEIVA et al 2005, 2007a), do CENA (SILVA, 2002), do IFUSP (CAMPOS et al, 2008) e da presente equipe (NEIVA et al, 2005; NEIVA ; DRON ; CUNHA, 2006; NEIVA et al, 2006a, 2006b, 2006c, 2007a, 2008a, 2008b, 2012; NEIVA, DRON e CUNHA, 2007; CAMPOS et al, 2008; NEIVA ; DRON, 2008, TABACNIKS, 2006).

Frequentemente há necessidade de complementar as informações elementares da espectroscopia de fluorescência de raios X com informações de espectroscopia molecular, como a espectroscopia *Raman* ou *FTIR* (Infravermelho por Transformada de Fourier), ou com informações colorimétricas (DUPUIS, 2006), ou ainda com informações elementares provindas de outras técnicas, como *PIXE* (Particle-induced X-ray emission ou proton-induced X-ray emission) ou *RBS* (Rutherford backscattering spectrometry). No Brasil, podemos citar trabalhos utilizando a

---

[10] Para a análise de Ti em peças de aço a equipe utilizou com sucesso a fluorescência secundária de cromo em 2007 (NEIVA et al, 2007a). Entretanto, o fluxo obtido é muito baixo e pouco localizado, o que inviabiliza a solução para as aplicações presentes.

espectroscopia Raman[11], pela Dra. Dalva Farias (FARIA et al, 2001) e pela equipe UFJF/IQUSP (OLIVEIRA, 1998), e a técnica de PIXE, no Instituto de Física da USP, em especial com o Dr. Paulo Pascholati e a Dra. Marcia Rizzutto (RIZZUTTO et al, 2002, 2006a, 2006b, 2007; SANTOS et al, 2009; PASCHOLATI et al, 2005, 2006, 2007, KAJIYA et al, 2009, CAMPOS et al, 2007, ABURAYA et al, 2006, LIMA et al, 2006, 2011).

### 2.2.5 Radioproteção

Os raios X são radiações ionizantes e, como tal, prejudiciais à saúde. A radioproteção envolve procedimentos para que as pessoas nunca sejam expostas a doses superiores a determinados limites. Existem três princípios básicos para a radioproteção: tempo, distância e blindagem. Em 1964, a Comissão Internacional em Proteção Radiológica (do inglês, International Comission on Radiological Protection), *ICRP* (ICRP, 1964 apud BLACKMAN, 1996, tradução nossa) define “dose permitida” como:

*Essa dose, acumulada por um longo período de tempo, ou em uma única exposição que, no limiar do presente conhecimento, carrega uma possibilidade nula de lesionar seriamente o somático ou genético. Além disso, é como uma dose que quaisquer efeitos que seguem com mais frequência são limitados aos de menor importância que poderiam ser consideradas inaceitáveis pelo indivíduo exposto e por autoridades médicas competentes.*

As unidades mais utilizadas em aferição de radiação são Grays e Sieverts. Entende-se como um Gray (Gy) a quantidade de um joule de energia depositada num corpo de massa de um quilograma; corresponde à atual unidade de dose absorvida no *SI* (Sistema Internacional) em substituição ao rad (*radiation absorved dose*) anteriormente empregado. Quanto a energia é depositada em células ou tecidos humanos, deve-se reconsiderar os efeitos biológicos envolvidos, e a unidade atual do *SI* é o *Sievert*, em substituição ao antigo rem (R*öentgen equivalent in man)*. A correspondência entre tais unidades é que 1 Gy = 100 rad e 1 Sv = 100 rem.

---

[11] Uma coleção de espectros Raman de pigmentos é apresentada por Burgio e Clarck (2001).

Segundo Blackman (1996), uma dose de radiação aguda – 0,05 Gy (cinco centésimos de grays) ou mais durante 24 horas – resulta na doença denominada síndrome aguda da radiação. A chance de morte é quase 100% de uma dose maior que 10 Gy, 90 a 100% de 6 a 10 Gy e 50% se a dose for 4 Gy. A sobrevivência é quase certa se a dose for de 2 Gy ou menos.

### 2.2.6 Breves comentários sobre os materiais analisados

**Biodiesel com pequenos teores de cobre e zinco**

O processo de obtenção de biodiesel deve ser objeto de controle cuidadoso de qualidade, em especial com respeito ao pH, pois este combustível pode provocar corrosão em ligas metálicas, em especial ligas de cobre (KAUL ET AL 2007, GELLER ET AL, 2008). Assim, é muito importante efetuar ensaios de agressividade do biodiesel a estas ligas. Um método tradicional para o estudo da cinética deste processo de corrosão é oferecido pelos ensaios de perda de massa de amostras mantidas imersas em biodiesel sob diferentes condições de temperatura. Estes resultados podem ser complementados com a quantificação de íons metálicos presentes no biodiesel após a exposição (AQUINO ET AL, 2012). No caso do estudo da corrosão de ligas de cobre contendo zinco, portanto, a determinação quantitativa do teor destes dois elementos no biodiesel é importante, e o EDXRF surge como uma alternativa rápida e de baixo custo para isso.

Na literatura, as normas ASTM D4294 (ASTM, 2003b), a ASTM D6445 (ASTM, 1999), a ASTM6481 (ASTM, 1999b) tratam de um problema muito similar ao do trabalho: elas analisam teores de S em petróleo e produtos de petróleo (embora o biodiesel analisado seja de origem vegetal, ele possui características comparáveis aos de petróleo), S em gasolina e P, S, Ca e Zn em óleos lubrificantes. A ideia destas normas é basicamente preparar uma matriz muito similar ao do analito com reagentes de pureza analítica, colocar sobre a amostra um filme plástico (poliéster, polipropileno, policarbonato poliimida) transparente aos raios-X e isento do elemento de interesse. Na norma ASTM D4294, são utilizados, para a calibração, teores de 0,1 a 5% em massa. Na ASTM D6445, 0,005 a 0,5% em massa. A norma ASTM D3120 (ASTM, 2003c) analisa teores de 0,0003 a 0,1% em massa de enxofre em

líquidos leves de petróleo e hidrocarboneto. Porém a análise é indireta e se baseia em uma pirólise mantida entre 900 e 1200ºC em condições de ar controladas (com gás inerte e oxigênio) com uma segunda câmera para coleta contendo triiodeto para reagir com o enxofre.

## Cerâmicas decorativas luso-brasileiras

Um dos conjuntos de objetos analisados no presente trabalho pertence à coleção de cerâmicas luso-brasileiras do Instituto Portucale, situado no Embú, em São Paulo. Estas peças são provenientes, em sua maioria, de fábricas da região do Porto, em Portugal, que surgiram no século XVIII. A primeira fábrica a ser estabelecida foi a Miragaia, em 1775, funcionando até 1850. Em seguida estabeleceu-se a Fábrica Santo Antônio do Vale da Piedade, e inúmeras outras (MUSEU NACIONAL DO AZULEJO, 2011). A fábrica Devesas é uma das mais recentes deste grupo, tendo iniciado suas atividades em meados do século XIX e encerrado no início do século XX (PORTELA, 2008). A coleção do Instituto Portucale conta ainda com peças brasileiras, provenientes possivelmente da Cerâmica Luiz Salvador, de tradição ibérica, fundada em 1952 em Itaipava (CERÂMICA SALVADOR, 2011).

É importante destacar que as fábricas portuguesas estavam estabelecidas em uma mesma região, como mostra a *Figura 2.7* e, além disso, tiveram várias associações e aquisições entre si, bem como intercâmbio de funcionários, ao longo de sua existência. Assim, a identificação de origem e data de fabricação das peças com base nas características das peças, na composição da argila ou na composição da camada esmaltada pode ser muito difícil.

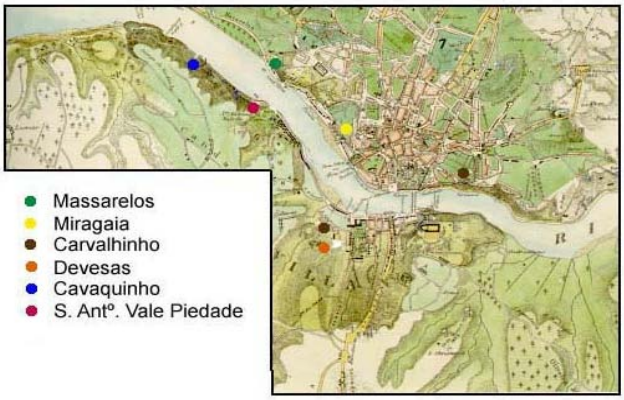


**Figura 2.7**– Mapa do Porto e Vila Nova de Gaia, mostrando a localização das fábricas de faianças.concentração conhecida e volume conhecido, volume conhecido de matriz e completa-se o volume com o solvente da solução de concentração conhecida.

**Pinturas sobre tela de autores brasileiros da coleção da Pinacoteca**

A Pinacoteca de São Paulo tem uma coleção muito importante de pinturas brasileiras do final do século XIX e início do século XX. Um dos autores que se destacam neste período foi Oscar Pereira da Silva, nascido em 1867 no estado do Rio de Janeiro. Sua biografia pode ser encontrada em diferentes fontes, como por exemplo o livro de Ruth Tarasantchi (TARASANTCHI, 2006). O artista estudou na Academia Imperial de Belas Artes, no Rio de Janeiro, de 1882 a 1887, fixando-se em Paris de 1889 a 1896. Em 1897, em São Paulo, funda o Núcleo Artístico, origem da Escola de Belas Artes, e também se torna professor do Liceu de Artes e Ofícios. É autor de grande número de obras importantes, que integram coleções dos principais museus brasileiros.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1 EQUIPAMENTO

Como já mencionado na Seção 2, a espectroscopia de fluorescência de raios X baseia-se na emissão de raios X característicos dos elementos da amostra, a partir de excitação por meio de um feixe de raios X. O termo “energia dispersiva” refere-se à técnica de detecção dos raios X emitidos, que é efetuada por um detector de Si que gera um espectro de intensidade em função da energia. A instrumentação de EDXRF incorpora detectores semicondutores de estado sólido (tipicamente *Silicon Pin* ou *Silicon Drift*) e detecta todo um espectro energético de raios-X. A *Figura 3.1* mostra uma montagem de análise EDXRF.

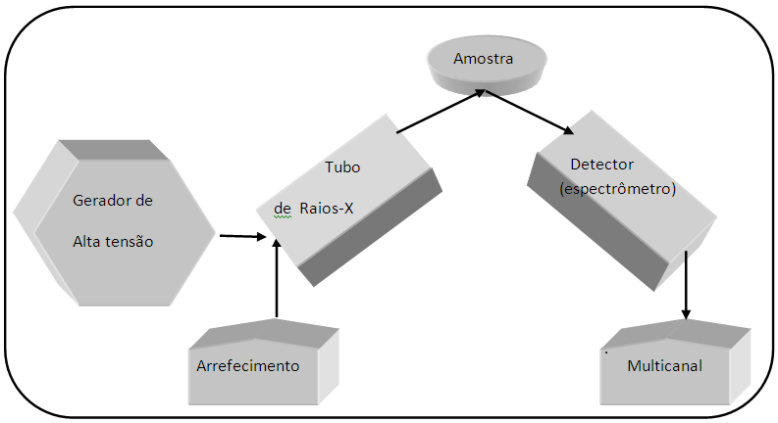


**Figura 3.1** - Modelo esquemático de um sistema analisador XRF mostrando os principais componentes instrumentais. O arrefecimento com água é necessário em tubos grandes. Em tubos médios, pode ser usado arrefecimento a ar forçado, e em tubos pequenos arrefecimento a ar sem necessidade de ventilação forçada.

O espectrômetro consiste essencialmente de três itens: gerador de raios X (constituído por uma fonte de alimentação e um tubo de raios X), detector de raios X e analisador multicanal.

O laboratório possui dois detectores e três tubos. Os dois detectores são do tipo Si-drift: um é da *Ketek*® (limite de energia 30keV, 10µS de peaking time) e um é da Amptek, modelo PX5 (limite de energia regulável com no máximo 14eV por canal, com 4096 canais, *peaking time* regulável entre 0,05 e 102µS). Os tubos são os seguintes: um de W da Ital Structures (60kV, 1mA), um de W da *Oxford*® e um de Cr, também da *Oxford*® (ambos com 50kV e 1mA). A montagem do detector da *Ketek*® com o tubo da Ital Structures será citada no trabalho como “equipamento antigo” e a montagem do detector da *Amptek*® com os tubos da *Oxford*® será citada como

“equipamento novo” [12]. No tubo da Ital Structures foi utilizado um colimador cilíndrico de chumbo, com 1,3 mm de diâmetro e 10mm de comprimento. Nos tubos da Oxford, foram utilizados colimadores formados por dois discos de tântalo, afastados entre si em 10mm, com orifício de 1,2 mm de diâmetro, usinados no IFUSP.

### 3.1.1 Equipamento antigo

A estrutura básica do equipamento (*Figura 3.2*) foi contruída anteriormente ao ingresso do aluno no programa de mestrado.

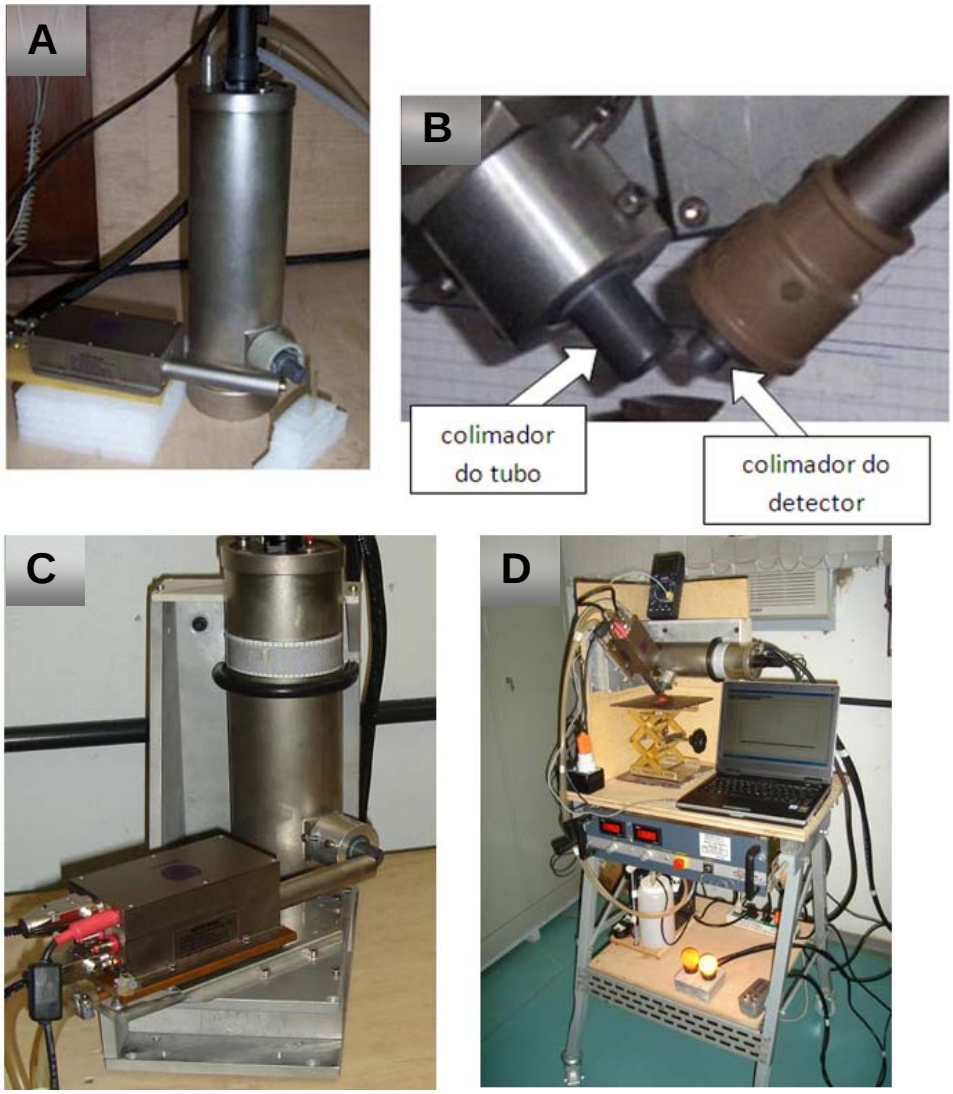


**Figura 3.2** – A: montagem provisória do equipamento; B destaque para os colimadores; C: suporte de duralumínio; D: primeira bancada construída para o equipamento permanecer fixo.

[12] Também são feitos ensaios mistos com o tubo antigo e o detector novo na análise do biodiesel, que será citado no trabalho mais adiante.

O conjunto tubo-detector era razoavelmente leve (Figura 3.3-a). Para posicionamentos precisos, em especial com peças pequenas, foi montado um conjunto x-y-z para movimentação de pequenas amostras e um suporte para fixação do conjunto tubo-detector em posição voltada para baixo.

Para medidas mais precisas da movimentação no conjunto x-y-z, utilizou-se um mouse óptico fixado de cabeça para baixo à base do mesmo (Figura 3.3-c). Sobre o mouse movimenta-se uma folha de papel fixada a uma das partes móveis (eixo x) ou à bancada (eixo y). O sinal do mouse gerava uma posição na tela do computador, que era identificada numericamente, com 1024 pixels correspondendo a 32 mm de deslocamento. Ou seja, relevando-se as imprecisões mecânicas, o sistema tem precisão de medida relativa de 0,03 mm.

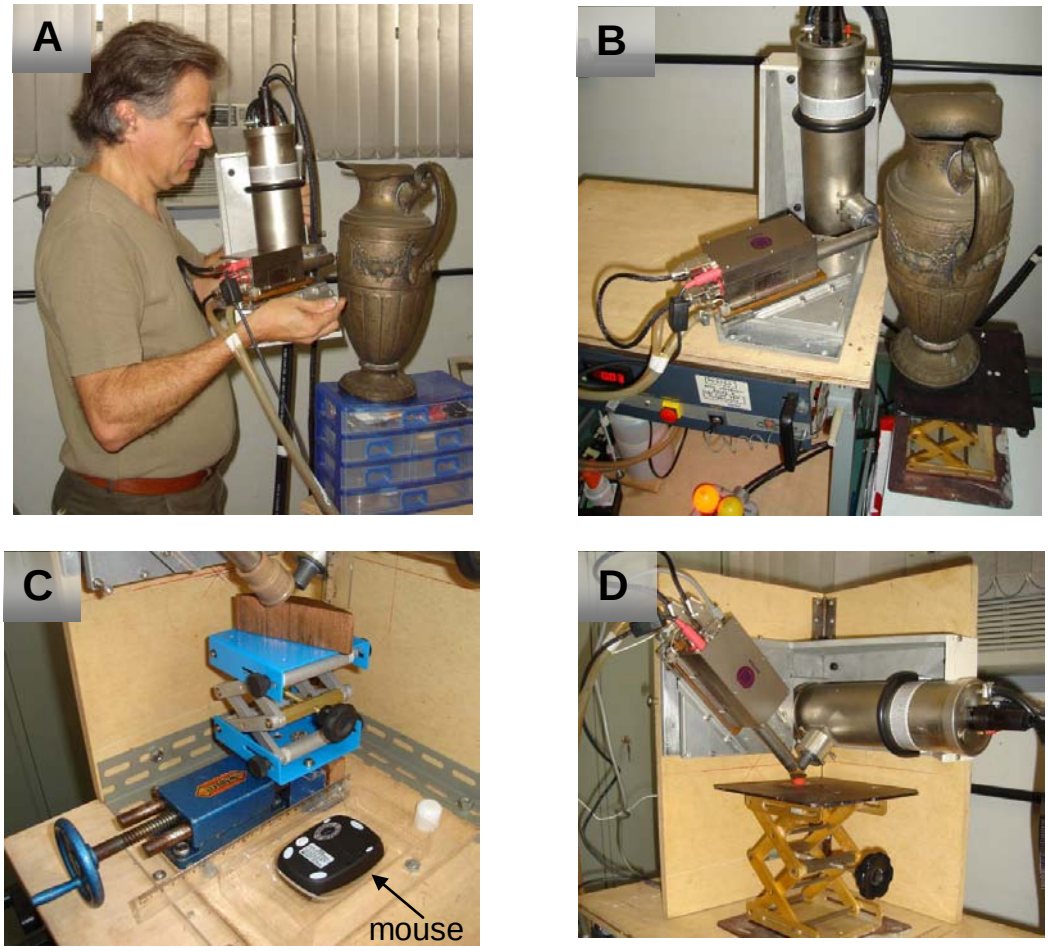


**Figura 3.3**– A: demonstração de leveza e flexibilidade do equipamento; B uso do equipamento para amostras verticais; C: uso do equipamento para amostras horizontais, com destaque para o mouse, utilizado para um controle x, y e o Jack o z; D: destaque do primeiro suporte de madeira para amostras horizontais.

O suporte de duralumínio permite montagem do tubo de raios X em diferentes ângulos e do detector em diferentes posições laterais, distâncias e ângulos. A Figura

3.4 mostra um exemplo de duas posições laterais e duas distâncias diferentes à amostra.

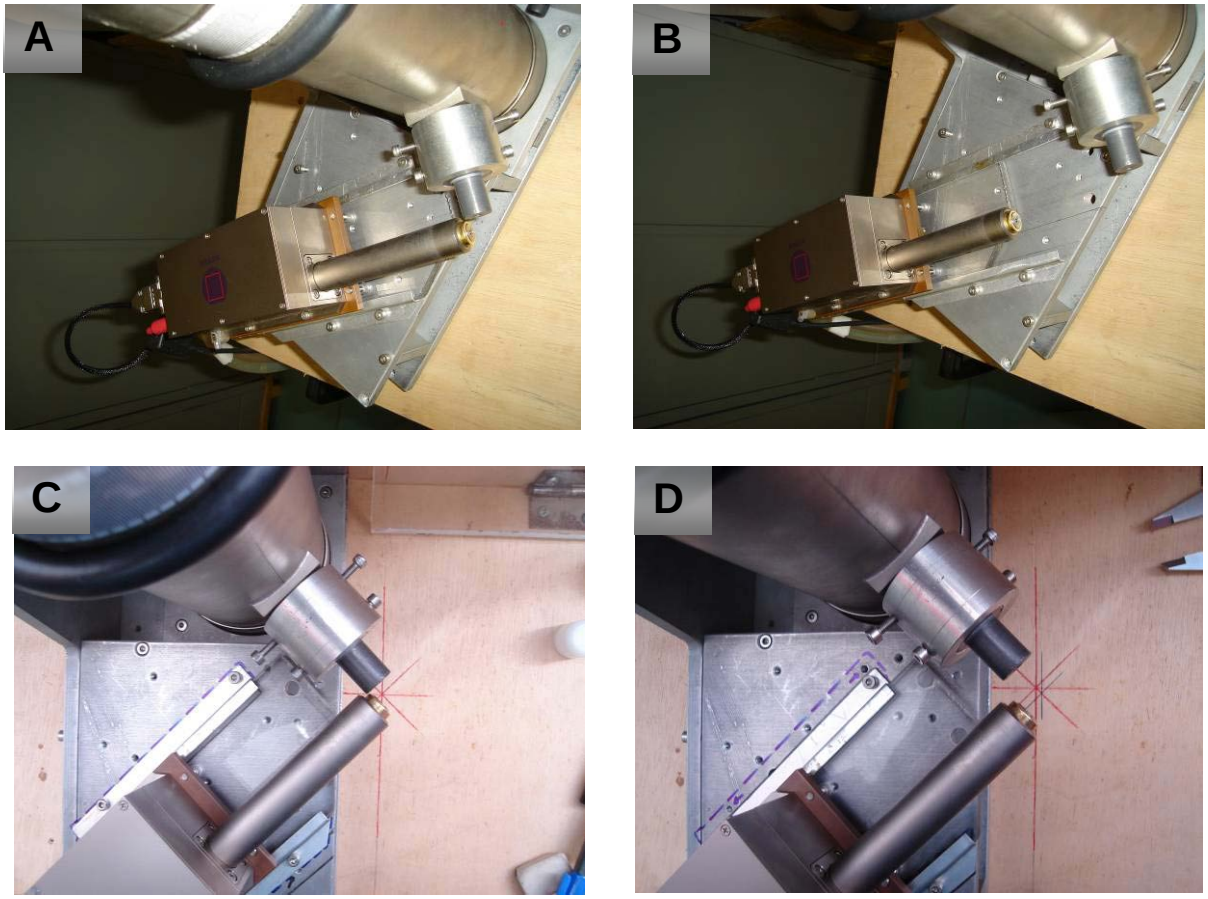


**Figura 3.4**– Exemplos de diferentes posições de montagem do detector. A e B: duas posições no mesmo eixo; C e D: dois eixos diferentes.

O analisador multicanal adquirido, fabricado pela *Ketek*®, foi montado sobre o detector, do mesmo fabricante (*Figura 3.5-b*). O conjunto foi montado sobre uma base de cobre refrigerada a água (*Figura 3.5-c*). A água de refrigeração foi fornecida por um pequeno circuito fechado, composto por um reservatório, uma bomba de aquário e um conjunto refrigerador eletrônico retirado de um bebedouro *(Figura 3.5-d*). Este sistema mantém a base do detector a aproximadamente 14ºC quando o detector não esta ligado, e a aproximadamente 19ºC quando ele está ligado. Sem a refrigeração, o detector atingia cerca de 35ºC quando ligado, com grande alargamento dos picos obtidos[13].

---

[13] Com temperaturas abaixo de 20 °C (e taxas de contagem abaixo de 600 cps), obtemos larguras FWHM da ordem de 150 eV, enquanto a 35 °C esta largura se degrada para valores da ordem de 250 eV.

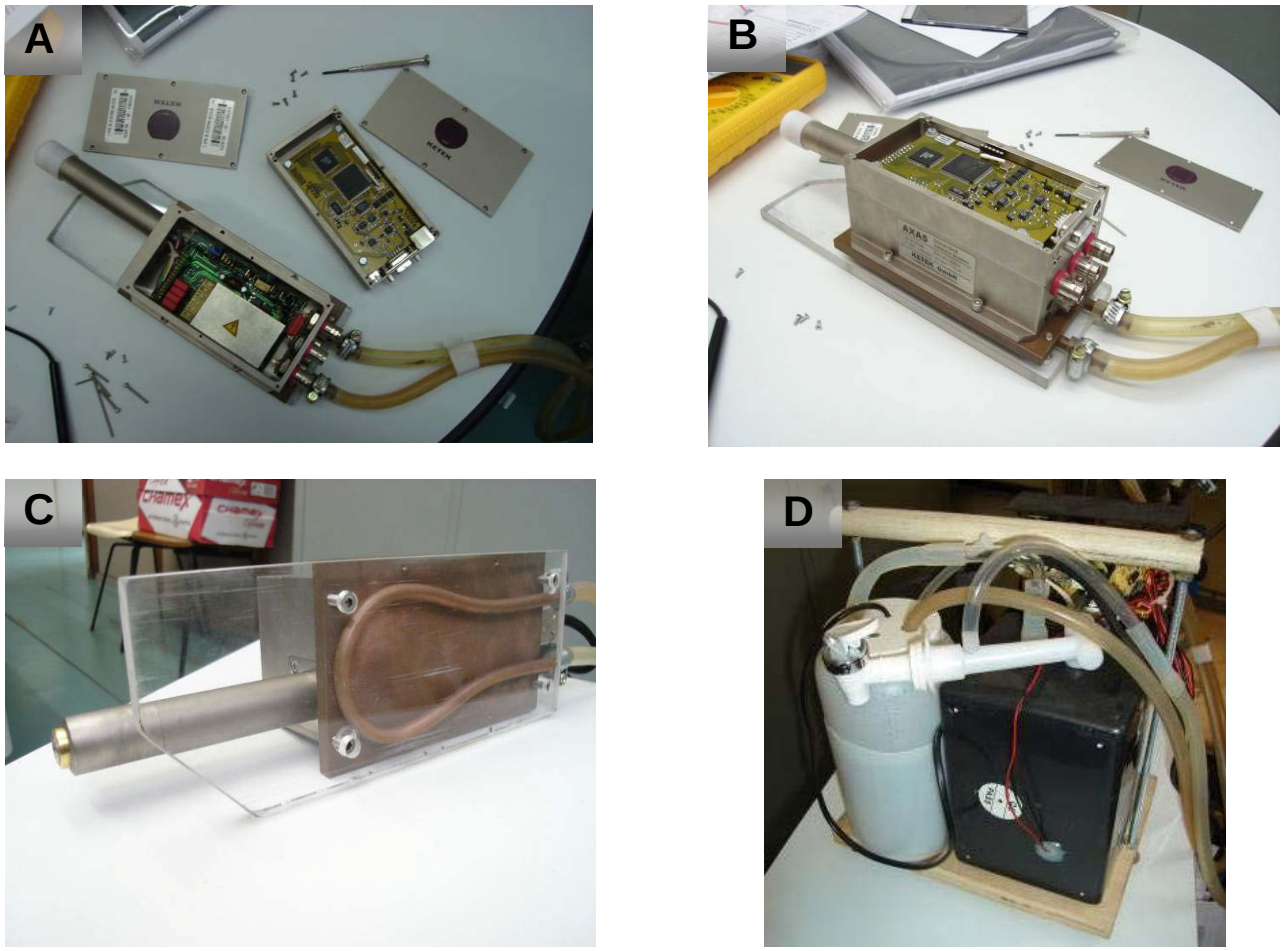


**Figura 3.5**– A e B: Montagem do analisador multicanal sobre o detector; C: Base de cobre refrigerada para o detector, sobre suporte de acrílico; D: Sistema de bombeamento e refrigeração

Para a verificação visual do posicionamento da amostra, inicialmente foi traçado um conjunto de linhas no suporte de madeira (como mostrou a *Figura 3.3d*) e um conjunto correspondente de linhas em uma placa de acrílico (*Figura 3.6a e b*). Subseqüentemente foi montado um sistema de apontadores a laser que permitiu um posicionamento muito mais preciso (*Figura 3.6c e d*).

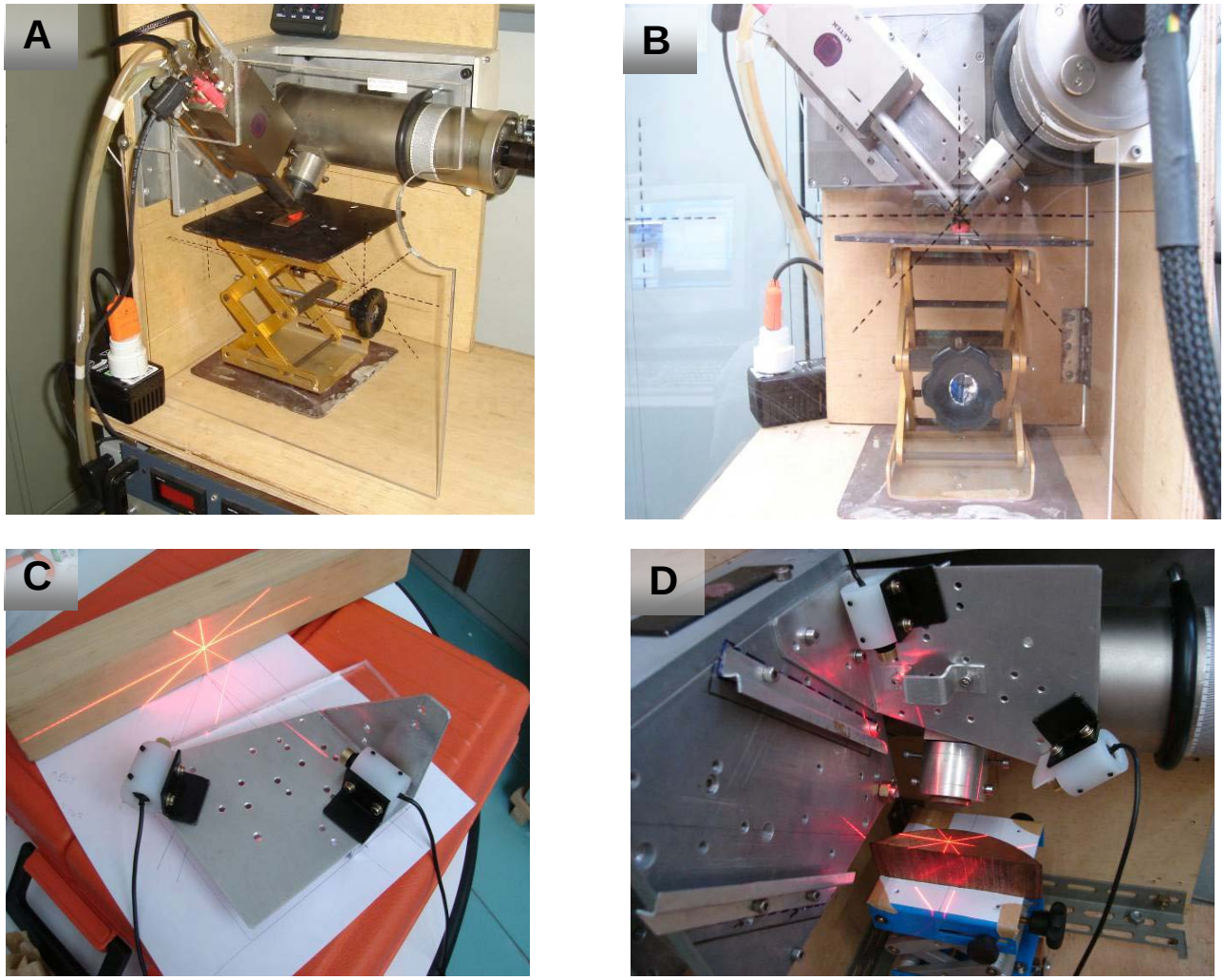


**Figura 3.6**– A e B: Placa de acrílico com linhas para verificação do posicionamento da amostra; C e D: Conjunto de apontadores laser, sendo C: fora do espectrômetro e D:montado no espectrômetro

Para facilitar a visualização desta posição, bem como para eventualmente registrar imagens dos pontos de análise, foi montada uma pequena *webcam* no mesmo suporte construído para os apontadores laser (*Figura 3.7*). O sistema é regulado de forma que os centros dos dois feixes laser coincidam quando a posição da amostra está correta (*Figura 3.8, a, b, c*). Além de indicar a distância, o sistema ainda indica o local da amostra que está sendo analisado, o que é particularmente interessante quando se utiliza o colimador "fino" (1 mm) para análise em regiões pequenas (*Figura 3.8 d, e, f*). Para o posicionamento correto dos feixes laser, foram feitos testes com uma amostra de cobre de dimensões 2x2x0,2mm, como pode ser visto na *Figura 3.9*.

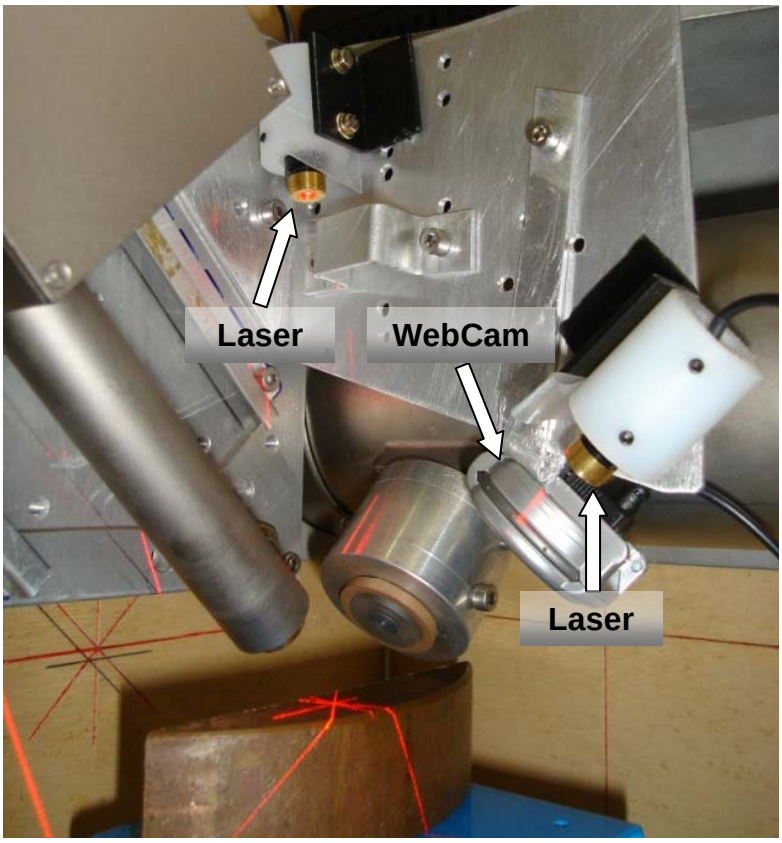


**Figura 3.7**– Suporte com apontadores laser e webcam

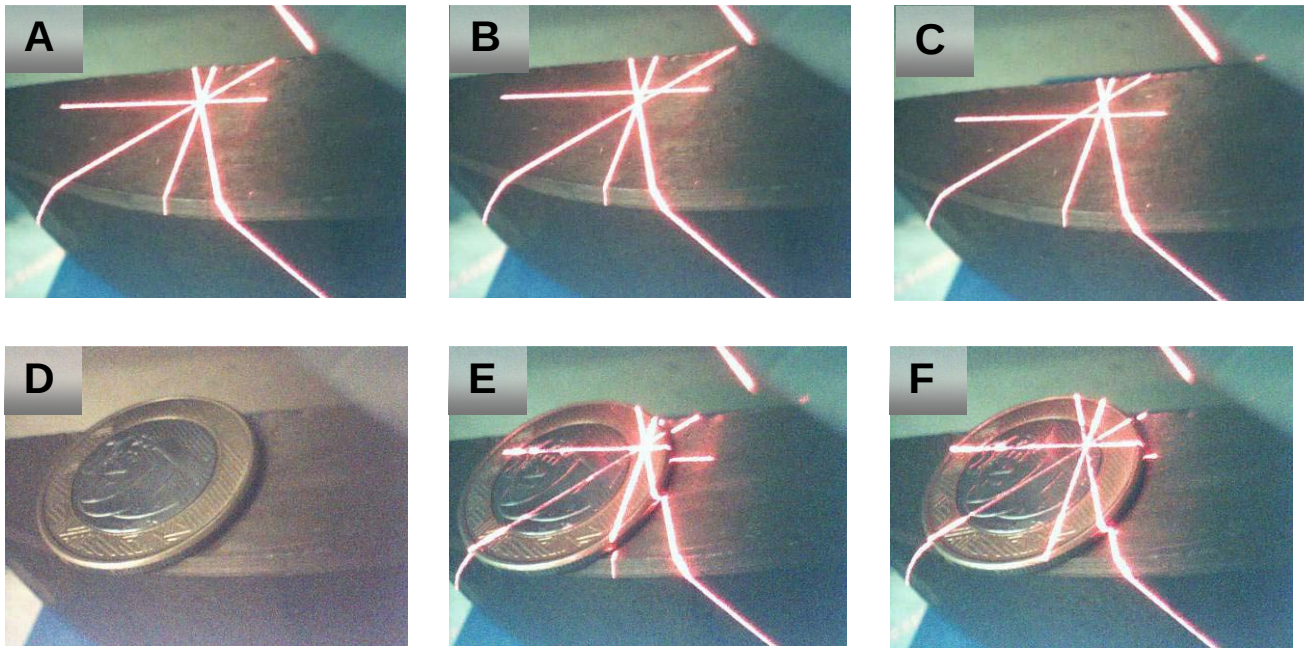


**Figura 3.8**– A a F: Posicionamento da distância da amostra ao espectrômetro com o laser, tiradas com a webcam do equipamento, sendo A: distância correta; B: aquém da distância; C: além da distância correta; D: moeda de R$1,00; E: região de liga de cobre; F: região de liga ferrosa

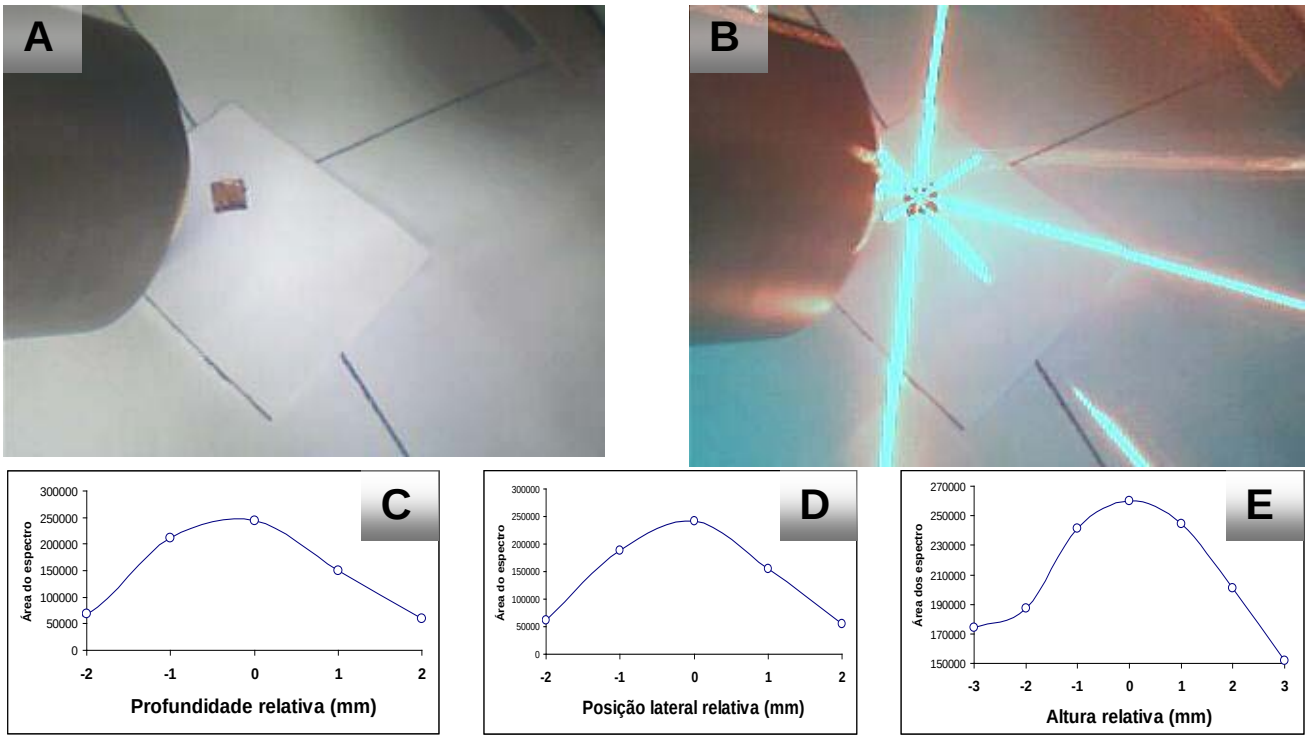


**Figura 3.9**– A e B: Amostra de cobre de 2x2x0,2mm na otimização do posicionamento x-y-z; C, D e E: Variação do sinal no detector ao se mover amostra de cobre nas direções x, y e z, sendo C: posição x; D: posição y; E: posição Z

Verificou-se que o espectrômetro semi-portátil montado, constituído por um tubo de raios X de W montado a 5mm da amostra com energia máxima de 60 keV e detector tipo *Si-drift* montado a 2mm da amostra com definição nominal de 142 eV (FWHM), permite a obtenção de espectros de boa qualidade, que possibilitam a identificação de elementos a partir do Al, em medições ao ar. Com o uso da corrente máxima de excitação do tubo de raios X (1,5mA), é possível fazer medidas com boa estatística de contagens em materiais predominantemente detectáveis à partir de 40s.

A utilização de um analisador multicanal de 4096 canais associado ao uso de um amplificador permitiu que se obtivessem espectros com ganho de cerca de 7eV/canal, para a energia máxima de 30keV para o detector.

## Aperfeiçoamentos introduzidos

Após o primeiro ano do ingresso no mestrado do autor, algumas adaptações foram feitas no projeto inicial para melhorias. Para melhor organização e compactação do sistema, um carrinho com macaco hidráulico comercial da marca TÜV foi utilizado, substituindo a bancada dobrável. Sobre o carrinho, foi montada uma estrutura para

apoio da fonte do tubo, dos sistemas de refrigeração do tubo e do detector, do sistema x-y, do *notebook* para aquisição de dados e de um estabilizador de tensão, além de um tomadeiro com um dispositivo de identificação da tensão de entrada (a maioria dos componentes era alimentada com 220V), cujo esquema elétrico é mostrado na *Figura 3.10*.

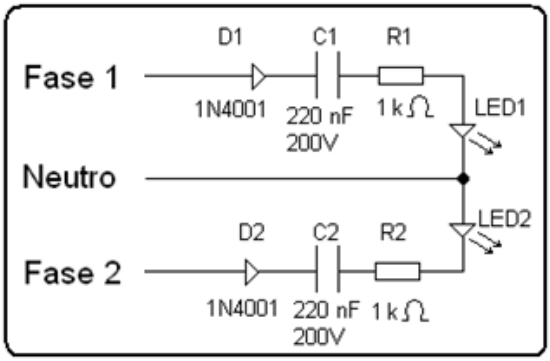


**Figura 3.10**– Circuito identificador de tensão

Por último, foram construídos dispositivos de segurança. Os riscos da radiação do equipamento analítico que utiliza fontes de raios-x podem ser por feixe primário de raios-X, exposição a porções refletidas e/ou difratadas. Para se evitar erros de operação, construiu-se um simples equipamento eletrônico baseado em alguns princípios (*Figura 3.11*):

- Quando o tubo estiver emitindo radiação, deverá acender uma lâmpada de aviso;
- Caso a lâmpada esteje queimada, o tubo não poderá ligar.

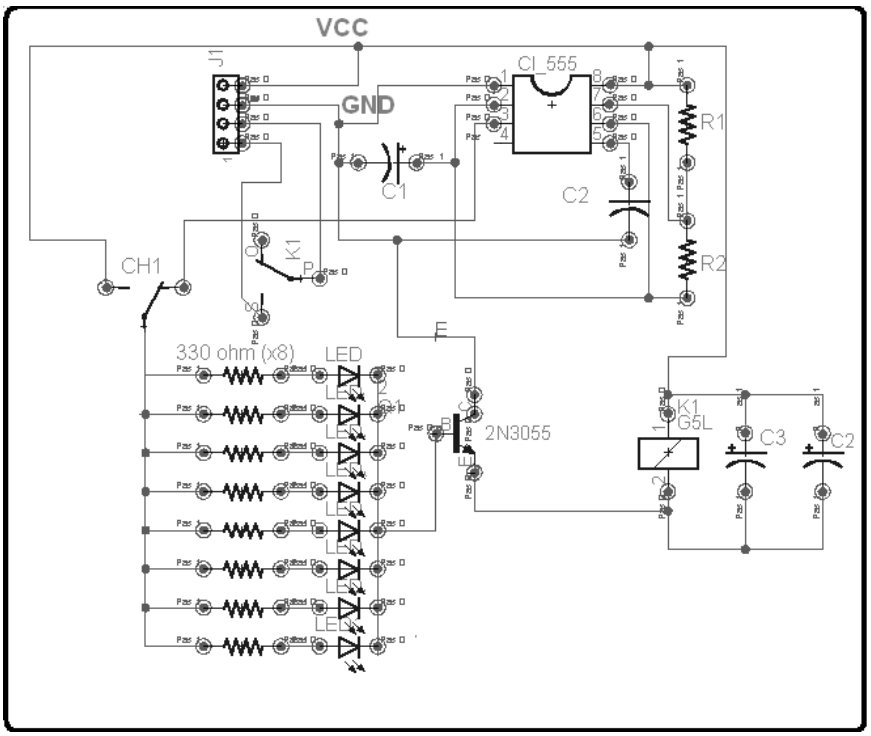


**Figura 3.11**– Circuito da lâmpada de aviso

No circuito, CH1 determina se as lâmpadas de aviso ficarão acesas diretamente ou piscando (com o uso do oscilador CI 555), C1, C2, R1 e R2 controlam o tempo de pisca, o transistor 2N3055 chaveia sinal para fechar o relê K1 somente se as lâmpadas funcionarem e a chave do relê K1 (no estado normalmente aberta) chaveará o sinal da entrada de volta para saída caso as lâmpadas funcionem. Os capacitores C2 e C3 servem para o relê não desligar durante o tempo de pisca. Toda alimentação é de 12V que só é enviada quando se desejar que a fonte emita radiação. Antes que seja enviado o pulso ao equipamento dizendo para iniciar a radiação ele passa pelo circuito da lâmpada de aviso. Assim, se a lâmpada de aviso não estiver soquetada, o circuito não funciona, pois os dois pinos que vão ao relê estarão em aberto. Este circuito é tanto utilizado para o tubo da Ital Structures quanto para o tubo novo, da *Oxford*®. Posteriormente, o circuito foi aperfeiçoado, seguindo o esquema da *Figura 3.12.*

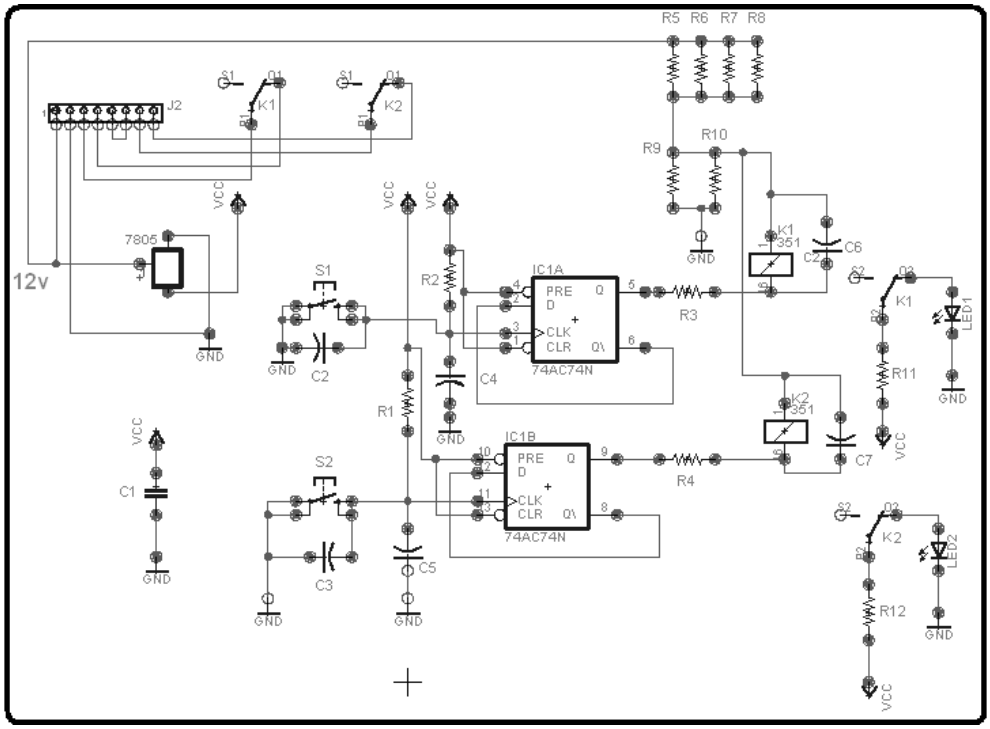


**Figura 3.12**– Circuito da fonte Ketek.

Neste circuito, 12V alimentam os dois relês de 5V K1 e K2 por um divisor de tensão com os resistores R5 a R10 (pois requerem potência e produzem ruído). O CI 7805 fornece 5V ao circuito livre de ruídos. O CI 7474 se constitui de 2 flip-flops do tipo D (representados por IC1A e IC1B) que chaveiam polo negativo aos relês K1 e K2. Pressionando-se S1 o primeiro flip-flop D passa do estado alto ao estado baixo ligando o relê K1 pelo pino 5, ligando Led1 e, pelo paralelo, ativando a corrente da fonte de R-X. Ao pressionar novamente o S1 o primeiro flip flop passa ao estado

alto, desligando o relê K1. Ocorre funcionamento análogo pressionando-se S2 ao relê K2 (lendo-se pino 5 como pino 9, Led1 como Led2 e ativação de corrente como ativação de tensão). Assim os relês K1 e K2 funcionam como as antigas chaves manuais por um dos lados do paralelo. Quando ativa-se a tensão ela não vai diretamente para a fonte do raios-X da Ital Structures, e sim à luz de aviso, que atua como explicado para o circuito anterior.

### 3.1.2 Equipamento novo

O grupo adquiriu uma instrumentação nova, incluindo fontes de W e Cr da *Oxford*®, e detector *Amptek*® modelo PX-5. Na figura 3.13 o equipamento se encontra em fase de desmontagem pois havia um problema no detector e ele precisou ser trocado.

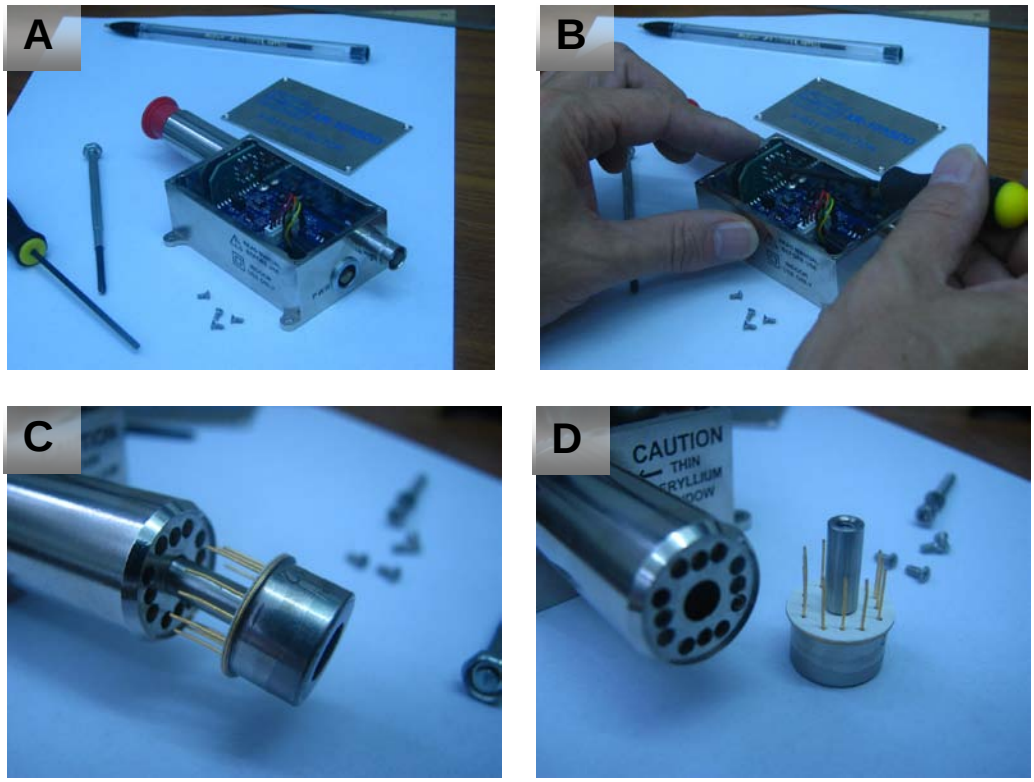


**Figura 3.13**– Detector *Amptek*® desmontado, sendo A: tampa superior desmontada; B: desmontagem do detector; C: encaixe do detector de *Si-Drift*; D: detector removido

Para a implementação do novo sistema, os trabalhos iniciais incluíram a confecção de um projeto em *AUTOCAD*®, mostrado na *Figura 3.14*. O conjunto, mostrado na *Figura 3.15*, foi construído artesanalmente.

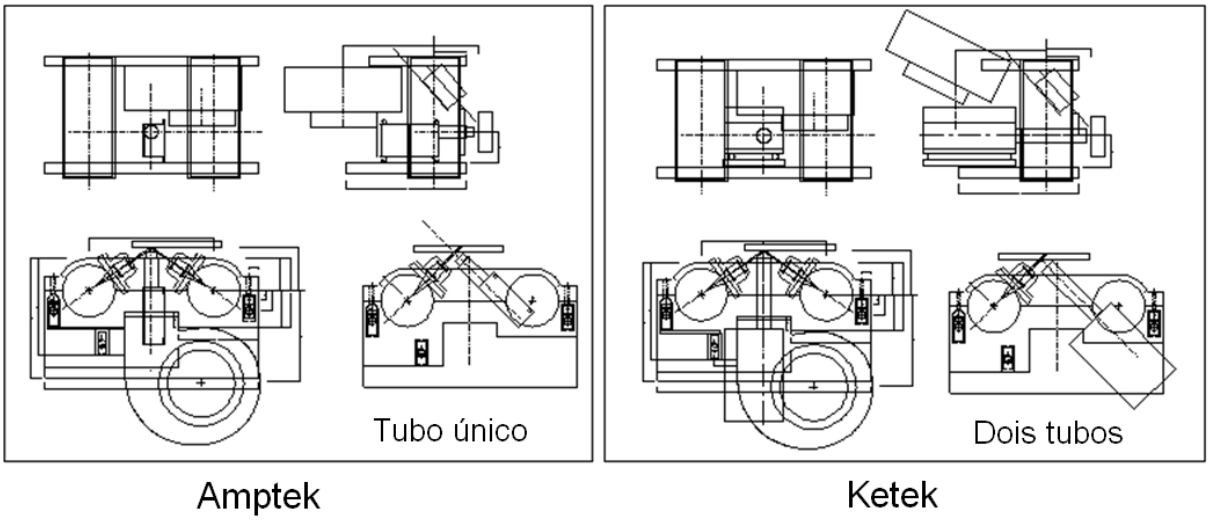


**Figura 3.14**– Pré projeto prevendo as peças necessárias a serem usinadas, bem como a inserção tanto do detector da *Amptek*® quanto da *Ketek*®. Os projetos também prevêm o uso de um ou dois tubos, sendo que com dois tubos a eficiência de detecção é um pouco reduzida por causa da cossecante do ângulo que possui menor valor.

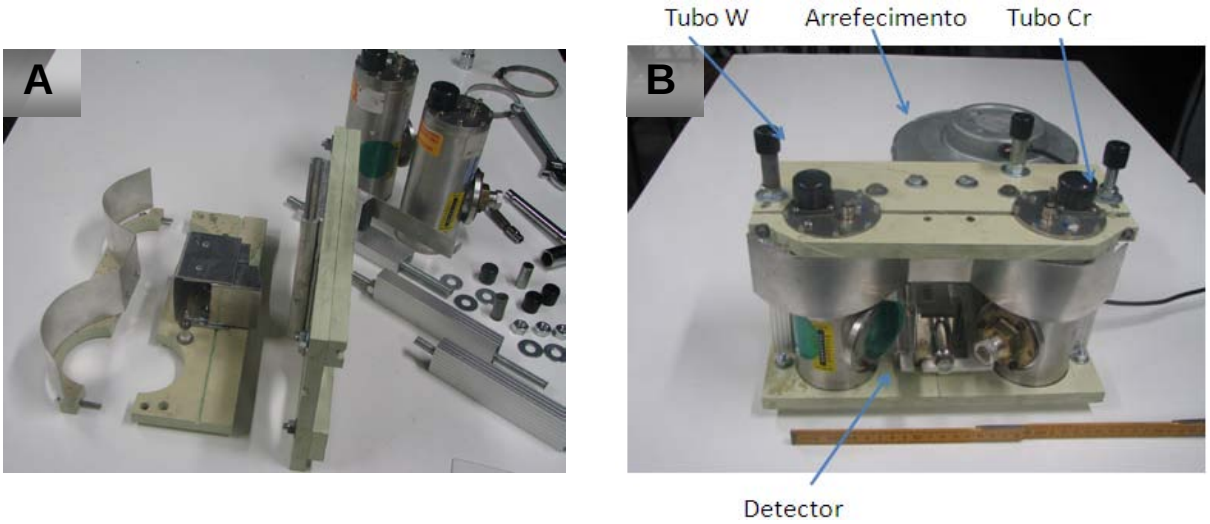


**Figura 3.15**– A esquerda todas as peças necessárias para a estrutura física do equipamento novo. A direita Montagem com o detector *Amptek*®, um tubo de W e outro de Cr, ambos da *Oxford*®, e ao fundo a ventoinha de arrefecimento. Os tubos possuem um papel especial que marca a temperatura que o tubo chegou, porém essas marcas não se apagam quando o tubo esfria, elas servem apenas para anular a garantia caso o tubo queime. O arrefecimento mantém o tubo a 27ºC.

Além dos dois tubos e do detector, o conjunto inclui uma fonte para cada tubo que deve ser alimentada com 24V, 5A. O grupo possui 3 opções de alimentação de equipamento: a) duas baterias automotivas de 12V e 65AH, (autonomia calculada em mais de 7h), b) duas baterias de no-break de 4AH (autonomia calculada em cerca de 45 min), ou c) uma fonte de 24V 5A, a ser ligada diretamente na rede elétrica. Para uso de campo, as baterias podem ser carregadas por meio de um pequeno gerador a gasolina. Todas as três opções de alimentação possuem como

saída o mesmo soquete para aumentar a praticidade. O sistema com baterias é preferencialmente utilizado, pois a confiabilidade de não se gerar “drift” é maior. A *Figura 3.16* mostra a portabilidade do equipamento.

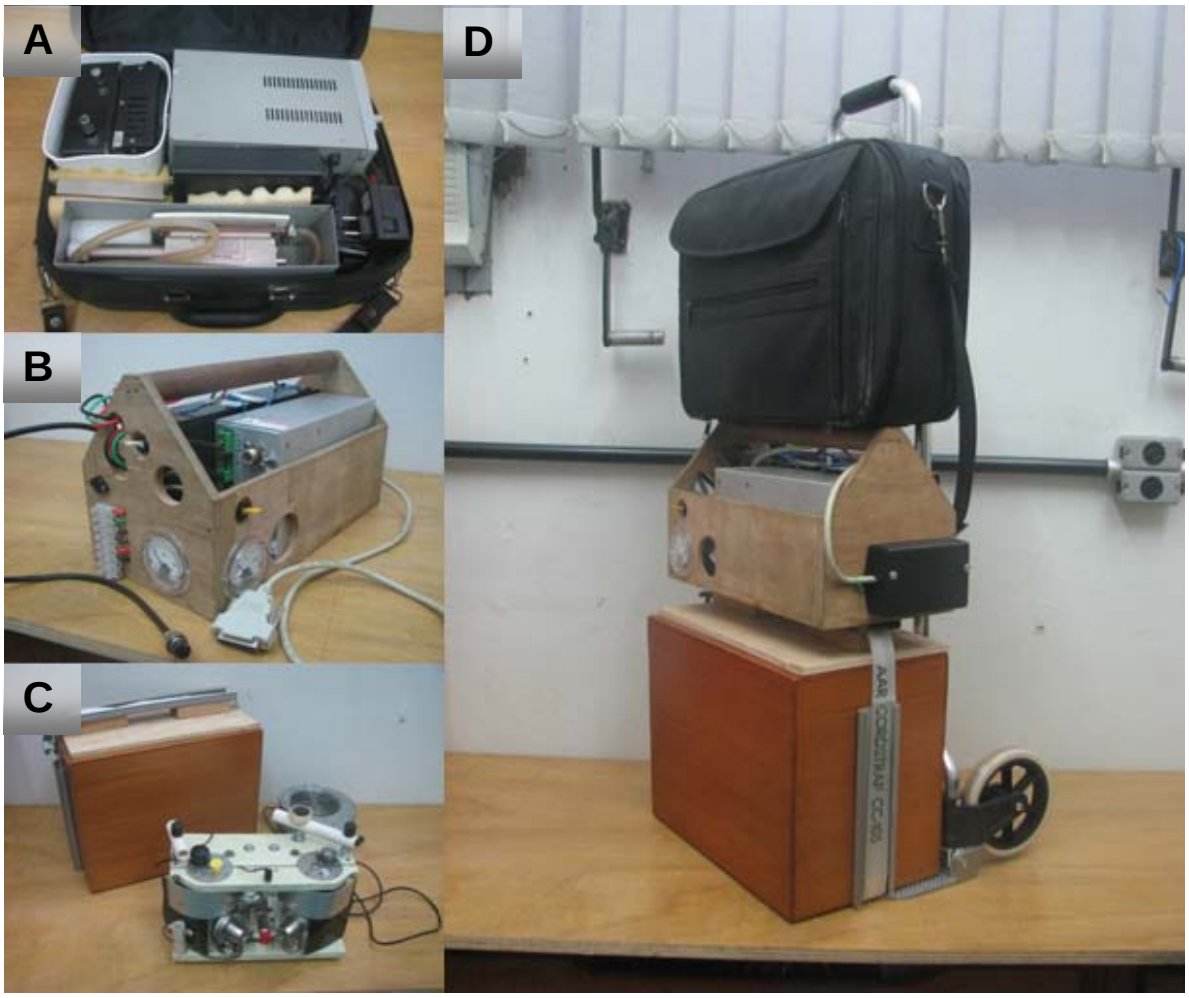


**Figura 3.16**– A: fonte regulável de alimentação, detector antigo, fonte da caixa do PX-5, detector da *Ketek*® (antigo), dispositivo de segurança com dois potenciômetros para regulagem de tensão e corrente; B: caixa de madeira contendo amperímetros, voltímetros, cabo DB-25 para ser ligado ao dispositivo de segurança; C: montagem estrutural já contando com os colimadores de tântalo; D: todo equipamento guardado de forma fácil de ser transportada. A caixa contendo as baterias automotivas não aparece na ilustração.

Diferentemente da fonte de alimentação do tubo antigo, da Ital Structures, que já dispunha de potenciômetros e medidores para comando de tensão e corrente, as fontes de alimentação dos tubos Oxford requerem a construção de um circuto de comando e leitura. O circuito previsto é mostrado na *Figura 3.17*.

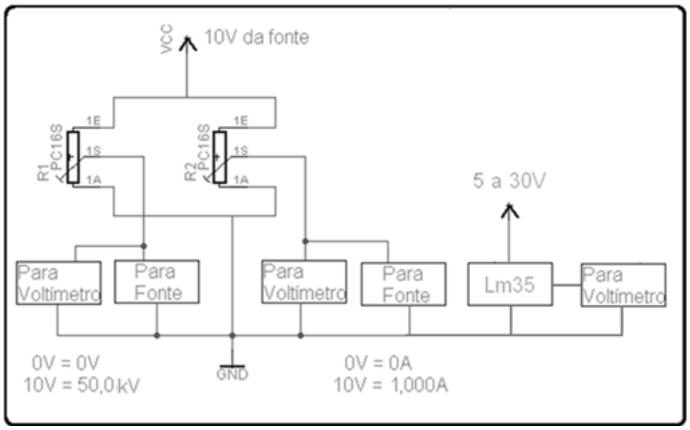


**Figura 3.17**– R1 e R2 = potenciômetro de precisão (10 voltas) de 10 kOhms. Os voltímetros foram calibrados de forma que 50,0 kV e 1,000 A apareçam diretamente. À parte um medidor de temperatura com o LM35, que é um CI de 3 pinos (qualquer tensão de entrada entre 5 e 30V, gnd e saída de 0-1V, sendo 100ºC/V para um terceiro voltímetro, que está calibrado para registrar diretamente a temperatura em ºC)

A tensão e a corrente do tubo são informados pela fonte com um sinal de 0 a 10V. Este valor máximo de 10V corresponde a 50,0kV ou a 1,000A, respectivamente. Como medidores, utilizamos voltímetros digitais de alta impedância. Para que a tensão e a corrente reais fossem lidas diretamente (em lugar da tensão de 0 a 10V), divisores de tensão foram colocados em suas entradas.

A fonte nova já vem com uma pequena luz de aviso, de pouca valia como alerta de radiação. Para reforçar a indicação de radiação ligada, essa lâmpada foi colocada em série com o conjunto de lâmpadas de aviso, já citado, do equipamento antigo[14].

Nesse circuito foi também adicionado um voltímetro que indica a temperatura do tubo de raios-X, por meio de um circuito integrado CI-LM35 colado ao tubo com fita adesiva.

Além disso, por questão de praticidade, o circuito descrito inclui também alimentação de 5V, obtida com circuitos integrados CI-7805, para o controlador do detector Amptek e para os apontadores laser.

## 3.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

Para se obter um espectro com picos estreitos, ou seja, com um baixo valor da largura a meia altura (*FWHM*, do inglês "*full width at half maximum*") dos picos, com

[14] Como no conjunto de lâmpadas de aviso é utilizado um relê como uma chave fechada para eletricidade e "lâmpadas ok", o circuito original do fabricante Oxford® não é afetado.

um baixo ruído de fundo, e com a presença dos picos de elementos minoritários, o perfil energético de excitação e o fluxo de fótons devem ser adequados para a análise. Como os picos podem usualmente ser descritos por uma distribuição normal, a resolução (FWHM) é dada por:

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma \approx 2{,}355\sigma \tag{30}$$

O perfil energético de excitação é definido pela escolha do tubo (com anodo de W ou de Cr), da tensão e pelo uso de filtros no feixe incidente[15]. Quando o maior interesse da análise recai em elementos leves, o tubo de cromo oferece um perfil mais adequado, com maiores intensidades nas baixas energias. Quando se deseja, pelo contrário, uma análise melhor de elementos mais pesados, o tubo de W é mais adequado, permitindo, por exemplo, que sejam excitadas as linhas K do bário, o que se mostrou importante em diversas ocasiões. Além do perfil, é importante definir um valor adequado da corrente. Correntes muito elevadas dão origem a fluxos de fótons muito elevados no detector, o que provoca aumento do tempo morto (é ideal não ultrapassar a 50% de tempo morto para multicanais digitais) e alargamento dos picos. Correntes muito baixas, em contrapartida, levam a fluxos excessivamente baixos, que exigem tempos de ensaio muito longos para que se obtenham picos adequados dos elementos minoritários. Os ângulos de incidência e leitura também afetam os resultados, bem como a distância detector-amostra, especialmente para os elementos leves, cujos picos estão em energias em que a absorção pelo argônio do ar é intensa[16].

Nos softwares de ajuste dos espectros, as áreas dos picos são obtidas a partir do que se chama ruído de fundo (*background*), que é a linha de resíduo de espalhamentos coerentes e incoerentes, em cada um dos 4096 canais. O modelo adotado para o ruído de fundo é puramente matemático e não tem um significado físico claro [17]. Por isso, cabe ao analisador ser criterioso na escolha da correlação de background que melhor satisfaça o espectro ou conjunto de espectros.

---

[15] No presente trabalho filtros não foram utilizados.
[16] Para cada trabalho é especificado parâmetros elétricos e distância.
[17] O background é puramente físico, porém é complexo demais para se obter um modelamento físico adequado, então utilizou-se equações de até sexto grau para modelar a curva.

## 3.3 SOFTWARE ARA-LIHUEN

O pacote Ara-Lihuen, desenvolvido no laboratório, inclui, por um lado, rotinas de manuseio de espectros e de dados sobre as amostras e ensaios, e, por outro lado, rotinas voltadas à determinação de composições a partir das áreas dos picos no espectros, pelo método dos *Parâmetros Fundamentais*, discutido no capítulo 2. Estas rotinas estão implementadas em dois programas principais, denominados *Preparação* e *Parâmetros*, respectivamente. Por praticidade de aproveitamento de rotinas desenvolvidas no passado, elas foram foram desenvolvidas em uma linguagem já ultrapassada, *Visual Basic 6*, incompatível com os sistemas operacionais mais recentes da Microsoft, a partir do Windows Seven, mas estão sendo gradativamente re-escritas dentro do pacote *Visual-Net*. Procurou-se manter claramente separadas as etapas explicitamente de cálculo e aquelas que utilizam recursos visuais do *Windows*. Com isso, os programas poderão ser facilmente transcritos para outras plataformas. A *Figura 3.18* apresenta a interface do programa *Preparação*.

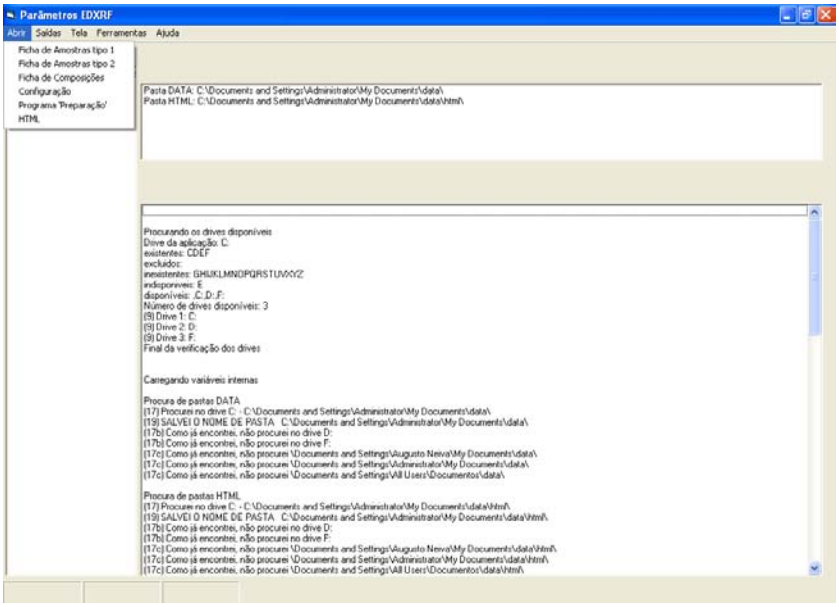


**Figura 3.18**–Janela do software Preparação.

Além de cálculos dos parâmetros fundamentais o Ara-Lihuen organiza dados das saídas tanto do *Axil* quanto do *PyMCA* em planilhas do Excel, normaliza valores, cria arquivos em PDF de ajuste de espectros com todos os espectros e comentários,

estima perfis energéticos, efeitos de filtros, desloca espectros, compara espectros, entre outras utilidades para laboratórios de fluorescência de raios X.

### 3.3.1 Programa “Parâmetros”

#### 3.3.1.1 Rotina central

A rotina central do programa “Parâmetros” calcula teoricamente o espectro obtido a partir de uma dada composição química, pelo método dos Parâmetros Fundamentais. Como o que se deseja é o oposto, ou seja, obter composições a partir de espectros, o programa faz ajustes iterativos a partir de uma composição inicial arbitrária, até que o espectro teórico se iguale — dentro de uma dada margem de erro — ao espectro experimental. Como nem todos os parâmetros físicos reais são previstos no modelo, é necessário, ao final, ajustar estes resultados por meio de constantes de calibração obtidas a partir de amostras-padrão cujas composições sejam próximas às das amostras sob análise. Uma estrutura geral simplificada é mostrada na Figura 3.19. As áreas dos picos de interesse destes espectros, as configurações experimentais e os perfis de energia do feixe incidente são fornecidos por arquivos provisórios gerados no programa “Preparação” (arquivos “Amostras” e “Configuracao”). As composições certificadas das amostras-padrão são fornecidas neste mesmo arquivo. As tabelas com os coeficientes de atenuação em função da energia para todos os elementos, bordas de absorção, energias das linhas características, probabilidades de transições, etc, são fornecidas pelo arquivo provisório “Parametros”, construído a partir de uma base de dados originada de diferentes fontes. Os resultados intermediários e finais são salvos em arquivos com extensão “csv”, que podem ser lidos diretamente em excel, gerar gráficos, etc. Se desejado, estes arquivos podem ser automaticamente transcritos para um arquivo único excel, com inúmeras abas.

```
Início do programa
Ler arquivos “Amostras” e “Configuracao”
Preencher matrizes de dados experimentais e composições certificadas
For i = 1 to NE                    ‘NE = número de elementos
        Ler arquivo “Parametros”
        Interpolar e preencher matrizes de parâmetros
        Salvar tabelas interpoladas
Next i
Rotina ConstantesMedias
Salvar resultados sobre amostras-padrão
For n = 1 to numDesconhecidas
        Rotina Iteracao
        Salvar resultados sobre amostras de composição desconhecida
Next n
Salvar resultados finais
Final do programa
```

**Figura 3.19**– Estrutura Geral Simplificada do programa “Parâmetros”

Como já mencionado, os principais dados utilizados pelo programa são:

a) áreas dos picos das amostras desconhecidas e das amostras-padrão;

b) composições nominais das amostras-padrão;

c) perfil intensidade versus energia do feixe incidente de raios X[18];

d) coeficientes de atenuação dos diferentes elementos presentes na amostra, em função da energia;

e) bordas de absorção dos diferentes elementos presentes na amostra;

f) energia das raias emitidas pelos diferentes elementos presentes na amostra.

Como mencionado no Capítulo 2, o modelo leva em consideração os seguintes fenômenos:

- Absorção do feixe incidente ao longo do percurso, modificando seu perfil energético;
- Excitação dos diferentes níveis eletrônicos de cada elemento ao longo do percurso, e respectiva emissão de radiações características (primárias);
- Absorção das radiações características ao longo de seus percursos no objeto;
- Excitação adicional de cada elemento pelas radiações características primárias em cada ponto do objeto, e respectiva emissão de radiações características (fluorescência secundária);

[18] O perfil energético pode ser estimado. Para o trabalho ele não foi medido pela possibilidade de dano ao detector e acima de 30keV não há detecção com detector *Si-Drift*.

- Se desejado, fluorescência terciária, quaternária, etc.

Em princípio, este modelo envolve dois tipos de integração. Por um lado, para se obter o total da excitação de uma dada borda de absorção, deve-se integrar a excitação obtida em cada energia ao longo do perfil de energias acima desta borda. Por outro lado, os perfis de energia se alteram ao longo do percurso no objeto, sendo necessária uma integração de todo o processo de absorção e fluorescência secundária ao longo da espessura do objeto. Este segundo tipo de integração, contudo, pode ser evitado com o uso das equações desenvolvidas por Criss e Birks (1968), para a hipótese de um objeto homogêneo de espessura infinita.
Adicionando-se a este modelo a absorção da radiação característica pela atmosfera entre o objeto e o detector, bem como um perfil de eficiência do detector, pode-se simular razoavelmente bem o espectro experimental de uma amostra homogênea de composição conhecida.

3.3.1.2 Preparação dos dados

**Interpolação para os comprimentos de onda desejados**

Como os cálculos envolvem integração numérica ao longo de comprimentos de onda, o perfil do feixe incidente e todos os parâmetros precisam ser descritos em função do conjunto de comprimentos de onda escolhidos para o cálculo. Esta discretização é feita em uma etapa prévia de preparação dos dados, e envolve, para os coeficientes de atenuação, a realização de interpolações a partir de dados originais tabelados fornecidos pelo NIST (2009). A interpolação não é feita linearmente, mas sim exponencialmente, uma vez que estes coeficientes obedecem a uma lei exponencial em função do comprimento de onda (LACHANCE e CLAISSE, 1995, TERTIAN e CLAISSE, 1982):

$$\mu = n\, C^{\lambda} \qquad (31)$$

Como os dados do NIST são listados em termos de energia e não de comprimento de onda, a equação utilizada para calcular o valor de $\mu_{int}$ em uma energia $E_{int}$ situada entre as energias E(t) e E(t+1), da tabela do NIST, é dada por

$$\mu int = Exp(Ln(\mu(t)) + (Ln(\mu(t+1)) - Ln(\mu(t))) * (Ln(Eint) - Ln(E(t))) / (Ln(E(t+1)) - Ln(E(t)))) \quad (32)$$

Os valores interpolados ($\mu_{int}$) são armazenados em uma matriz bidimensional CatIn(comprimento de onda, elemento absorvedor).

A mesma equação é utilizada para o cálculo dos coeficientes de atenuação de todos os elementos nas energias de todas as linhas características de interesse. Estes valores são acumulados em outra matriz tridimensional CatOut(elemento analito, linha, elemento absorvedor).

A *Figura 3.20* mostra um exemplo da saída das rotinas de interpolação.

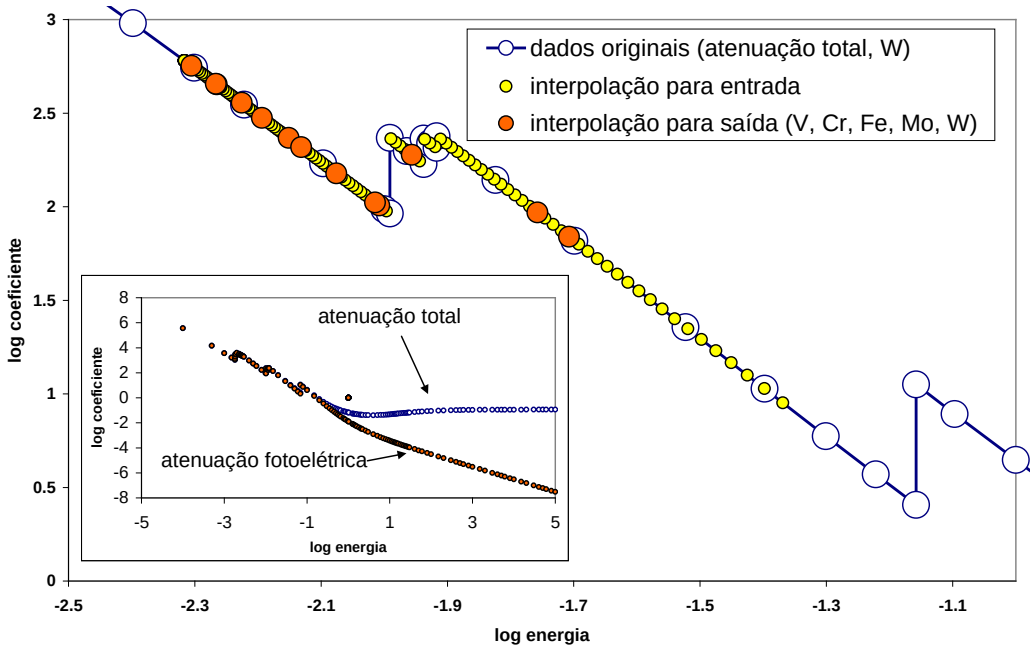


**Figura 3.20**– Dados de um arquivo de saída do programa, mostrando parte da curva µtotal para o W e as interpolações feitas para as energias utilizadas para o feixe de entrada e para as energias das linhas características de saída de uma liga V-Cr-Fe-Mo-W. No detalhe, as curvas completas µtotal e µtfotoelétrico para o W.

## Cálculo dos coeficientes de atenuação totais de entrada para o objeto

Para cada comprimento de onda *n* e para cada um dos *k* elementos presentes no objeto, tem-se um valor do coeficiente de atenuação CatIn(n,k). Para cada comprimento de onda do feixe incidente, estes valores são multiplicados pela concentração CMA(k) e estes produtos são somados para se obter um coeficiente de atenuação da liga, CatInLigaLocal(n), como indicado na *Figura 3.21.*

```
For n = 1 To NI                                          'varredura do feixe incidente
        LambdaLocal = Lambda(n)
        CatInLigaLocal(n) = 0                            'acumulador ao longo de n
        For k = 1 To NE                                          '(absorvedor)
                CatInLigaLocal(n) = CatInLigaLocal(n) + CatIn(n, k) * CMA(k)
                'acumulador
        Next k
        Next n
```

**Figura 3.21**– Cálculo dos coeficientes de atenuação totais de entrada.

No feixe de saída, o interesse está voltado na atenuação de cada uma das linhas características geradas. Assim, para cada comprimento de onda destas linhas, os coeficientes de atenuação são multiplicados pela concentração CMA(k) e estes produtos são somados para se obter um coeficiente de atenuação da liga, CatOutLigaLocal(n), como indicado na *Figura 3.22.*

```
For j = 1 To NE                                  '(cada emissor)
        For linha = 1 To NL(j)                   '(cada linha emitida)
                CatOutLigaLocal(j, linha) = 0
                For k = 1 To NE                  '(cada absorvedor)
                        CatOutLigaLocal(j, linha) = CatOutLiga(j, linha) + CatOut(j, linha, k) *
                CMA(k)
                Next k
        Next linha
Next j
```

**Figura 3.22**– Cálculo dos coeficientes de atenuação totais de saída.

## Cálculo da eficiência do detector para cada linha característica

A eficiência do detector para um dado comprimento de onda $\lambda$ é função do coeficiente de atenuação do silício neste comprimento de onda.

$$\text{Eficiência}(\lambda) = 1 - \exp(-\mu_\lambda) \tag{33}$$

O cálculo desta eficiência para cada linha característica é feito na mesma rotina em que se determinam os coeficientes de atenuação de todos os elementos nas energias de todas as linhas características de interesse. Para a energia $E_{int}$ de cada linha de cada elemento, obtém-se o coeficiente de atenuação interpolado do silício ($\mu_{int\ Si}$) a partir dos dados tabelados pelo NIST, conforme a equação 32, substituindo $\mu int$ por $\mu intSi$. Este valor é armazenado na matriz bidimensional

CatOutFE(elemento, linha). A eficiência, por sua vez, é armazenada na matriz Efic(elemento, linha).

### 3.3.1.3 Cálculo das intensidades primárias e secundárias

O cálculo das intensidades de cada pico característico é feito pela integração da contribuição de cada comprimento de onda do feixe incidente (nas energias acima da borda de absorção correspondente ao pico em questão). A contribuição em cada comprimento de onda para a fluorescência total *F* leva em conta a fluorescência primária *P* e a fluorescência secundária *S*. A saída da rotina é dada pela soma (para cada elemento):

$$F = P + S \tag{34}$$

A fluorescência primária é calculada pela integração da contribuição de cada comprimento de onda do feixe incidente $\lambda$ à geração das linhas características de cada elemento (variável *PPuroLocal*, adaptado da equação 16 considerando unitária a constante geométrica). A contribuição final (variável *PLigaLocal*) depende da concentração do elemento (variável *CMA*). Na varredura ao longo dos comprimentos de onda, a contribuição só ocorrerá para comprimentos de onda inferiores ao da borda de absorção correspondente, o que é indicado pela bandeira *D1* na *Figura 3.23*:

```
For n = 1 To NI                                  'varredura do feixe incidente
        For i = 1 to NE                          'NE = número de elementos

                If LambdaLocal <= LambdaAbsLin(i, LD(i)) Then D1 = 1 Else D1 = 0

PPuroLocal = (D1 * Intensidade(n) * CatIn(n, i) / (CatIn(n, i) * cscIn + CatOut(i, LD(i), i) * cscOut)

PLigaLocal = (D1 * Intensidade(n) * CatIn(n, i) * CMA(i) / ((CatInLigaLocal(n) + CatOutLigaLocal) * cscOut)

        Next n

        Next i
```

**Figura 3.23**– Bandeira D1 e cálculo das variáveis PPuroLocal e PLigaLocal

A fluorescência secundária, por sua vez, é calculada por meio do fator "e" proposto por Criss e Birks (1968), denominado "*e3*" ($e_{ij\lambda}$ da equação 20) em nosso software, e que é uma combinação dos fatores *e0* (*e* da equação 21), *e1*(*e´* da equação 22) e *e2 (e´´* da equação 23):

$$e3 = e0 * (e1 + e2) \quad (35)$$

O valor de e3 é calculado para cada comprimento de onda do feixe incidente. Para uma dada linha de um dado elemento analito, e0 (e portanto e3) será nulo para comprimentos de onda superiores à da borda de absorção correspondente. Este critério é dado pela bandeira D2, que é nula neste caso, e tem valor 1 na faixa válida:

If LambdaLocal < LambdaAbsLin(elemento primário, linha) Then D2 = 1

Da mesma forma, a fluorescência secundária só ocorrerá se a radiação característica primária tiver comprimento de onda inferior ao da borda de absorção da linha de interesse do elemento secundário:

If LambdaLin(elemento primário, linha) < LambdaAbsLin(elemento secundário, LD(i)) Then D3 = 1

Assim, para um dado elemento primário *i* e um dado comprimento de onda $\lambda$, os valores de e0 para cada linha de cada elemento secundário *j* são dados por

$$e0 = D2 * D3 * 0.5 * Probab(j, linha) * CatOut(j, linha, i) * CatIn(n, j) / CatIn(n, i) \quad (36)$$

Os valores de e1, por sua vez, envolvem a absorção do feixe incidente e das radiações características (afetadas pelos ângulos de entrada e de saída, representados por suas cossecantes cscIn e cscOut, respectivamente):

$$e1 = Log(1 + (CatInLigaLocal(\lambda) * cscIn / CatOutLiga(j, linha))) / (CatInLigaLocal(\lambda) * cscIn) \quad (37)$$

Os valores de e2, finalmente, envolvem apenas a absorção do feixe de saída, sendo portanto independente do comprimento de onda do feixe incidente:

$$e2(j, linha) = Log(1 + (CatOutLiga(i, LD(i)) * cscOut / CatOutLiga(j, linha))) / ( CatOutLiga(i, LD(i)) * cscOut) \quad (38)$$

Resumidamente, sua estrutura é mostrada na *Figura 3.24*.

```
Rotina Central
For i = 1 To NE                                '(i = cada elemento como analito primário)
        For j = 1 To NE                        '(j = cada elemento como analito secundário)
                For linha = 1 To NL(j)
                        CALCULAR e2(j, linha)
                Next linha
        Next j
        For k = 1 To NE        '(absorvedor)
                CALCULAR E ACUMULAR COEFICIENTES TOTAIS DE ATENUAÇÃO
        Next k
        For n = 1 To NI                        ‘(n = cada comprimento de onda)
                VERIFICAR CRITÉRIO D1
                CALCULAR E ACUMULAR PPuroTotal(i) E PLigaTotal(i)
                For j = 1 To NE                '(j = cada elemento, para absorção e fluorescência secundária)
                        For linha = 1 To NL(j)        '(linha = cada linha emitida)
                                VERIFICAR CRITÉRIOS D2 E D3
                                CALCULAR e0 E e1
                                CALCULAR e3 e SLocal
                        Next linha
                Next j
                ACUMULAR STotal                                ‘(STotal = STotal + SLocal)
        Next n
        RTotal(i) = Efic(i, LD(i)) * (PLigaTotal(amostra, i) + STotal) / PPuroTotal(amostra, i)
Next i
Final da rotina
```

**Figura 3.24**– Rotina central

A *Figura 3.25* mostra um exemplo do uso da rotina acima para o cálculo teórico da contribuição de cada comprimento de onda do feixe incidente para a intensidade do pico K$\alpha$ de Mo em uma liga com 20% Mo, 30% Ag e 50% Sn, em comparação com a intensidade do mesmo pico para Mo puro, multiplicado por 0,2. Se a intensidade fosse linear com a concentração, as curvas coincidiriam. A curva da liga, contudo, está acima da amostra pura, devido a dois motivos: a) para comprimentos de onda acima da borda de absorção, os coeficientes de atenuação do Mo são muito maiores que o de seus substitutos na liga, gerando uma grande atenuação no metal puro, e b) em comprimentos de onda abaixo da borda de absorção, ocorre fluorescência secundária tanto pela prata como pelo estanho, cujas linhas K$\alpha$ têm comprimentos de onda menores que as do Mo. Para comparação, indica-se também a curva correspondente a apenas fluorescência primária na liga. Verifica-se que, na região à direita da borda de absorção, ela está abaixo da linha do metal puro, devido ao menor coeficiente de atenuação do molibdênio nesta região, que é suplantado pelos coeficientes de seus substitutos.

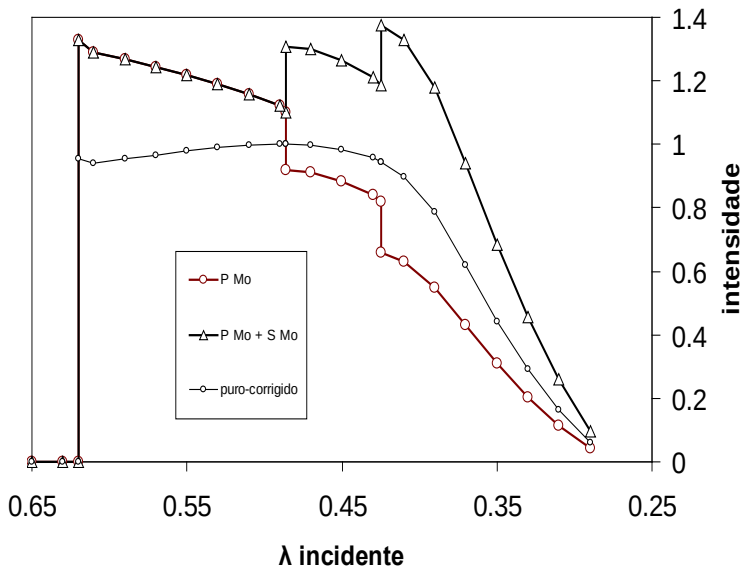


**Figura 3.25**– Simulação do efeito de cada comprimento de onda do feixe incidente sobre a intensidade do pico Kα de Mo em liga 20% Mo, 30% Ag e 50% Sn

A intensidade total do pico do Mo é dada pela área sob as curvas. No caso em questão, ocorrerá desvio positivo para a liga, nesta composição (considerando-se a fluorescência secundária).

As *Figuras 3.26 e 3.27* mostram um conjunto mais completo de curvas, desta vez para a liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag. A Figura 3.28 mostra os desvios para uma varredura de composições para duas ligas Mo-Ag-Y. Na Figura 3.28-a, que apresenta ligas com relação Ag/Y = 0,63, observa-se desvio negativo em toda a extensão de composições, tanto para a intensidade total como para apenas a fluorescência primária. Na Figura 3.28-b, para ligas Ag/Y = 8, observa-se desvio positivo para a intensidade total, devido ao forte efeito de fluorescência secundária pela prata.

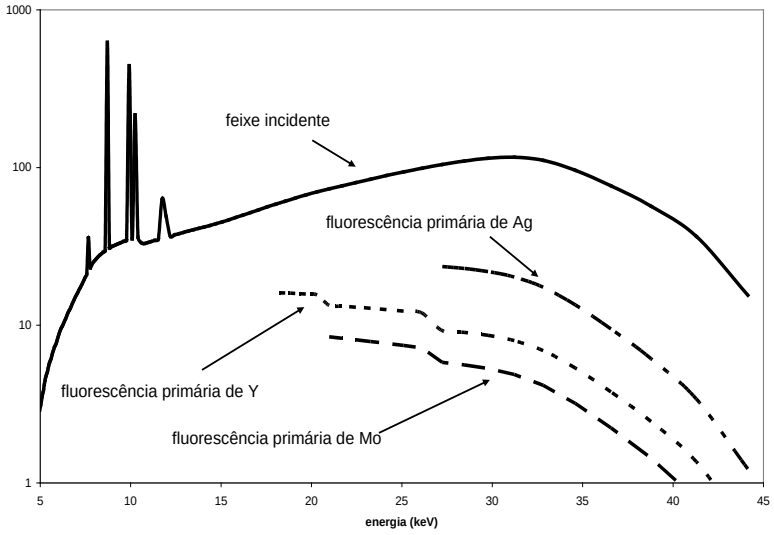


**Figura 3.26**- Fluorescência primária de Y, Mo e Ag para liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag.

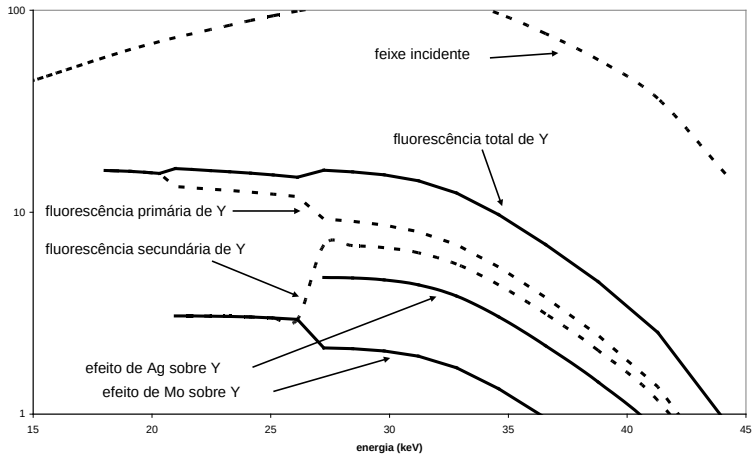


**Figura 3.27**– Fluorescência primária e total para Y para liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag.

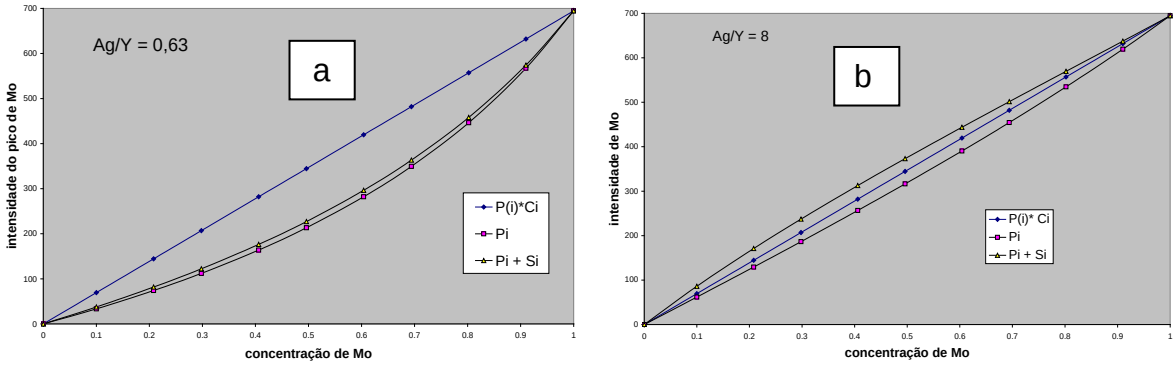


**Figura 3.28**– Simulação do efeito da variação da composição sobre a intensidade do pico Kα de Mo em ligas Mo-Ag-Y

### 3.3.1.4 Iteração, fatores de correção e convergência

Como já mencionado, o objetivo é partir das áreas dos picos de um espectro experimental e determinar sua composição, mas a rotina central faz o oposto. Assim, o programa parte de uma composição arbitrária inicial, calcula as áreas teóricas dos picos e as compara com as áreas experimentais. A partir das relações entre as áreas teóricas e experimentais, a composição arbitrária inicial é corrigida, obtendo-se um novo perfil teórico, mais próximo do experimental. O processo é repetido iterativamente até a convergência. A *Figura 3.29* apresenta um fluxograma simplificado deste processo iterativo.

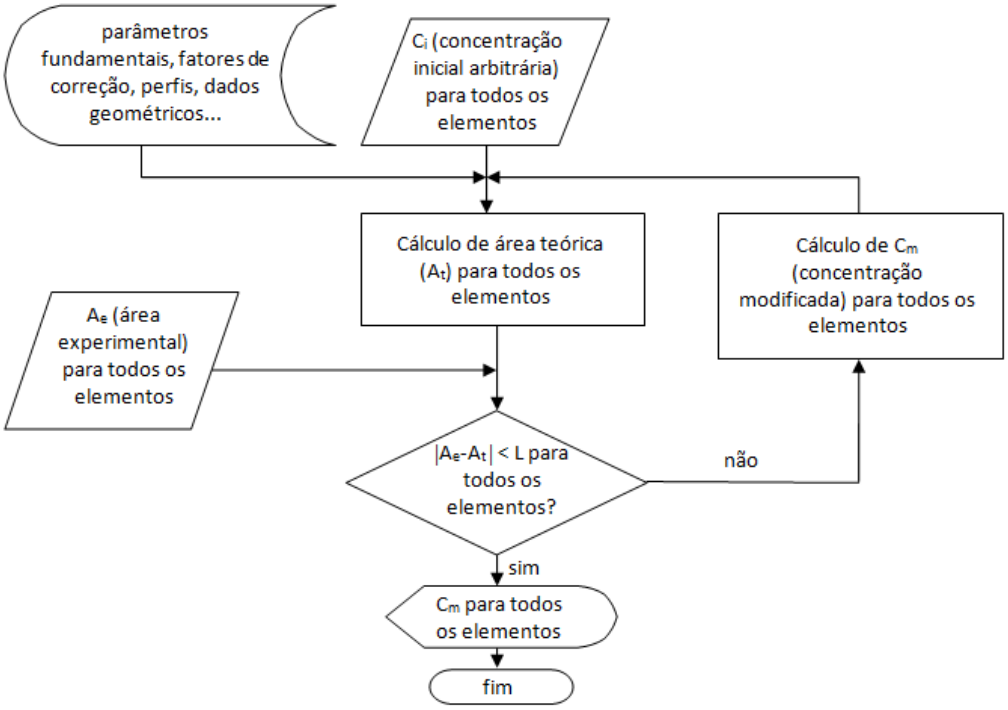


**Figura 3.29**–Fluxograma simplificado do programa de análise quantitativa por parâmetros fundamentais.

Observa-se, contudo, que as composições obtidas com este modelo teórico não são exatas para experimentos com amostras-padrão, de composição conhecida. Isto era esperado e se deve ao fato de que o modelo adotado não leva em conta diversos fatores, como, por exemplo, a rugosidade da superfície. Além disso, há imprecisões nos dados fornecidos ao programa, como as configurações geométricas, o perfil de energia do feixe incidente, etc. Assim, adotaram-se fatores de correção para cada elemento, com base nos resultados obtidos com as amostras-padrão. Estes fatores, de acordo com a literatura citada no capítulo 2, não são universais, mas sim função da própria composição (ou das áreas experimentais). A determinação destas dependências, contudo, exige um grande número de amostras-padrão com composições diferentes. Como havia um número pequeno de amostras-padrão, adotou-se um valor médio, fixo, para cada fator, por tipo de material (por exemplo, um conjunto de fatores para aços, outro para ligas de cobre, etc). Estes fatores foram introduzidos nos cálculos das áreas teóricas, no esquema da *Figura 3.29*. O cálculo destes fatores para uma dada amostra-padrão é feito com base no fluxograma apresentado na *Figura 3.30*

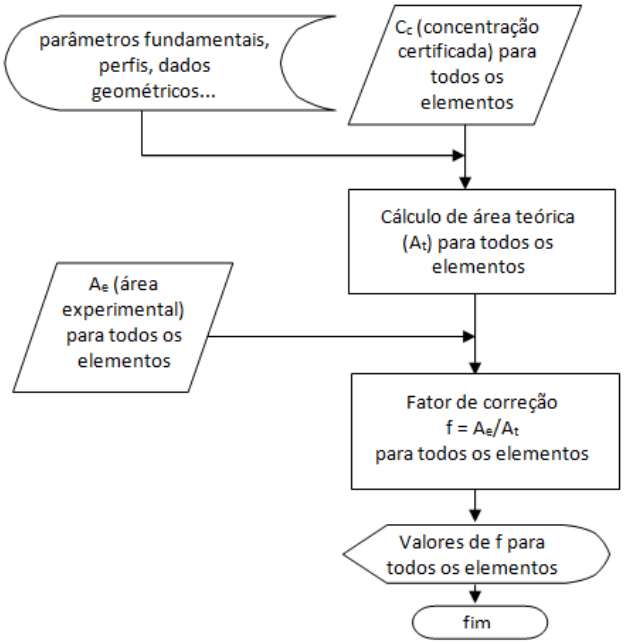


**Figura 3.30**–Fluxograma simplificado da rotina de obtenção dos fatores de correção para uma amostra-padrão.

Como observou-se, a rotina central do programa fornece a intensidade RTotal para cada elemento, a partir de uma composição. Se tivermos o espectro real de uma dada amostra, obtemos valores RExp multiplicando as intensidades experimentais IExp pelas constantes de calibração K, obtidas com amostras-padrão, (*Figura 3.31)*. Assim, comparam-se os valores teóricos de R com os experimentais para cada elemento, obtendo fatores que, genericamente, são diferentes de 1. Estes fatores são então utilizados para modificar a concentração de entrada de cada elemento (CMA), para uma nova rodada da rotina. A convergência será obtida quando a diferença delta = RExp(i) e RTotal(i) for igual a zero, dentro de uma margem L1, para todos os elementos. A *Figura 3.31* resume este procedimento.

```
Dim convergiu as boolean
convergiu = False
Dim L1 as double
L1 = 0.0001
Do while convergiu = False
        ROTINA CENTRAL
        convergiu = True
        For i = 1 To NE
                fator(i) = Rexp(i) / RTotal(i)
                CMA(i) = CMA(i) * fator(i)
                delta = Rexp(i) - RTotal(i)
                If Abs(delta) > L1 then convergiu = False
        Next i
Loop
```

**Figura 3.31**– Iteração e convergência, versão inicial

Entretanto, ao se desenvolver o software, ficou claro que o procedimento acima só leva a convergência caso o conjunto experimental de valores de R ($RExp_i$) seja internamente coerente. Para uma liga binária A-B, por exemplo, o modelo de parâmetros fundamentais fornece, para cada composição $C_A$, um par $R_A$ / $R_B$. Ou seja, $R_A$ e $R_B$ são valores interdependentes: pode existir qualquer valor de $R_A$ entre 0 e 1, mas a cada um deles corresponderá um valor determinado de $R_B$ (e vice-versa), o que é ilustrado na *Figura 3.32 lado esquerdo* para uma liga Mo-Y.

A convergência do modelo para um conjunto coerente de $R_i$'s — e seus correspondentes conjunto de $C_i$'s — é ilustrada na *Tabela 3.1*, para o sistema Mo-Y.[19]

Por outro lado, se as intensidades experimentais $I_i$ da amostra desconhecida e os valores das constantes de correção $K_i$ da amostra-padrão ***não*** levarem a um conjunto coerente de $R_i$'s, não será possível a convergência do modelo para estes valores de $R_i$, caso se estabeleça uma margem muito estreita para o desvio. Entretanto, deverá ocorrer a convergência em direção a um *outro* conjunto de $R_i$'s que pode ser razoavelmente próximo daquele desejado (o que é denominando "convergência indireta"), e um conjunto correspondente de $C_i$'s, o que é ilustrado na *Tabela 3.1*. É importante destacar que, diferentemente do caso anterior, a convergência é identificada pela repetição dos valores de R obtidos em iterações consecutivas, e não pela sua proximidade ao valor objetivado.

Podemos utilizar estes valores para obter valores locais $K_i$, para comparação:

$$K_i = R_{i\ calculado} / I_{i\ experimental} \tag{39}$$

No exemplo da *Tabela 3.2*, o afastamento destes novos valores de $K_i$ em relação àqueles obtidos com a amostra-padrão foi de 1,14 %, o que pode claramente ser atribuído a imprecisões do experimento e dos parâmetros fundamentais. Assim, é razoável aceitar os valores calculados de $C_i$ como corretos.

Na *Figura 3.32 lado direito*, para ilustração, são reapresentados os dados em escala que permitem melhor visualização do desvio em relação a um comportamento linear

---

[19] Para um sistema binário, o "conjunto" de $C_i$'s resume-se, evidentemente, a um único teor. A concentração $C_{Mo}$ = 0,8 corresponde, por exemplo, a $C_Y$ = 0,2.

(correspondente a $R_{Mo} + R_Y = 1$). Nesta figura são apresentados os pares $R_{Mo}/R_Y$ obtidos nas *Tabelas 3.1 e 3.2*.

Assim, o núcleo do programa passou a adotar a repetição dos valores de R como um segundo critério de convergência, caso os valores de R não tenham convergido para o valor desejado. Este novo procedimento é mostrado esquematicamente na *Figura 3.33*.

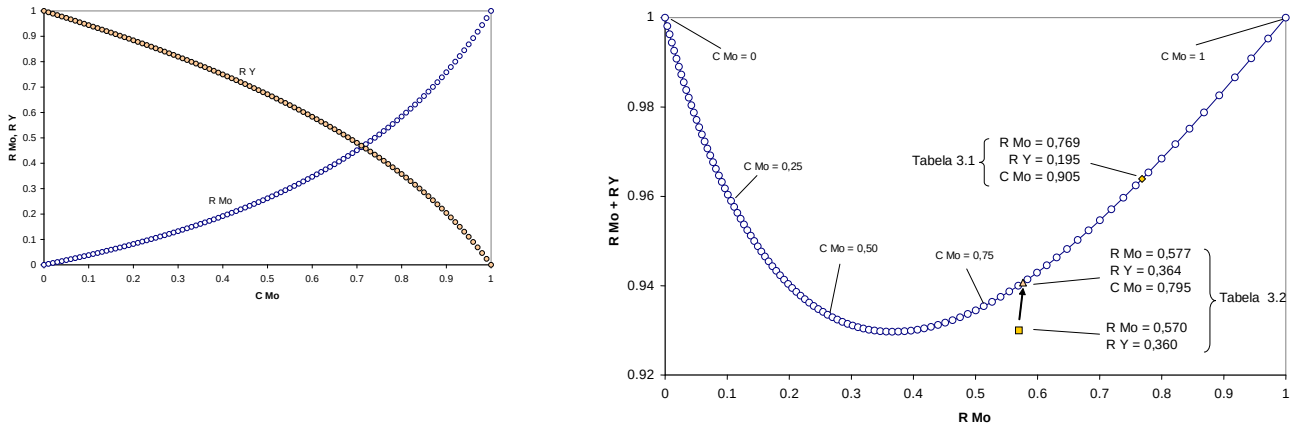


**Figura 3.32**– Correlação entre RY e RMo (concentração em passos de 0,01). À esquerda: RY e RMo em função de CMo À direita: RY + RMo em função de RMo. Em destaque, ponto obtido por iteração com convergência direta para dados experimentais da amostra

**Tabela 3.1** – Obtenção de $C_{Mo}$ e $C_Y$ para uma liga Mo-Y com valores experimentais $R_{Mo} = 0{,}7685$ e $R_Y = 0{,}1954$. Obteve-se convergência direta com precisão de 0,0001, resultando $C_{Mo} = 0{,}905$ e $C_Y = 0{,}095$.

| iteração | Mo | | | Y | | | pior delta (absoluto) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CM | R | delta (%) | CM | R | delta (%) | |
| 1 | 0.5000 | 0.2620 | -1.9336 | 0.5000 | 0.6715 | 0.7090 | 1.9336 |
| 2 | 0.7529 | 0.5173 | -0.4857 | 0.2471 | 0.4184 | 0.5330 | 0.5330 |
| 3 | 0.8377 | 0.6438 | -0.1937 | 0.1623 | 0.3040 | 0.3572 | 0.3572 |
| 4 | 0.8733 | 0.7065 | -0.0877 | 0.1267 | 0.2489 | 0.2150 | 0.2150 |
| 5 | 0.8897 | 0.7377 | -0.0417 | 0.1103 | 0.2219 | 0.1193 | 0.1193 |
| 6 | 0.8975 | 0.7532 | -0.0203 | 0.1025 | 0.2085 | 0.0630 | 0.0630 |
| 7 | 0.9013 | 0.7609 | -0.0100 | 0.0987 | 0.2019 | 0.0323 | 0.0323 |
| 8 | 0.9032 | 0.7647 | -0.0050 | 0.0968 | 0.1986 | 0.0163 | 0.0163 |
| 9 | 0.9041 | 0.7666 | -0.0025 | 0.0959 | 0.1970 | 0.0081 | 0.0081 |
| 10 | 0.9045 | 0.7675 | -0.0012 | 0.0955 | 0.1962 | 0.0040 | 0.0040 |
| 11 | 0.9048 | 0.7680 | -0.0006 | 0.0952 | 0.1958 | 0.0020 | 0.0020 |
| 12 | 0.9049 | 0.7682 | -0.0003 | 0.0951 | 0.1956 | 0.0010 | 0.0010 |
| 13 | 0.9049 | 0.7684 | -0.0002 | 0.0951 | 0.1955 | 0.0005 | 0.0005 |
| 14 | 0.9050 | 0.7684 | -0.0001 | 0.0950 | 0.1954 | 0.0002 | 0.0002 |
| 15 | 0.905 | 0.7684 | 0.0000 | 0.095 | 0.1954 | 0.0001 | 0.0001 |
| 16 | 0.905 | 0.7685 | 0.0000 | 0.095 | 0.1954 | 0.0000 | 0.0000 |

**Tabela 3.2** – Obtenção de $C_{Mo}$ e $C_Y$ para outra liga Mo-Y com valores experimentais $R_{Mo}$ = 0,5700 e $R_Y$ = 0,3600. Obteve-se convergência indireta com repetição de deltas em iterações consecutivas, resultando $R_{Mo}$ = 0,5766 e $R_Y$ = 0,3641, $C_{Mo}$ = 0,7951 e $C_Y$ = 0,2049. O desvio em relação aos valores desejados foi de 1,14%.

| iteração | Mo | | | Y | | | pior delta (absoluto) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CM | R | delta (%) | CM | R | delta (%) | |
| 1 | 0.6000 | 0.3468 | -0.6438 | 0.4000 | 0.5831 | 0.3826 | 0.6438 |
| 2 | 0.7103 | 0.4635 | -0.2297 | 0.2897 | 0.4688 | 0.2320 | 0.2320 |
| 3 | 0.7556 | 0.5209 | -0.0942 | 0.2444 | 0.4150 | 0.1326 | 0.1326 |
| 4 | 0.7762 | 0.5492 | -0.0379 | 0.2238 | 0.3890 | 0.0747 | 0.0747 |
| 5 | 0.7859 | 0.5631 | -0.0123 | 0.2141 | 0.3764 | 0.0435 | 0.0435 |
| 6 | 0.7906 | 0.5699 | -0.0001 | 0.2094 | 0.3702 | 0.0274 | 0.0274 |
| 7 | 0.7929 | 0.5733 | 0.0057 | 0.2071 | 0.3671 | 0.0193 | 0.0193 |
| 8 | 0.7940 | 0.5749 | 0.0086 | 0.2060 | 0.3656 | 0.0153 | 0.0153 |
| 9 | 0.7945 | 0.5758 | 0.0100 | 0.2055 | 0.3649 | 0.0133 | 0.0133 |
| 10 | 0.7948 | 0.5762 | 0.0107 | 0.2052 | 0.3645 | 0.0123 | 0.0123 |
| 11 | 0.7950 | 0.5764 | 0.0110 | 0.2050 | 0.3643 | 0.0118 | 0.0118 |
| 12 | 0.7950 | 0.5765 | 0.0112 | 0.2050 | 0.3642 | 0.0116 | 0.0116 |
| 13 | 0.7951 | 0.5765 | 0.0113 | 0.2049 | 0.3642 | 0.0115 | 0.0115 |
| 14 | 0.7951 | 0.5765 | 0.0113 | 0.2049 | 0.3642 | 0.0114 | 0.0114 |
| 15 | 0.7951 | 0.5765 | 0.0114 | 0.2049 | 0.3642 | 0.0114 | 0.0114 |
| 16 | 0.7951 | 0.5766 | 0.0114 | 0.2049 | 0.3641 | 0.0114 | 0.0114 |
| 17 | 0.7951 | 0.5766 | 0.0114 | 0.2049 | 0.3641 | 0.0114 | 0.0114 |

```
Rotina Iteracao
Dim convergiu as boolean
convergiu = False
Dim L1 as double
L1 = 0.0001
Dim maxDelta as double, maxDeltaAnterior as double
maxDeltaAnterior = 0
Dim L2 as double
L2 = 0.0001
Do while convergiu = False
        ROTINA CENTRAL
        convergiu = True
        maxDelta = 0
        For i = 1 To NE
                fator(i) = Rexp(i) / RTotal(i)
                CMA(i) = CMA(i) * fator(i)
                delta = Rexp(i) - RTotal(i)
                If Abs(delta) > L1 then convergiu = False                ‘(critério 1)
                If Abs(delta) > maxDelta then maxDelta = Abs(delta)
        Next i
        If maxDelta - maxDeltaAnterior < L2 then convergiu = True        ‘(critério 2)
        maxDeltaAnterior = maxDelta
Loop
Final da rotina
```

**Figura 3.33**– Iteração e convergência, versão com critério adicional de convergência

### 3.3.1.5 Cálculo das constantes de correção

Como mencionado na Seção 3.3.2, o modelo adotado exige a obtenção de constantes de calibração a partir de experimentos com amostras-padrão. Para uma dada amostra-padrão, a Rotina Central (Figura 3.24) é rodada sem iterações. Os valores de RTotal(i) obtidos são então comparados com as intensidades experimentais correspondentes, dando origem às constantes de correção K(i):

$$K(i) = I(i) / RTotal(i) \tag{40}$$

Para um conjunto de amostas-padrão, faz-se a média, para cada elemento, das diversas constantes obtidas. A sequência é mostrada simplificadamente na *Figura 3.34*.

```
Rotina ConstantesMedias
For i = 1 To NE: KMedio(i) = 0: Next i
For padrao = 1 to numPadroes
        ROTINA CENTRAL
        For i = 1 To NE
                K(i, padrao) = I(i, padrao) / RTotal(i)
                KMedio(i) = KMedio(i) + (K(i, padrao) / numPadroes)
        Next i
Next padrao
Final da rotina
```

**Figura 3.34**– Cálculo das constantes médias de correção

## 3.4 SOFTWARE *PYMCA*

O *PyMCA* oferece ao operador recursos avançados, principalmente para espectros feitos em batelada, como automaticamente corrigir a curva de background para cada conjunto, de propor pontos em energias fixas para o melhor modelamento do *background* (âncoras), possuir opções de modelamento de picos para detectores que geram picos muito finos ou muito largos, pode prever filtros, multicamadas, perfil energético do feixe incidente para análise quantitativa, entre muitos outros recursos disponíveis aos usuários. O *PyMCA* a cada espectro realizado cria uma saída com arquivos do tipo *html* com imagens de ajuste de espectro.

Para cada espectro ou conjunto de espectros o usuário tem que preestabelecer a composição elementar. Mesmo criterioso, o usuário pode se deparar com problemas de calibração para espectros feitos em conjunto e ter de rodar novamente o programa para estes espectros.

Para se determinar os picos, existem diversas tabelas de linhas características, inclusive a tabela original proposta há mais de um século por Barkla (1908), porém utilizaram-se os dados revisados por Manuel Sánchez del Río (2003), do *PyMCA* (SOLÉ et al, 2007) e do *Axil-QXAS* (BERNASCONI; TAJANI; KREGSAMER, 2000).

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.

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, como citado. 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 gausianas, adoção de âncoras, fazer hipóteses sobre a amostra, propor os elementos presentes, etc.

Se o usuário do software propuser todos os elementos realmente presentes no objeto e propuser adicionalmente alguns elementos inexistentes, o software deverá, se bem configurado, indicar a inexistência destes elementos (dentro de uma margem de erro)[20]. Entretanto, se o usuário tiver deixado de indicar algum elemento realmente presente, o software poderá 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;
- 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;

---

[20] 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 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”.

Vale a pena salientar que o programa Ara-Lihuen possui uma rotina que agrupa todos os arquivos do tipo html em um único html, para uma avaliação preliminar. Como a resolução das figuras é baixa e possui apenas o ajuste de picos e dados originais, o grupo optou por fazer as próprias figuras em excel plotando os gráficos.
Quando se faz a batelada, alguns espectros ficam com um bom *fitting* e outros não. As seções 3.4.1 e 3.4.2 mostram alguns problemas recorrentes e suas respectivas soluções.
O segundo passo, é conferir se o teor gerado pelo programa é proporcional (ou exatamente) ao teor certificado. Ainda foi dado um terceiro passo, que é comparar com tubos diferentes e com parâmetros diferentes os teores gerados pelo *PyMCA* com o teor certificado (nesse caso, o certificador era um laboratório comercial).

<u>Exemplos de ajuste de quadros da Pinacoteca de São Paulo</u>

A maioria dos 246 espectros da Pinacoteca ficou razoável para o primeiro ajuste (por exemplo *Figura 3.35*). Mas alguns não ficaram. Nas *Figuras 3.36 a 3.39* observa-se ajustes ruins, principalmente abaixo de 5keV, indicado pelas setas grandes[21].

[21] As obras analisadas são citadas no tópico 3.6.2. No trabalho não foi utilizada a obra Infância de Giotto, ela apenas salienta as dificuldades operacionais. Além do mais os gráficos estão em escala logarítmica.

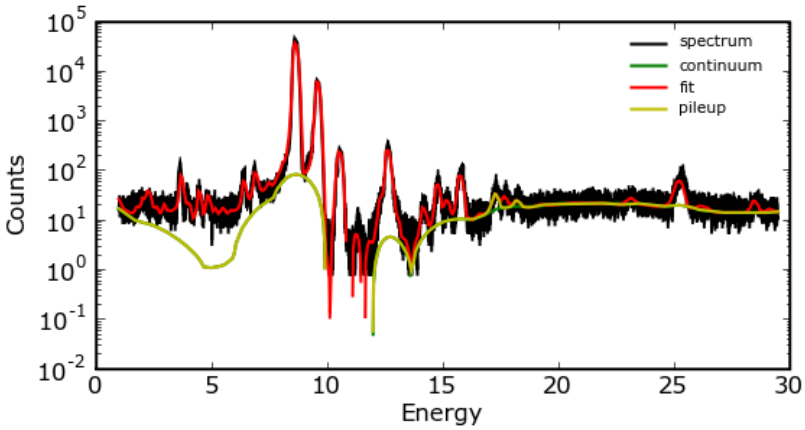


**Figura 3.35**– Espectro: Nu inacabado 1 - fundo lilás 59 x 35, ajuste usando a configuração ¨pinacoteca3¨

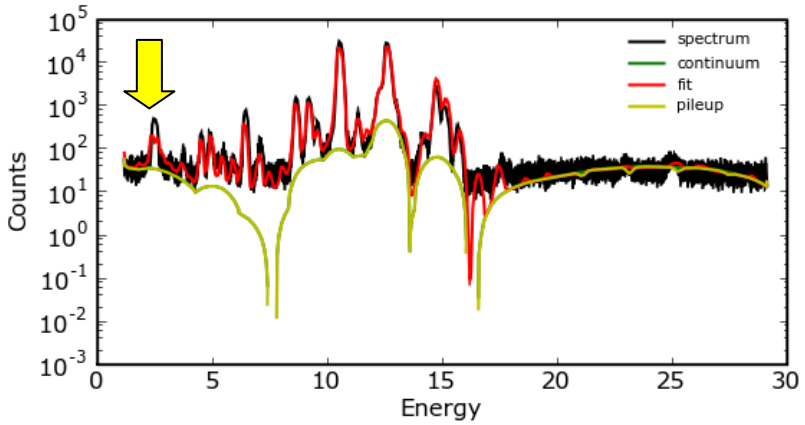


**Figura 3.36**– Espectro: Infância de Giotto - 2 (folha)

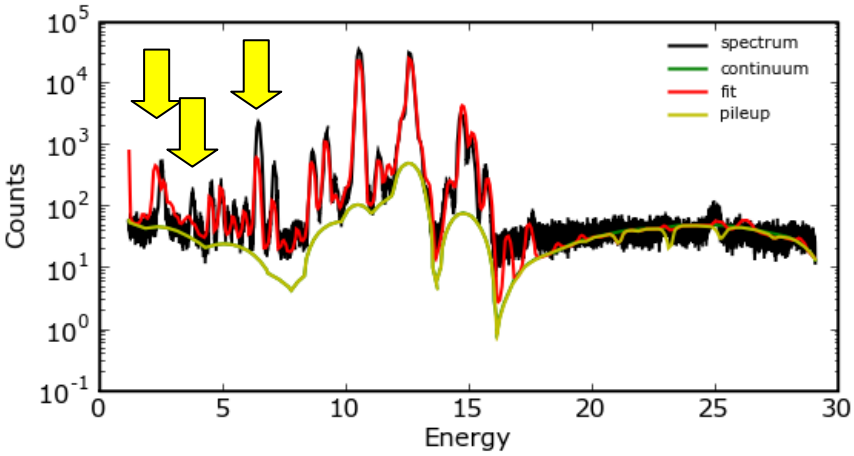


**Figura 3.37**– Espectro: Infância de Giotto - 3 (folha 2)

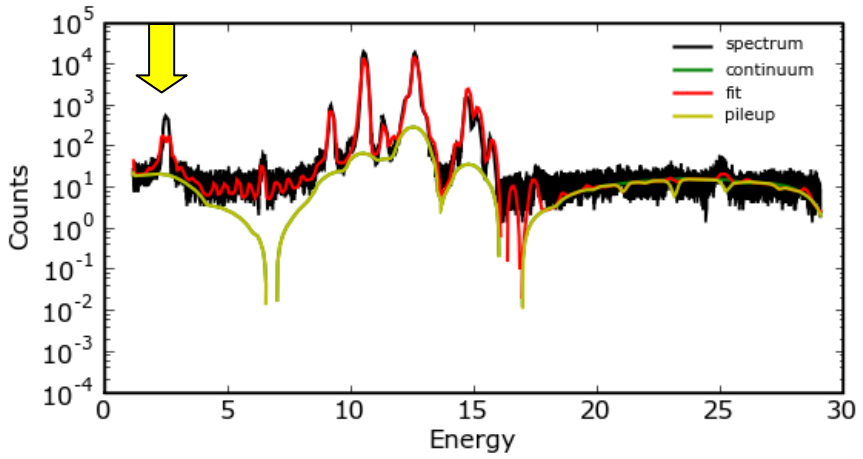


**Figura 3.38**– Espectro: Paleta AJ - 4 (amarelo)

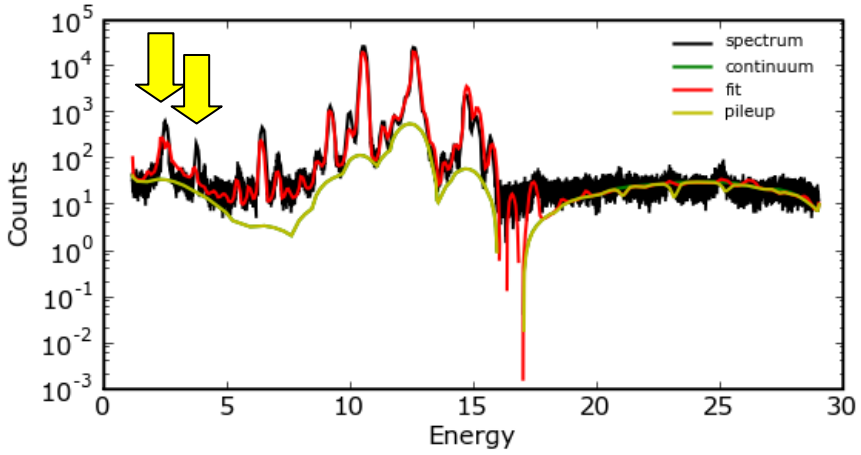


**Figura 3.39**– Espectro: Paleta AJ - 7 (preto)

Para a correção desses espectros, foi preparada uma nova configuração para o *PyMCA* ("pinacoteca8"). A principal diferença foi o striping background smoothing width, de 1 (default) para 10. Isto melhorou a curva de background. Vê-se um exemplo da diferença na *Figura 3.40*.

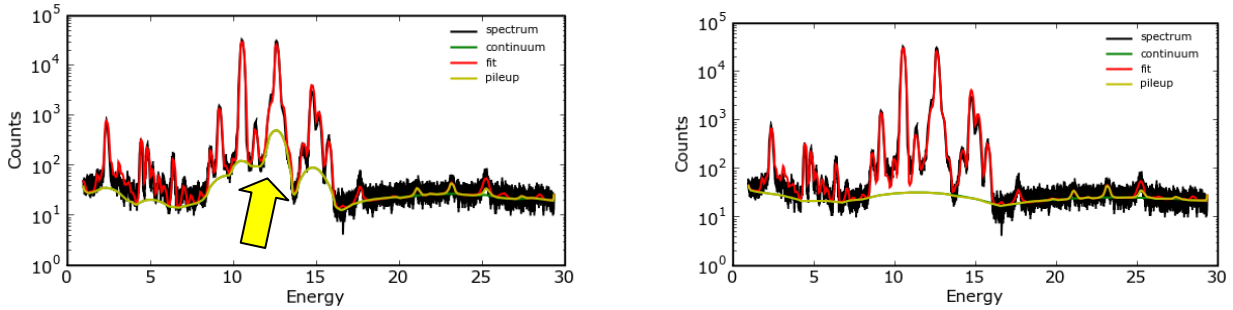


**Figura 3.40**– Infância de Giotto - 1 (pedra). Melhoria do background, à esquerda com a configuração default e a direita com a configuração modificada.

## 3.5 ENSAIO DE AMOSTRAS HOMOGÊNEAS

As análises quantitativas realizadas neste trabalho envolveram amostras homogêneas. Por um lado, foram analisadas amostras-padrão sólidas de aços e ligas de cobre. Por outro, foram analisadas amostras líquidas, de biodiesel. Descrevem-se a seguir as metodologias adotadas nas duas situações.

### 3.5.1 Amostras-padrão de aço e de ligas de cobre

Foram utilizados três conjuntos de amostras-padrão:

- Aços média-liga com teores relativamente elevados de Cr, Mo e W[22]
- Aços baixa-liga (padrões NBS)
- Ligas cobre-zinco-estanho-chumbo (BAS, amostras compactas, e IPT, amostras em formato de cavacos de usinagem)

Destes, as ligas da NBS, da BAS e do IPT podem realmente ser consideradas como padrões de referência, pois possuem análises certificadas, apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

**Tabela 3.3** – Composição certificada dos padrões de aço NBS (%)

| | 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 |
| 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 |

[22] As amostras de aços média-liga foram analisadas anteriormente à realização do presente trabalho. Para a presente validação, utilizamos os arquivos dos espectros então obtidos. Estas amostras haviam sido cedidas pelo Prof. Carlos Roberto Appoloni, da Universidade Estadual de Londrina, ao Prof. Augusto Camara Neiva, orientador do presente trabalho.

**Tabela 3.4** – Composição certificada dos padrões de ligas de cobre (%)

| | BAS | | | IPT | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Adm & Naval Brasses | Phosphor bronze | Leaded Gunmetal | 10A | 40 | 74 |
| Mg | 0 | 0.0009 | 0 | | | |
| Al | 0.008 | 0.074 | <0.001 | 0 | 0.01 | 0 |
| Si | 0.015 | 0.065 | <0.002 | | | |
| P | 0.128 | 0.25 | 0.232 | 0.003 | 0 | 0.002 |
| S | 0.045 | 0.046 | <0.001 | 0 | 0 | 0.056 |
| Cr | 0 | 0 | <0.002 | | | |
| Mn | 0.019 | 0.419 | <0.0005 | | | |
| Fe | 0.354 | 0 | 0.003 | 0.211 | 0.007 | 0.315 |
| Ni | 0.168 | 0.536 | 1 | 0.33 | 0.0012 | 0.15 |
| Cu | 74.36 | 86.54 | 83.91 | 85.13 | 58.1 | 80.41 |
| Zn | 22.13 | 1.09 | 4.75 | 4.71 | 39.1 | 9.88 |
| As | 0.168 | 0.106 | <0.001 | 0.02 | 0 | 0.002 |
| Ag | 0 | 0 | 0.0014 | 0 | 0.002 | 0 |
| Cd | | | | 0 | 0.049 | 0.013 |
| Sn | 1.63 | 9.47 | 4.91 | 4.58 | 0.18 | 2.84 |
| Sb | 0.356 | 0.33 | <0.002 | 0.113 | 0.023 | 0.016 |
| Pb | 0.575 | 0.79 | 5.01 | 4.72 | 2.45 | 6.24 |
| Bi | 0.034 | 0 | <0.002 | | | |

Os aços média-liga, por sua vez, podem ser considerados homogêneos, mas devem ser tomados como padrões apenas aproximados, pois desconhecemos os detalhes das duas metodologias utilizadas para obtenção de suas análises químicas, e estas apresentam resultados divergentes entre si, como mostra a Tabela 3.5.

**Tabela 3.5 –** Composição dos padrões de aço média liga cedidos pelo Prof. Carlos Appoloni, segundo dois métodos de análise (dados fornecidos com as amostras)

| AMOSTRA | | % massa | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | V | Cr | Fe | Mo | W |
| 1 | C.D.* | 0.55 ± 0.03 | 3.28 ± 0.06 | 93.15 ± 1.73 | 2.33 ± 0.05 | 2.43 ± 0.04 |
| | E.D.* | 0.48 ± 0.01 | 3.29 ± 0.02 | 91.59 ± 0.03 | 2.40 ± 0.01 | 2.25 ± 0.01 |
| 2 | C.D. | 2.66 + 0.01 | 4.01 ± 0.01 | 91.01 ± 0.83 | 2.62 ± 0.01 | 2.96 ± 0.01 |
| | E.D. | 2.45 ± 0.08 | 3.81 ± 0.05 | 88.43 ± 0.23 | 2.64 ± 0.06 | 2.66 ± 0.04 |
| 3 | C.D. | 0.76 ± 0.01 | 3.35 ± 0.02 | 87.71 ± 0.49 | 5.00 ± 0.07 | 5.95 ± 0.04 |
| | E.D. | 0.67 ± 0.01 | 3.31 ± 0.02 | 86.00 ± 0.20 | 4.85 ± 0.08 | 5.18 ± 0.09 |
| 4 | C.D. | 2.11 ± 0.01 | 4.10 ± 0.06 | 84.33 ± 1.20 | 4.65 ± 0.05 | 6.33 ± 0.10 |
| | E.D. | 2.00 ± 0.01 | 4.08 ± 0.02 | 83.47 ± 0.10 | 4.68 ± 0.03 | 5.77 ± 0.04 |
| 5 | C.D. | 0.89 ± 0.01 | 2.31 ± 0.02 | 91.32 ± 0.36 | 7.59 ± 0.02 | 1.30 ± 0.01 |
| | E.D. | 0.84 ± 0.02 | 2.31 ± 0.05 | 87.68 ± 0.16 | 7.94 ± 0.08 | 1.22 ± 0.02 |
| 6 | C.D. | 2.31 ± 0.03 | 3.43 ± 0.03 | 87.60 ± 0.76 | 8.35 ± 0.04 | 1.85 ± 0.01 |
| | E.D. | 2.26 ± 0.02 | 3.41 ± 0.02 | 83.82 ± 0.14 | 8.74 ± 0.08 | 1.78 ± 0.02 |
| 7 | C.D. | 1.25 ± 0.01 | 3.36 ± 0.02 | 88.05 ± 0.86 | 4.71 ± 0.01 | 5.28 ± 0.02 |
| | E.D. | 1.12 ± 0.01 | 3.37 ± 0.01 | 86.13 ± 0.04 | 4.62 ± 0.03 | 4.73 ± 0.04 |
| 8 | C.D. | 0.76 ± 0.01 | 3.36 ± 0.01 | 88.10 ± 0.04 | 5.11 ± 0.03 | 5.86 ± 0.18 |
| | E.D. | 0.70 ± 0.01 | 3.38 ± 0.02 | 85.54 ± 0.06 | 5.13 ± 0.01 | 5.26 ± 0.02 |
| 9 | C.D. | 1.15 ± 0.01 | 4.51 ± 0.02 | 78.80 ± 0.05 | 0.26 ± 0.01 | 18.34 ± 0.06 |
| | E.D. | 0.99 ± 0.01 | 4.50 ± 0.03 | 79.92 ± 0.07 | 0.34 ± 0.01 | 14.27 ± 0.08 |
| 10 | C.D. | 1.15 ± 0.01 | 4.50 ± 0.03 | 79.70 ± 0.45 | 0.11 ± 0.01 | 18.44 ± 0.11 |
| | E.D. | 0.95 ± 0.02 | 4.42 ± 0.03 | 80.46 ± 0.30 | 0.22 ± 0.01 | 13.95 ± 0.27 |

Obs.: os valores são médias para cinco análises por dissolução convencional (CD) ou eletroquímica (ED)

Uma liga comercial Al-Si foi também analisada e é apresentada no presente trabalho em contexto semelhante aos dos padrões anteriores. Entretanto, deve ficar claro que a análise tomada como referência, apresentada na Tabela 3.6, corresponde apenas ao lote analisado, mas não necessariamente à peça em questão.

**Tabela 3.6** – Composição nominal de liga comercial Al-Si (Certificado pela empresa Caporal)

| Elemento | Al | Si | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Valor certificado (%) | 85,15 | 12,35 | 0,17 | 1,01 | 0,44 | 0,59 | 0,21 |

Para a análise das amostras compactas, não era necessário realizar qualquer preparação especial, com exceção de um leve polimento para retirada de corrosão superficial nas amostras de aço baixa-liga da NBS. Com relação às amostras do IPT, em forma de cavaco de usinagem, foi necessário realizar uma compactação para sua análise. Os compactados, contudo, resultaram porosos e com superfície irregular, o que descredencia parcialmente os resultados com eles obtidos.

### 3.5.2 Amostras de biodiesel com pequenos teores de cobre e zinco

O presente tópico aborda a análise por energia dispersiva de raios X espectroscopia de fluorescência (EDXRF) de íons de cobre e zinco em biodiesel que esteve em contato com amostras de cobre e latão durante as medições de perda de massa de acordo com a norma ASTM G31 (ASTM, 2003, 2004). No modelamento deste sistema, efeitos de absorção e de reforço são negligenciados, pois trata-se de uma matriz de elementos leves não detectáveis e teores muito baixos de analito. Assim, pode-se assumir que haja uma proporcionalidade direta entre as áreas dos picos de cobre ou zinco e as suas concentrações no biodiesel. Embora o fator de proporcionalidade possa, em princípio, ser determinado a partir de um modelo físico que utilize dados primários, resultados mais precisos são obtidos quando determinado empiricamente, por meio de calibração com amostras de composição conhecida. Estas amostras foram obtidas pelo chamado “método de adição de padrão”, que é baseado na adição de pequenas quantidades do elemento analito em uma matriz.

O método é de particular interesse quando a concentração do analito é baixa, não existem normas semelhantes às incógnitas disponíveis, e o analista está interessado apenas em um (ou poucos) elemento(s) constituinte(s) nas amostras. O método é baseado no seguinte: pela adição de uma quantidade conhecida $\Delta C_i$ do elemento i analito à amostra desconhecida, a intensidade da radiação $I_i$ do analito será aumentada em um $\Delta I_i$ segundo a relação:

$$C_i = K_i I_i \,, \tag{41}$$

onde $K_i$ é uma constante linear que transforma a intensidade lida em contagens em concentração mássica. Assim, chega-se na proposição:

$$C_i + \Delta C_i = K_i(I_i + \Delta I_i) \tag{42}$$

Deste modo, na seção 3.5.2.1 apresenta-se a preparação destas amostras de composição conhecida. Na seção 3.5.2.2, apresenta-se a obtenção de áreas e identificação de picos.

Serão levadas em consideração três questões importantes para essas análises: sensibilidade, calibração e reprodutibilidade, comparando diferentes métodos e instalações experimentais.

Como os picos de Cu e Zn em biodiesel são muito pequenos (de cerca de 500 a 2000 contagens, para medições de 500s com amostras de referência), a determinação das suas áreas, feita com os softwares *PyMCA* e *WinQxas*, tinha de ser extremamente cuidadosa.

#### 3.5.2.1 Preparação de amostras de biodiesel com adições de cobre e zinco

Amostras de biodiesel de calibração foram preparadas através da adição de quantidades controladas de cobre e de zinco. Como os sais destes metais são pouco solúveis no biodiesel, eles foram inicialmente dissolvidos em metanol, e esta solução foi adicionada ao biodiesel na forma de uma emulsão. Dois métodos de adição são comparados: a) adição de diferentes volumes de uma mesma solução na amostra, para formar a curva de adição (Método A, *Figura 3.41*), b) adição de um mesmo volume de soluções diferentes, para formar a curva de adição (Método B, *Figura 3.41*). O metanol em biodiesel rigorosamente forma uma emulsão quase

imperceptível, uma vez que 5% v/v (no caso da segunda forma e cerca de 5% para a primeira forma), o que requer agitação constante do conteúdo, então adicionalmente, foi também avaliado um procedimento de eliminação do metanol da mistura final por meio de vaporização, que denominaremos Método C. Neste caso, a preparação inicial da mistura seguiu o Método B.

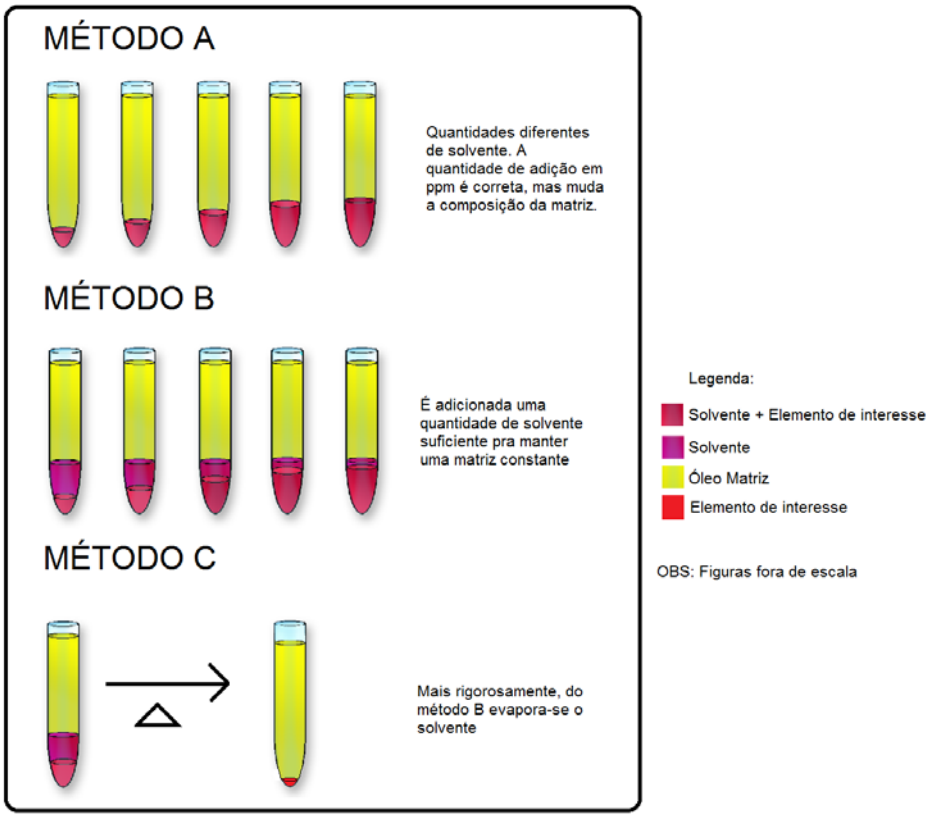


**Figura 3.41**– Métodos A, B e C.

Na primeira forma (Método A), teores de cobre ou zinco já presentes originalmente no biodiesel resultarão em contagens diferentes, pois a diluição do biodiesel é diferente para cada amostra. Ainda mais, o efeito Compton, que depende apenas da composição da matriz, será diferente para cada amostra.

Haveria em princípio duas maneiras de se expressarem as concentrações das amostras-padrão. Podería-se considerar partes por milhão em relação à mistura metanol + biodiesel, ou podería-se considerar partes por milhão em relação apenas ao biodiesel. Optou-se pelo primeiro caminho, pois ele nos fornece uma calibração adequada para o número de átomos de cobre ou zinco detectados pelo espectrômetro em um dado volume, independentemente de haver ou não metanol dissolvido, e portanto pode ser aplicada diretamente a uma amostra de biodiesel contendo teores desconhecidos de cobre ou zinco.

3.5.2.2 Obtenção dos espectros, identificação de picos e determinação das áreas

Para o biodiesel, os espectros foram obtidos, majoritariamente [23], com o tubo Ital Structures e detector *Ketek*®. A distância da amostra ao detector é de 1mm, com tempo de aferição de 500s. Os parâmetros elétricos do tubo foram 55kV e 1,1mA. Os ensaios foram feitos, majoritariamente, em quintuplicata [24], e em ordem aleatória. A quantificação das áreas dos espectros foram feitas por meio dos softwares *AXIL QXAS* e *PyMCA*. Para obtenção das áreas dos picos no programa *AXIL QXAS* ou *WINQXAS*, foi necessário criar subdivisão dos arquivos de dados, pois os espectros possuem 4096 canais, e o programa só processa até 2048 canais. Para que não fossem perdidas informações, somaram-se números de contagens de canais, dois a dois, sem repetir canais já contados (ou seja, canal 1 somado ao canal 2, canal 3 somado ao canal 4 até o canal 4095 somado ao canal 4096).

## 3.6 ANÁLISE DE OBJETOS HETEROGÊNEOS

Uma das aplicações importantes de EDXRF, como já foi mencionado, refere-se a análise qualitativa de objetos heterogêneos, dentre os quais se incluem obras de arte, peças arqueológicas, etc. No presente trabalho, classificam-se nesta categoria o estudo de faianças portuguesas e de camadas pictóricas de pinturas sobre tela ou madeira, cujas metodologias são descritas a seguir.

### 3.6.1 Análise de faianças portuguesas

Foram feitos espectros de 9 peças cerâmicas e 4 fragmentos do Instituto Portucale, em Embu (SP), totalizando-se 58 espectros, em colaboração com a restauradora

---

[23] Nos últimos ensaios utilizou-se misturas de arranjos, com os tubos da Oxford de W e de Cr e o detector da Amptek. Com o tubo da Oxford se utilizou 50kV e 1,0mA, com o mesmo tempo de aferição (500s). O arranjo do detector da Amptek com o tubo da Ital Structures se mostrou mais sensível.

[24] Os ensaios com a metodologia A utilizavam ensaios em triplicata. Da metodologia B em diante os ensaios passaram a ser feitos em quintuplicata, pois melhorava sensivelmente os resultados.

Elizabeth Kajiya e a equipe da Professora Márcia Rizzutto, do LAMFI-IFUSP. Estas peças são provenientes, em sua maioria, de fábricas da região do Porto, em Portugal, que surgiram no século XVIII, como descrito na Seção 2.2.6 Foram feitos espectros de peças e fragmentos, tanto na camada esmaltada, que é predominantemente branca, com eventuais elementos de cor azul, verde ou amarela, como no corpo cerâmico.

Todos os ensaios foram feitos utilizando-se o tubo Ital Structures e detector *Ketek*®. Para cada ensaio o tempo de aferição era de 500s, corrente em 0,5mA e tensão de 55kV, todas as amostras alinhadas a 7mm do detector e o ângulo detector/Tubo a 45º.

Os espectros foram ajustados pelo PyMCA, fornecendo áreas e teores. Os espectros também foram analisados por técnicas estatísticas multivariáveis[25], que são o Dendograma e a Análise de Componentes principais, pelo programa *Minitab 15* ® explicados nos tópicos 3.6.1.1 e 3.6.1.2

### 3.6.1.1 Dendograma

Um dendograma é um diagrama que representa a hierarquização de categorias com base no grau de semelhança ou um número de características comuns. Resulta de uma análise estatística de um conjunto de dados, em que se emprega um método quantitativo que leva a agrupamentos e à sua ordenação hierárquica ascendente.

Para a análise do conjunto de espectros, cada um dos 4096 canais do detector representou uma variável. Com o uso do *Minitab 15* ®, que só pode analisar 998 variáveis para fazer um dendograma, retiraram-se os primeiros 129 pontos dos espectros e agrupam-se os demais somado-os 4 a 4 (por exemplo, canais 130, 131, 132 e 133), sendo os dois últimos canais (4095 e 4096) descartados.

---

[25] A análise por técnicas estatísticas multivariáveis poderia também ter sido feito com outra abordagem, utilizando como dados de entrada as áreas fornecidas pelo PyMCA. Optou-se por utilizar diretamente o espectro como entrada para se evitarem eventuais vícios de interpretação.

### 3.6.1.2 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma técnica para a compressão e classificação de dados, que utiliza uma transformação ortogonal linear (mudando portanto o sistema de coordenadas) de forma que o primeiro componente principal tenha a maior variância possível de dados, e cada componente seguinte tenha de ser ortogonal ao primeiro componente principal com a máxima variância (onde o número de componentes principais tem de ser menor ou igual ao número de variáveis).

Para a análise do conjunto de espectros, cada espectro representou uma variável. Portanto, para a plotar a ACP no *Minitab 15* ® ignoraram-se novamente os primeiros 129 pontos, sem nenhuma outra correção.

### 3.6.2 Análise de Obras da Pinacoteca de São Paulo

A identificação de pigmentos por EDXRF baseia-se principalmente na presença de alguns elementos característicos, aliado a informações sobre a provável época de produção da obra de arte, as preferências de seu autor, as matérias primas disponíveis, etc[26].

Entretanto, usualmente os artistas plásticos não utilizam pigmentos, mas sim misturas dos mesmos. Além disso, é frequente que os artistas criam a camada pictórica sobre uma camada de preparação, usualmente branca. Adicionalmente, a espessura da camada pictórica quase sempre é pouco uniforme, e a superfície é irregular. Finalmente, as pinturas usualmente são recobertas por uma camada de verniz, também irregular.

Deste modo, é muito difícil fazer um modelamento adequado das camadas pictóricas. Além disso, uma parcela grande dos elementos que compõem os pigmentos (e, com certeza, os vernizes) têm número atômico baixo, como hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio, e não são detectados pela técnica.

---

[26] Trabalho resultante de parceria com a equipe da Professora Márcia Rizzutto, do LAMFI-IFUSP.

Por estes motivos, as análises de camadas pictóricas por EDXRF são essencialmente qualitativas[27]. Isto não significa, contudo, que elas não lidem com números. Pelo contrário, como será possível ver mais adiante, a relação das áreas de diferentes picos de um dado elemento pode informar sobre a existência de uma camada sobre o mesmo e, portanto, esclarecer se este elemento está na camada pictórica externa ou na base de preparação, ou mesmo determinar a espessura da camada pictórica externa.

Entre as obras analisadas, encontram-se: “O Escritório de Ramos de Azevedo”, “Infância de Giotto”, “Nu Inacabado”, “Auto retrato”, “Hora da Música”, “A dama Parisiense”, “Escrava Romana”, “Enlèvement de Psyché”, “Madona”. Além disso, foram analisadas as paletas de Almeida Júnior e de Oscar Pereira da Silva.

Foram obtidos 246 espectros, dos quais 228 são das obras analisadas e desse montante foram escolhidas duas obras para análise e discussão, num total de 46 espectros: “Auto-Retrato” e “Hora da Música”, ambas de Oscar Pereira da Silva, autor mencionado na Seção 2.2.6. No texto, essas duas obras serão referenciadas como “AR” e “HM” respectivamente. HM foi pintado em tela em 1901 e AR em madeira em 1936. As análises de imagem foram feitas com o objetivo de revelar a conservação dessas pinturas e identificar o processo de criação do artista.

**Parâmetros operacionais na Pinacoteca**

Um espectrômetro EDXRF semi portátil com um tubo de raios-X da *Ital-Structures* com ânodo de W e um detector Ketec Si-Drift foram utilizados no museu. Apontadores laser foram utilizados para se determinar a correta distância de trabalho – 7mm da amostra – e a região a ser analisada. O raio-X incidente foi colimado com um diâmetro de 1,5mm. O tubo foi operado a 55 kV e 0,7 mA, dando uma taxa superior a 5000 contagens/s. Como mencionado, dos 246 espectros foram utilizados apenas 46 para análise, sendo escolhidas apenas duas obras “Auto retrato” e “Hora

[27] Deve-se mencionar, contudo, que os efeitos de matriz, eficiência do detector e absorção pela atmosfera não foram completamente ignorados. Estes fatores foram envolvidos, por um lado, para o cálculo de frações relativas de massa pelo software Parâmetros Fundamentais do *PyMCA*. Estes resultados não foram considerados como corretos, mas sim como guias para o uso qualitativo das áreas dos picos. Por outro lado, os efeitos de absorção e reforço foram considerados para estimar a distribuição de Pb e Zn entre a camada de preparação e a camada exterior pictórica.

da música”, nos quais serão referenciados como HM-1 até HM-23 e AR1- até AR-23, respectivamente. As áreas dos picos foram obtidas com o software *PyMCA* (SOLÉ et al, 2007).

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 ANÁLISE QUANTITATIVA COM LIGAS METÁLICAS HOMOGÊNEAS (MATERIAIS DO GRUPO A)

Como mencionado no Capítulo 1, o Grupo A corresponde a materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente dentro do campo de detecção da técnica, e para os quais seja necessário um resultado quantitativo. Os materiais utilizados no Grupo A foram descritos na seção 3.5.1 e compreende:

- Aços média-liga com teores relativamente elevados de Cr, Mo e W[28]
- Aços baixa-liga (padrões NBS)
- Ligas cobre-zinco-estanho-chumbo

Para a validação do PyMCA, foram utilizadas as seguintes amostras:

- Aços baixa-liga (padrões NBS)
- Liga comercial Al-Si

### 4.1.1 Validação do programa ARA-LIHUEN

Os materiais certificados do Grupo A foram separados de acordo com a matriz elementar. Para cada conjunto, considerou-se uma das amostras como desconhecida e as demais como amostras-padrão, e comparou-se a composição calculada para a amostra considerada desconhecida com sua composição nominal.

#### 4.1.1.1 Verificação da rotina central

Para a verificação da rotina central, foram feitas análises de oito padrões de aço com teores relativamente elevados de Cr, Mo e W (Tabela 3.5), utilizando corrente de

[28] As amostras de aços média-liga foram analisadas anteriormente à realização do presente trabalho. Para a presente validação, utilizamos os arquivos dos espectros então obtidos. Estas amostras haviam sido cedidas pelo Prof. Carlos Roberto Appoloni, da Universidade Estadual de Londrina, ao Prof. Augusto Camara Neiva, orientador do presente trabalho.

0,3mA, colimador de 4mm ou 1mm, ângulos de incidência e detecção de 45$^o$, três diferentes distâncias detector-amostra e cinco diferentes valores de tensão aplicada. Apresentam-se resultados para 45kV (tempo de medida = 200s), colimador de 1mm, distância detector-amostra de 8mm.

A Figura 4.1 apresenta as intensidades teóricas obtidas para a linha Fe K-$\alpha$ pela rotina central em função do teor de Fe obtido por análise química convencional das amostras de aço média-liga, e as compara com as intensidades experimentais. A relação entre as duas intensidades corresponde ao fator de correção K. Observa-se que todos os valores experimentais são cerca de 5 a 10% superiores aos valores teóricos, resultando um $K_{médio}$ em torno de 1,07. Observe-se, por exemplo, que as intensidades dos picos de Fe nas amostras 2 e 5, que têm aproximadamente o mesmo teor de Fe, são sensivelmente diferentes. Isto ocorre porque o restante da composição é diferente (veja-se principalmente o teor de W) e, portanto, os efeitos de absorção e fluorescência secundária são diferentes. Observou-se que o modelo teórico prediz exatamente o que se verifica experimentalmente, ou seja, uma intensidade maior do pico de Fe para a amostra com maior teor de W (uma vez que as linhas L do W provocam fluorescência secundária na banda K do Fe).

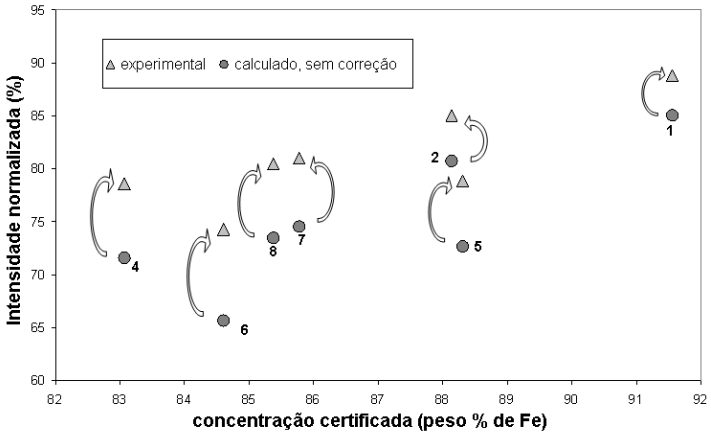


**Figura 4.1**– Intensidade calculada e intensidade experimental do pico Kα do Fe em função da concentração.

A *Figura 4.2-a*, por sua vez, compara as intensidades teóricas corrigidas pelo fator de calibração médio com as intensidades experimentais. Observa-se um excelente ajuste, com $R^2$ = 0,9968. Apenas para comparação, a *Figura 4.2-b* mostra o mesmo tipo de gráfico, mas com intensidades teóricas obtidas pelo método de correlação linear simples, em lugar do modelo de Parâmetros Fundamentais. Observa-se que a correlação obtida seria muito mais pobre ($R^2$=0,6557).

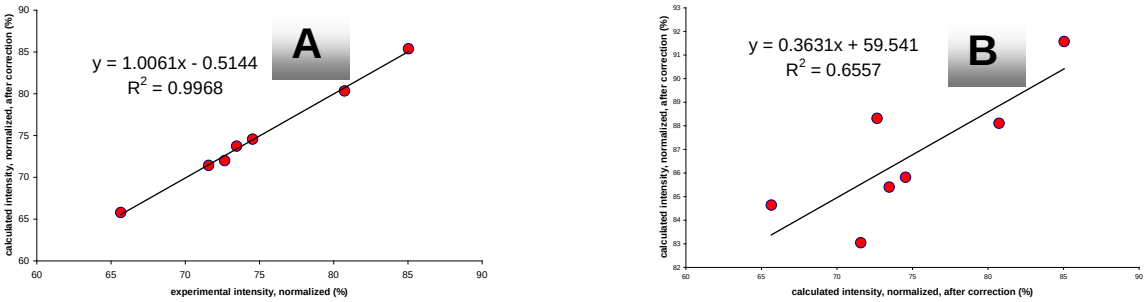


**Figura 4.2**– Intensidade calculada em função da intensidade experimental para os aços média-liga. a) Pelo programa "Intensidades". b) Por correlação linear simples

### 4.1.1.2 Verificação da rotina "Desconhecidas"

Continuando a utilizar as amostras de aço média-liga para a validação do Ara-Lihuen, tomaram-se algumas das amostras como padrões e outras como supostamente desconhecidas, para verificar a rotina "Desconhecidas". A Tabela 4.1 mostra, por exemplo, os valores obtidos para a amostra 3. Observa-se que os desvios relativos entre as concentrações obtidas por análise química convencional e as obtidas a partir dos resultados experimentais e aplicação do software foram muito pequenos para Fe e Mo (0,2%), razoáveis para Cr (1,2%) e pobres para W e V (4,5 e 9,5%, respectivamente).

**Tabela 4.1**– Composições calculadas para a amostra 3, usando-se as amostras 1, 5, 6, 7 e 8 como padrões

| | V | Cr | Fe | Mo | W |
|---|---|---|---|---|---|
| teor calculado (%) (A) | 0,67 | 3,22 | 85,21 | 4,86 | 6,05 |
| teor certificado (%) (B) | 0,74 | 3,26 | 85,35 | 4,87 | 5,79 |
| diferença absoluta (C = B – A)) | 0,07 | 0,04 | 0,14 | 0,01 | -0,26 |
| diferença relativa (C/B) | 0,095 | 0,012 | 0,002 | 0,002 | -0,045 |

No caso do V, o desvio absoluto não foi muito grande (7%). Ou seja, o grande desvio relativo deveu-se em parte a seu baixo teor nestas ligas. Para que o desvio absoluto fosse ainda menor, devería-se ter utilizado um maior fluxo de fótons e maior tempo de medida, uma vez que, além do teor baixo, o V é um elemento razoavelmente leve e que, portanto, apresenta um baixo rendimento fóton/Auger.

No caso do W, contudo, o desvio absoluto foi relativamente alto (26%). Não temos clareza ainda do motivo para o desvio mais elevado observado com este elemento. Uma hipótese é o fato de utilizar suas linhas Lα que apresentam menores

intensidades que as linhas Kα, enquanto para os demais elementos utilizou-se linhas K[29].

Na *Figura 4.3*, apresentam-se, para as amostras 1 a 8, as concentrações calculadas pelo programa Intensidades em função das concentrações nominais, utilizando a amostra 3 como padrão. Observam-se bons resultados para Cr, Fe, W e Mo, ou seja, inclinações próximas de 1,0 e valores de $R^2$ acima de 0,99 (com exceção de Fe, com $R^2$ = 0,94). Para V, contudo, embora o $R^2$ seja razoável (0,97), a inclinação aproxima-se de 2.

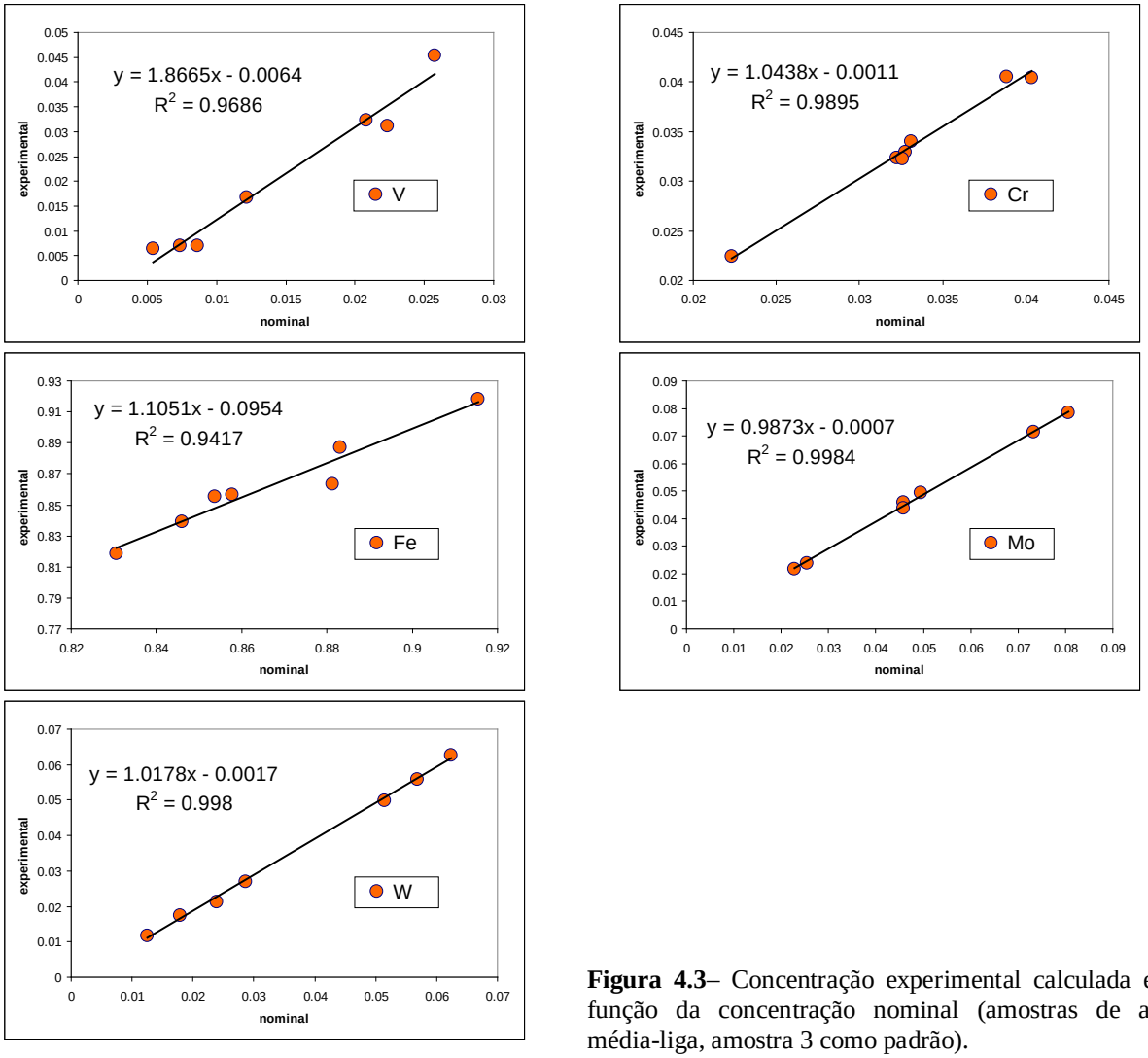


**Figura 4.3**– Concentração experimental calculada em função da concentração nominal (amostras de aço média-liga, amostra 3 como padrão).

[29] Outra hipótese seria a superposição de linhas de W do feixe incidente espalhado, uma vez que o tubo tem anodo de W. Entretanto, não observamos picos de W em amostras isentas de W, com o tubo da Ital Structures.

### 4.1.1.3 Verificações em novas ligas

**<u>Aços baixa-liga (padrões NBS)</u>**

Como mencionado no Capítulo 3, foram analisados cinco padrões NBS, cujas composições foram apresentadas na Tabela 3.3. A *Figura 4.4* apresenta as concentrações calculadas pelo Ara-Lihuen em função das concentrações nominais (apresentadas na Tabela 3.4), para seis elementos dos padrões NBS, utilizando-se a amostra 4 como padrão e as demais como supostamente desconhecidas.

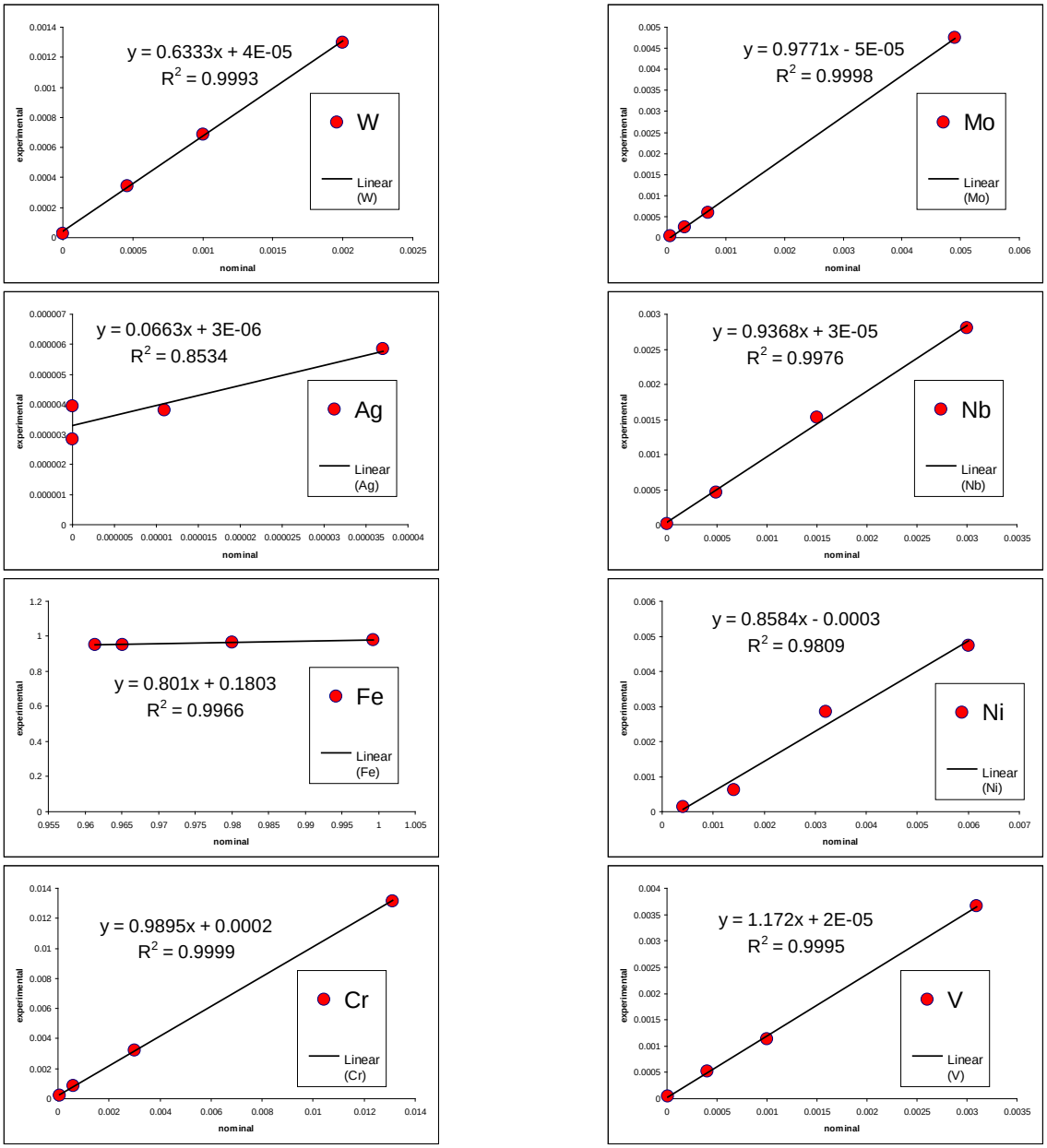


**Figura 4.4**– Concentração calculada pelo nosso programa em função da concentração certificada (amostras de aço NBS, amostra 4 como padrão)

Observa-se um excelente acerto para Cr, Nb e Mo (inclinações iguais a 1,00), um acerto um pouco mais pobre para Ni, V e Fe (inclinações iguais a 0,86, 1,17 e 0,80, respectivamente), e resultados muito pobres para Ag e W. Estes resultados também foram tratados pelo programa *PyMCA* (sem uso de padrões) e estão na seção 4.1.2.

## Ligas cobre-zinco-estanho-chumbo

Na *Figura 4.5*, apresentam-se as concentrações calculadas pelo nosso programa em função das concentrações nominais, para todas as amostras listadas na Tabela 3.4.[30]

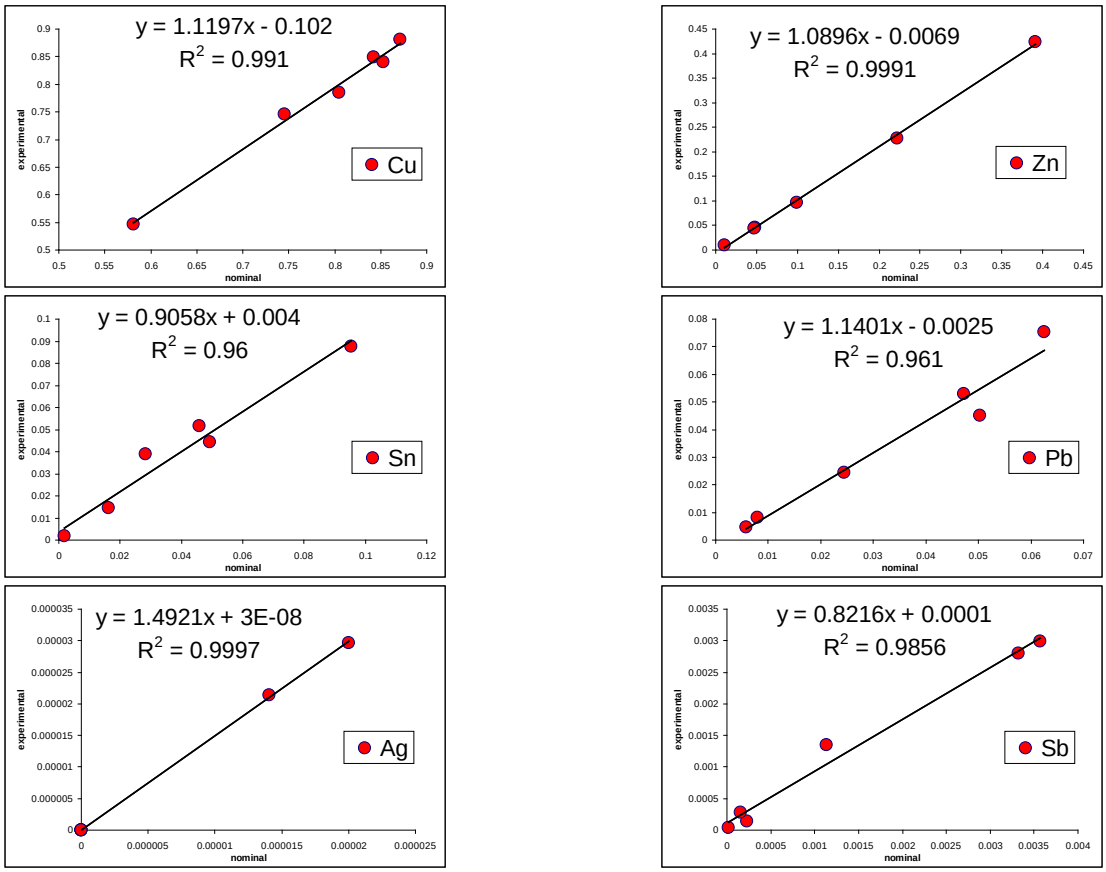


**Figura 4.5**– Concentração calculada pelo programa "Intensidades" em função da concentração certificada (amostras de latão e bronze BAS e IPT).

Obteve-se inclinações e valores de $R^2$ próximos de 1 para os principais constituintes das ligas (Cu, Zn, Sn e Pb). Para alguns dos elementos com teores baixos, o índice de correlação foi bom, mas as inclinações foram distantes de 1.

---

[30] Como estas amostras têm diferentes origens e formas físicas, seria inadequado escolher apenas uma delas como padrão. Por outro lado, teríamos um número muito reduzido de amostras supostamente desconhecidas se escolhêssemos mais de uma como padrão e as demais como desconhecidas. Assim, numa abordagem inicial, adotamos todas como padrões (calculando assim os fatores de correção) e todas como desconhecidas.

#### 4.1.1.4 Considerações de caráter geral

Embora tenha sido verificado que o Ara-Lihuen conduz a bons resultados, é importante ressaltar que eles se aplicam somente a materiais homogêneos, e, diferentemente do PyMCA, necessita de padrões de calibração. Entretanto, por ser um programa aberto e que apresenta todas as etapas intermediárias de cálculo, ele possui um caráter didático importante, com maior flexibilidade que o PyMCA[31].

### 4.1.2 Validação do programa *PyMCA*

Como mencionado o software *PyMCA* funciona através de parâmetros fundamentais, e possui uma estrutura de cálculo bem sofisticada, o que requer do operador o máximo de informações possíveis.

Para validar a quantificação do *PyMCA*, todos os parâmetros possíveis foram ajustados, incluindo a descrição do espectro incidente. Assim como para o Ara-Lihuen, amostras NBS foram analisadas, quantificadas e comparadas com o teor certificado. Para esta análise, utilizou-se o detector da *Ketek*® e o tubo da *Ital Structures*®, de W. Além das amostras acima citadas, foi analisada uma liga de Al-Si. Testou-se a validação do software de três formas:

- Comparação dos resultados com teores de metais certificados, utilizando todos os ajustes possíveis;
- Comparação dos resultados com teores de metais em diferentes tubos;
- Comparação dos resultados com teores de metais em mesmo tubo com distância de análise diferente.

---

[31] Embora o programa PyMCA seja Open Source, em linguagem Python (linguagem que roda em Windows, Linux, Unix, Mac OS X Java e Net virtual, gratuita para programação inclusive para uso comercial), os cálculos matemáticos que o programa executa são muito complexos (no código fonte da versão 4.4.0 foram encontrados 270 arquivos de extensão Py num montante de 504 arquivos)..

## Aços NBS

Foram feitas análises dos mesmos cinco padrões de aço NBS da validação do Ara-Lihuen, utilizando tubo de W da *Ital Structures*, detector *Ketek*®, corrente de 0,3mA, colimador de 1mm, ângulos de incidência e detecção de 45°, tensão aplicada de 45kV, tempo de medida = 200s, distância detector-amostra de 8mm. A correlação entre teor aferido e teor certificado pode ser observado na Figura 4.6.

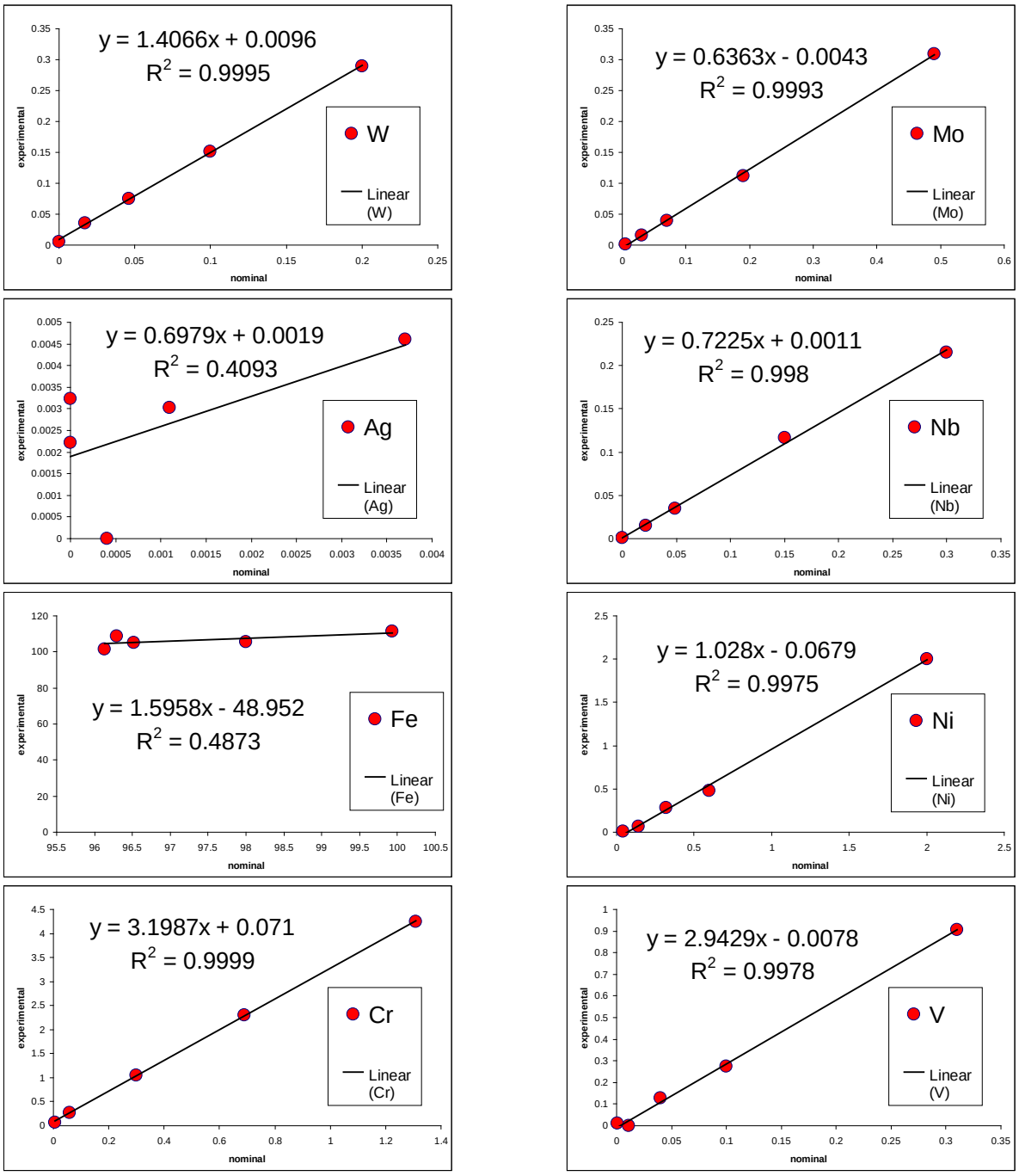


**Figura 4.6**– Concentração calculada pelo programa *PyMCA* em função da concentração certificada (amostras de aço NBS).

Os resultados foram excelentes para Ni, mas muito pobres para os demais elementos apresentados na *Figura 4.6*. Deve-se destacar que o *PyMCA* superestimou muito as concentrações de elementos mais leves que Fe, como V e Cr (inclinações de 2,9 e 3.2, respectivamente), que devem sofrer forte fluorescência secundária.

**Liga Al-Si**

Utilizou-se os tubos de W e Cr da *Oxford*® e o detector da *Ketek*®. Com o tubo de Cr, as amostras foram feitas a 2 e 3 cm da amostra (para testar se o *PyMCA* usa parâmetros de distância para cálculos de teor) e a 0,2 cm com o tubo de W (para testar se o *PyMCA* considera bem a radiação incidente). Todos os ensaios foram feitos em quintuplicata, adotando-se o valor médio. Com o parâmetros de operação, os tubos operaram a 0,3mA e 55kV, a 45º da amostra, durante 500s, com distâncias mencionadas. Os resultados estão na *Tabela 4.2.*

**Tabela 4.2** –Tabela análises da liga de Al-Si

| Elemento | Tubo W 0,2cm | Tubo Cr 2cm | Tubo Cr 3cm | Valor certificado |
|---|---|---|---|---|
| Al | 85,93%±3,26 | 87,14%±0,76 | 85,79%±0,69 | 85,15% |
| Si | 12,99%±3,29 | 12,55%±0,40 | 12,31±0,65 | 12,35% |
| Mn | 0,03%±0,10 | 0,01%±0,01 | 0,17%±0,01 | 0,17% |
| Fe | 0,17%±0,05 | 0,10%±0,14 | 0,88%±0,15 | 1,01% |
| Ni | 0,02%±0,03 | 0,01%±0,10 | 0,05%±0,11 | 0,44% |
| Cu | 0,26%±0,03 | 0,09%±0,10 | 0,51%±0,02 | 0,59% |
| Zn | 0,37%±0,03 | 0,11%±0,13 | 0,20%±0,02 | 0,21% |

Surpreendentemente para uma liga de alumínio[32], a correlação ($R^2$) entre os valores obtidos com o tubo de W (que, como já discutido, é pouco adequado para excitar elementos leves como alumínio) em relação aos valores certificados é de 99,98%. Já com tubo de Cr, respectivamente a 2 cm e 3cm, a correlação é de 99,99% e 100%. A adoção de um intervalo de tempo razoavelmente longo para as análises (500s) foi um fator que contribuiu para a obtenção de um espectro de qualidade nas baixas energias.

[32] Mesmo com um teor de cerca de 85% de alumínio em massa, o tubo de W conta poucas centenas de fótons de alumínio para cada espectro, o que é muito baixo comparado a milhões de fótons quando o tubo adotado é de Cr. Mas mesmo assim o ajuste do PyMCA considerando o espectro incidente é muito bom.

## 4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DE PEQUENOS TEORES DE COBRE E DE ZINCO EM BIODIESEL (MATERIAL DO GRUPO B)

Como mencionado no Capítulo 1, o Grupo B corresponde a materiais homogêneos cujos componentes estejam majoritariamente fora do campo de detecção da técnica, e para os quais seja necessário um resultado quantitativo dos elementos detectados. No presente trabalho, este grupo foi representado por amostras de biodiesel contendo pequenos teores de cobre e de zinco.

### 4.2.1 Ajuste dos espectros

Um espectro típico é apresentado na *Figura 4.7*. Os picos dos elementos de interesse, de cobre e zinco, são muito pequenos, como seria de se esperar. Em contrapartida, o espalhamento Compton pelo óleo e pelo metanol, é muito intenso, especialmente acima de cerca de 10 keV

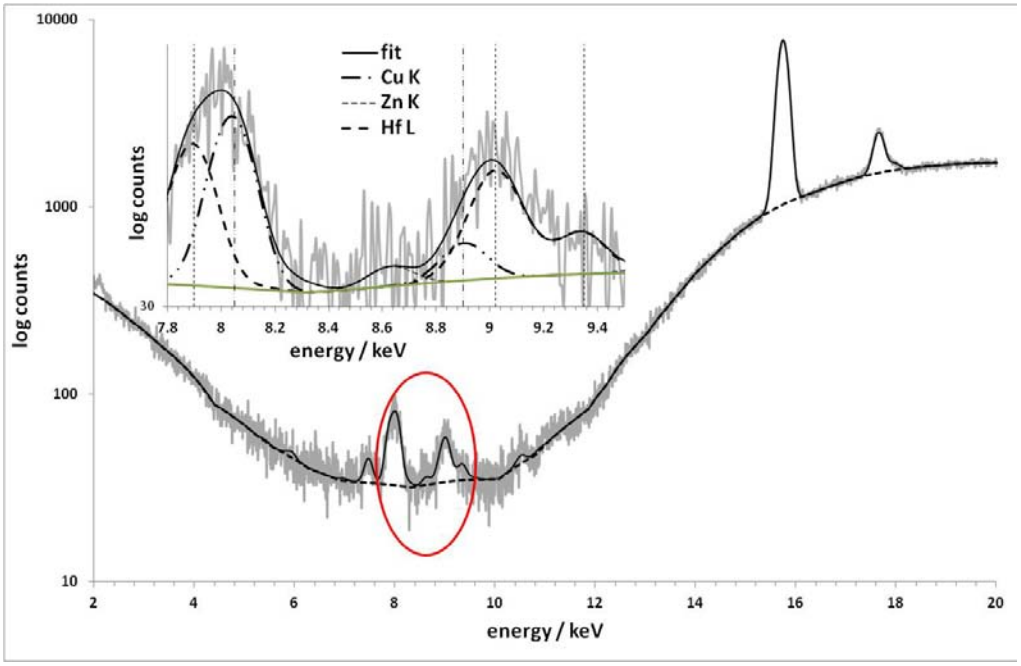


**Figura 4.7**– Espectro de biodiesel com adição de 25ppm de Cu (espectrômetro da *Ketek*®, que apresenta pico-parasita de Zr em 15 e 17 keV). No detalhe Hf-L, Cu-K e Zn-K. As linhas finas verticais indicam três picos de Hf L e dois de Cu K.

No caso do detector da *Ketek*®,aparece também um pequeno pico de háfnio, gerado pelo colimador da janela do detector[33], próximo aos picos de cobre e de zinco. No caso do detector da *Amptek*®, que utiliza um colimador multielementar, este problema não aparece, como pode ser visto na *Figura 4.8*. Adicionalmente, com o tubo de W da *Oxford*®, picos espúrios da linha L do W atrapalham a análise, o que não é observado com o tubo de W da Ital Structures, nem com o tubo de Cr, também da *Oxford*®.

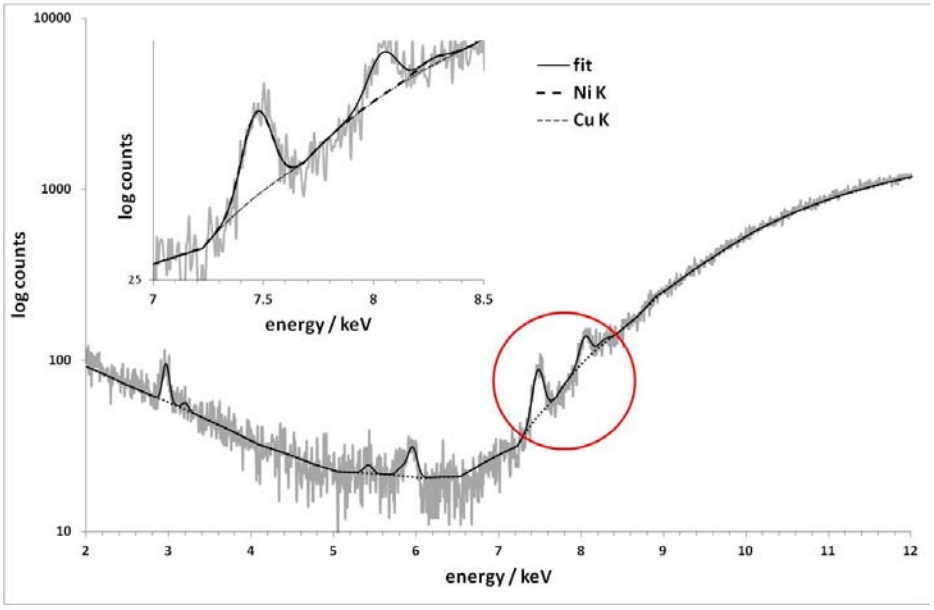


**Figura 4.8**– Espectro de biodiesel com adição de 25ppm de Cu (*Amptek*®, que não apresenta pico-parasita de Zr). No detalhe Ni-K e Cu-K. Ensaio feito com tubo de Cr da *Oxford*® e detector *Amptek*®.

Em um primeiro momento, estas características tornaram difícil o ajuste pelos programa *PyMCA*, que, em virtude do pequeno número de picos presentes, frequentemente abandonava a calibração de energia proposta pelo usuário e adotava alguma outra, muito afastada daquela. Por este motivo, nas experiências iniciais, procurou-se utilizar também o programa *AXIL*, que não prevê mudança automática de calibração, para verificação dos resultados. Posteriormente, adotou-se também no *PyMCA* a opção de calibração fixa de energia (ou seja, pré-fixação do zero e do ganho), quando necessário.

Nestas experiências iniciais, observou-se dispersão de resultados para ensaios diferentes com uma mesma solução. Em parte, esta dispersão pode ser atribuída a pequenas diferenças de posicionamento da superfície do líquido em relação ao

---

[33] A janela do detector é de zircônio. O háfnio é uma impureza usualmente presente no zircônio, em pequenos teores.

detector[34]. Este fato é comprovado pela comparação entre as áreas dos picos de cobre e de zircônio[35]. Nos diferentes espectros de uma mesma solução-padrão, a relação entre as áreas destes dois picos se mantém muito mais estável do que as áreas dos picos separadamente. Para a mesma solução, a intensidade de ambos os picos depende do percurso do feixe de raios X dentro da amostra, ou seja, da geometria do arranjo. Assim, uma maneira de se compensar as diferenças de arranjo geométrico é utilizar a área do pico de zircônio como referência.

### 4.2.2 Comparação dos métodos de preparação das amostras

Como apresentado na Seção 3.5.2, utilizaram-se três maneiras distintas de fazer a preparação das amostras, denominadas Métodos A, B e C, respectivamente.

**Resultados de experiências pelo método A**

Como mencionado, nas experiências preliminares, a calibração foi feita com amostras de biodiesel produzido no LEC, e com adição de cobre pelo método A (que posteriormente foi abandonado). Observou-se uma grande dispersão de resultados para ensaios diferentes com uma mesma solução. Entretanto, ao se traçar a curva utilizando-se valores médios para cada solução, na *Figura 4.9*, obtém-se um bom ajuste linear, com uma reta quase perfeita ($R^2$ = 0,9944) entre as áreas e os teores adicionados. Embora estes valores estejam afetados pelas distorções mencionadas na Seção 3.5.1, é possível estimar o teor original de cobre do biodiesel, dado pela relação entre as duas constantes da equação da reta obtida, corrigida, pela relação volume total/volume do biodiesel. Como esta relação é variável, adotou-se o valor médio do conjunto. A primeira relação forneceria um valor de 251 / 64 = 3,9 ppm que, corrigido, corresponde a 3,9 * 100 / 97 = 4,0 ppm.

---

[34] Para líquidos, não é possível utilizar o posicionador a laser. Assim, a posição da superfície do líquido é ajustada visualmente.

[35] Como já mencionado, o pico de zircônio é gerado pela janela do detector, construída com este material, e sua intensidade depende do perfil intensidade versus energia do feixe que atinge o detector. Nestes experimentos, o Zr nem atenua picos e nem os reforça.

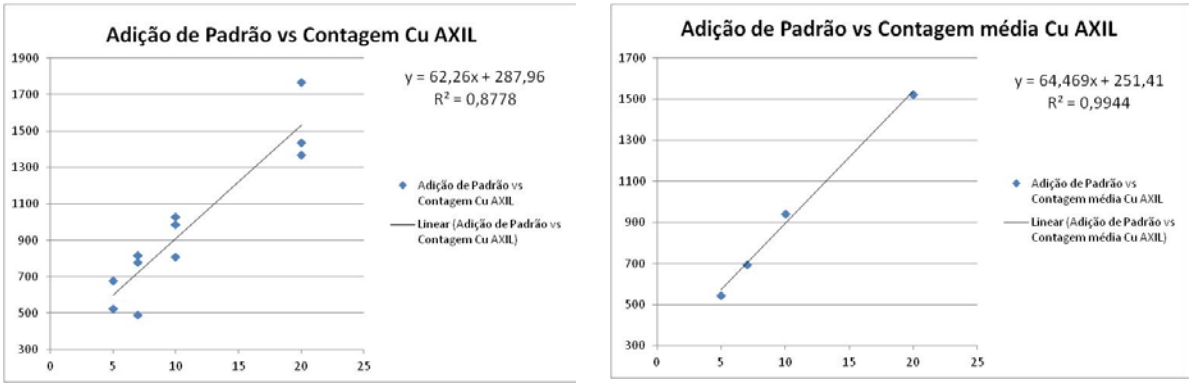


**Figura 4.9**– Curva de adição do cobre no Win-QXAS. O gráfico a esquerda corresponde a todos os pontos de análise e o da direita as médias dos pontos. Eixo das abscissas: teor de adição de cobre (PPM) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Cu.

## Resultados com amostras-padrão preparadas pelo método B

Amostras-padrão de biodiesel da Petrobrás com adições de cobre e de zinco foram preparadas da maneira B. Os resultados foram corrigidos com base na referência do pico de Zr[36]. Entretanto, na maioria dos casos esta correção foi pouco significativa, pois as áreas dos picos de zircônio variaram cerca de 10% de um valor médio, como mostra a *Figura 4.10.*

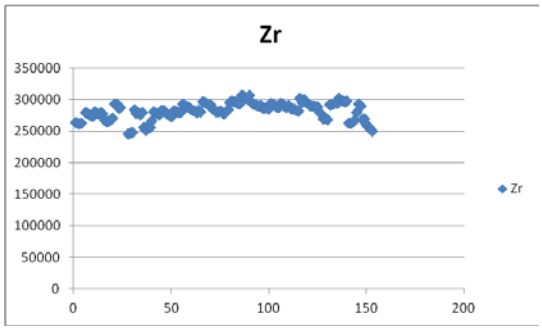


**Figura 4.10**– Contagem de fótons de Zr para cada um dos espectros (indicados arbitrariamente no eixo das abscissas por um número de 1 a 147).

Desta vez, todas as análises foram feitas em quintuplicata, eliminando-se, quando necessário, um dos ensaios que desviavam em mais do que dois desvios-padrão.

As curvas de calibração para o cobre são apresentadas na *Figura 4.11*, e para o zinco na *Figura 4.12*. Tal como na Seção anterior, apresenta-se, para cada caso,

---

[36] Na ausência de um pico exógeno como o de Zr, pode-se inserir nas amostras um teor fixo de algum elemento, cujo pico se esperará ter área igual para ensaios em condições semelhantes. Isto foi realizado, por exemplo, quando se usou o detector Amptek, que não gerava picos espúrios que pudessem ser utilizados como referência. Neste caso específico, utilizou-se a adição de cobalto.

tanto um gráfico com todos os resultados com um gráfico com os valores médios para cada solução-padrão.

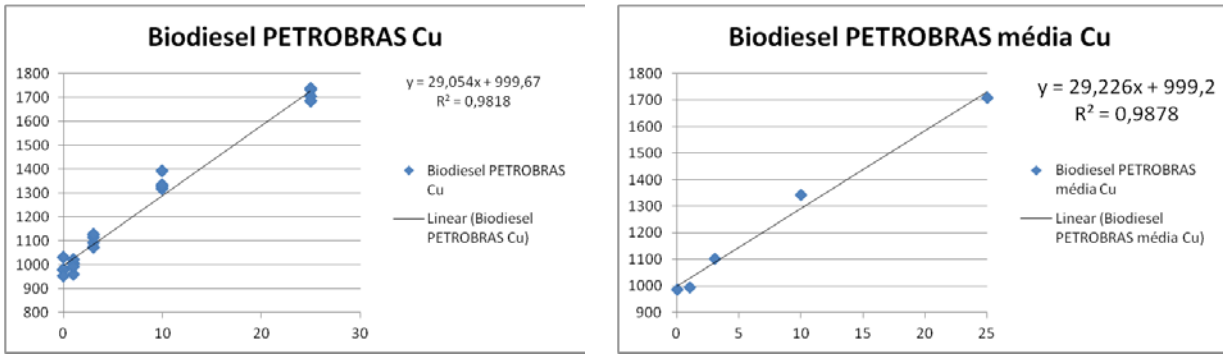


**Figura 4.11**– Curva de adição do cobre. Eixo das abscissas: teor de adição de cobre (PPM) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Cu.

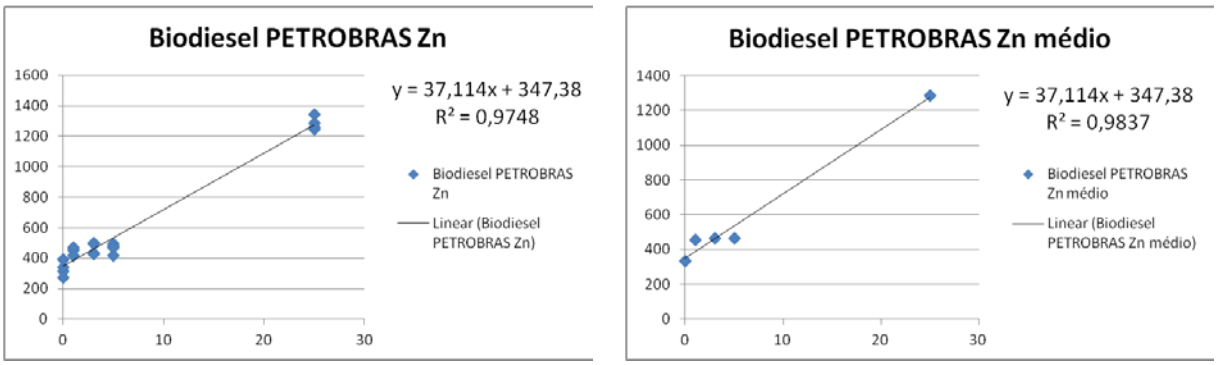


**Figura 4.12**– Curva de adição do zinco. Eixo das abscissas: teor de adição de zinco (ppm) e eixo das ordenadas a contagem de fótons de Zn.

## Resultados com amostras-padrão preparadas pelo método C

Como já mencionado no tópico 3.5.2.1, para se fugir da emulsão, uma terceira metodologia foi testada, que é a vaporização do metanol a 70ºC por 7 minutos. Nesse terceiro caso, todo metanol se volatiliza e uma pequena fração do biodiesel também, o que requer uma gravimetria bem apurada para a correção dos teores da curva de adição. A escolha do tempo pode ser visualizada na *Figura 4.13*, que mostra medições acuradas de massa com o tempo.

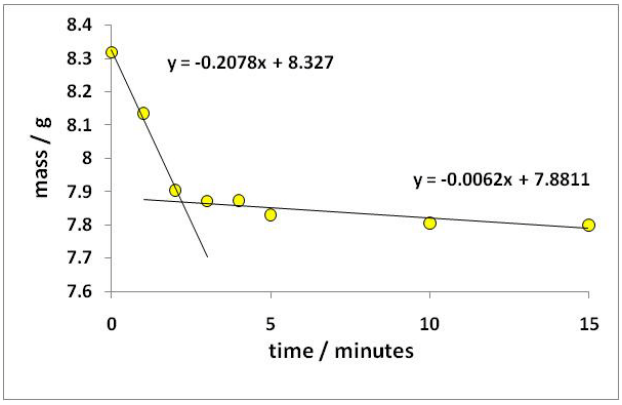


**Figura 4.13**– Aferições de perda de massa da emulsão biodiesel-metanol 95:5 a 70ºC

O procedimento de vaporização do metanol gerou menores valores de dispersão do que o procedimento com o Método B, como visto na *Tabela 4.3*.

**Tabela 4.3** - Os desvios padrão observados com dois métodos de preparação diferentes, com espectrómetro com tubo de Cr da *Oxford*® e detector *Amptek*®®.

| | Área média | Desvio padrão% |
|---|---|---|
| Método B | 2955 | 7.9 |
| Vaporização do metanol | 3110 | 5.1 |

As curvas de calibração são análogas as exibidas anteriormente, e para o biodiesel chegou-se a um desvio-padrão de 0,9ppm com o método B e 0,8ppm com a vaporização do metanol.

## Resultado final da comparação

Como, no método A, a concentração de cobre no metanol é mantida constante, adicionando-se simplesmente diferentes proporções do metanol ao biodiesel, este método é o mais simples. Com relação à caracterização, contudo, surgem três dificuldades com este método:

- Teores de cobre ou zinco já presentes originalmente no biodiesel resultarão em contagens diferentes, pois a diluição do biodiesel é diferente para cada amostra.
- O efeito Compton, que depende apenas da composição da matriz, será diferente para cada amostra.
- A atenuação fotoelétrica pela matriz será diferente para cada amostra.

A primeira dificuldade não é importante: trata-se apenas de se fazer um cálculo a mais ao se adotar o método A. A segunda dificuldade, contudo, pode ser importante, pois a eventual variação do efeito Compton com a variação da relação metanol/biodiesel fará com que a curva de fundo do espectro também dependa

desta relação. Isto retiraria uma informação importante para a comparação dos espectros de diferentes soluções pois, como vimos, a intensidade do pico de zircônio pode ser utilizada como referência para compensar as diferenças de arranjo geométrico, e esta intensidade depende da curva de fundo do espectro, que, por sua vez, depende do efeito Compton. Contudo, ao estimar-se a variação do efeito Compton com a relação metanol/biodiesel teoricamente, verificou-se que a diferença de comportamento é pouco significante. Na *Figura 4.14*, apresenta-se o coeficiente total de atenuação e seus principais componentes (efeito fotoelétrico, espalhamento inelástico e espalhamento Compton) para misturas de biodiesel e metanol nos dois extremos: metanol quase puro, e biodiesel quase puro.

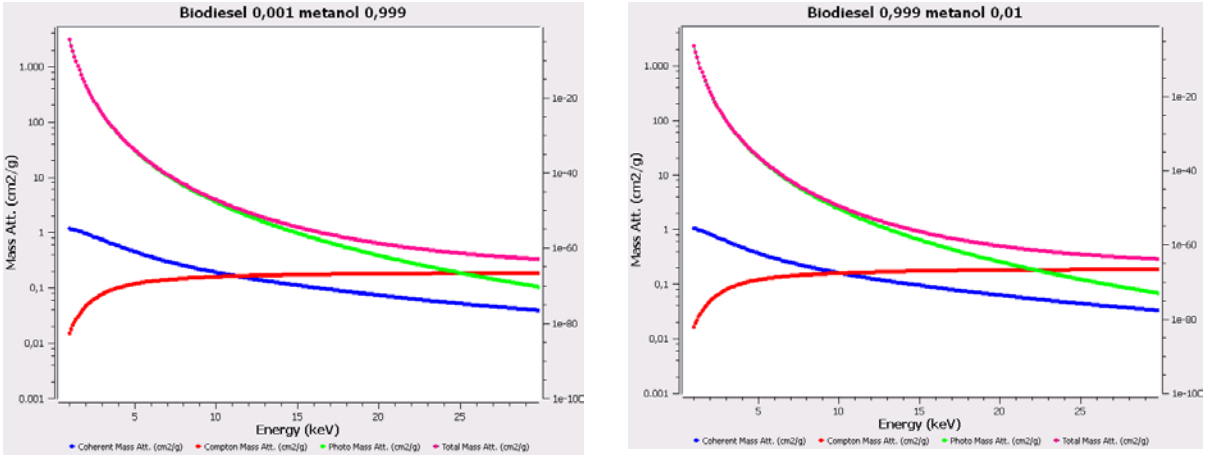


**Figura 4.14**– Coeficientes de atenuação para metanol (esquerda) e para biodiesel (direita), supondo-se um biodiesel de composição $C_{18}H_{34}O_3$ e densidade 0,88 g.cm$^{-3}$ . O metanol ($CH_4O$) possui densidade 0,79 g.cm$^{-3}$. Quanto às cores das linhas: azul = atenuação de massa coerente; vermelho = atenuação Compton; verde = foto atenuação de massa; rosa = atenuação total de massa (curvas obtidas no software *PyMCA*)

Embora o coeficiente de atenuação total do biodiesel se mostre um pouco diferente daquele do metanol nas energias mais altas, este efeito se deve a diferenças no efeito fotoelétrico (curva verde) e não nas duas curvas de espalhamento (azul e vermelha). Assim, a variação da relação metanol/biodiesel deverá ter apenas um pequeno efeito sobre a curva de fundo dos espectros.

Em contrapartida, a diferença de atenuação fotoelétrica nos dois casos cria efetivamente uma absorção diferente, tanto do feixe incidente quanto dos picos característicos gerados, para diferentes relações metanol/biodiesel. Para metanol, esta absorção é maior. Assim, as amostras-padrão com maiores porcentagens de metanol gerariam espectros nos quais o aumento do pico de cobre ou zinco não seria proporcional ao aumento correspondente do teor destes elementos nas soluções. Ou seja, a terceira dificuldade aventada pode ser efetivamente importante.

Deste modo, entre os Métodos A e B, a opção deve recair sobre o B, que foi utilizado para a maioria dos resultados obtidos. O Método C, por sua vez, mostrou-se interessante e forneceu bons resultados, tendo sido adotado para a complementação dos resultados anteriores.

### 4.2.3 Resultados para amostras com teores desconhecidos de Cu e Zn

Os resultados da exposição de um, três ou cinco dias das ligas de cobre ao biodiesel, calculados com base na calibração apresentada nas seções anteriores, são apresentados na *Tabela 4.4* e na *Tabela 4.5.* Podemos estimar os teores de cobre e de zinco originais do biodiesel utilizado uma extrapolação da reta de calibração. Os valores obtidos são exibidos na *Tabela 4.4* como “óleo matriz”. A *Tabela 4.5* exibe resultados de EDXRF comparados a ensaios de perda de massa.

**Tabela 4.4** - Resultados experimentais com Biodiesel Petrobras

| Valores experimentais | Cu total (PPM) | Zn total (PPM) |
|---|---|---|
| Óleo Matriz | 34,19 | 9,36 |
| Amostra BPL - Z - 5d | 39,1 | 39,4 |
| Amostra BPET - Z - 5d | 38,7 | 11,1 |
| Amostra BPES - Z - 5d | 40,1 | 44,6 |
| Amostra BP - G31 -Cu | 854,6 | 13,7 |
| Amostra BP - G31 -L | 463,0 | 194,7 |
| Amostra BP - G31 -Z | 39,0 | 8,6 |
| Amostra BP - Est -1d | 36,9 | 9,9 |
| Amostra BP - Est -3d | 39,1 | 8,1 |
| Amostra BPET - Cu -1d | 42,6 | 9,3 |
| Amostra BPET - Cu -3d | 52,2 | 12,8 |
| Amostra BPET - Cu -5d | 51,3 | 10,4 |
| Amostra BPET - L -2d | 41,6 | 10,6 |
| Amostra BPET - L -3d | 39,4 | 16,5 |
| Amostra BPET - L -5d | 44,0 | 10,8 |
| Amostra BPES - Cu -5d | 101,7 | 7,8 |
| Amostra BPL - Cu -5d | 142,5 | 7,5 |
| Amostra BPES - L -5d | 149,4 | 22,1 |
| Amostra BPL - L -5d | 148,3 | 25,6 |

**Tabela 4.5** – Resultados de testes de corrosão Biodiesel Petrobras B100 comparando resultados de EDXRF e de perda de massa (AQUINO et al, 2012)

| | EDXRF de biodiesel | | | Perda de espessura (μm/ano) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | cobre | latão | | cobre | latão |
| Luz, 25ºC | 69 ppm Cu | 115 ppm Cu | 15 ppm Zn | 5.8 | 22.0 |
| Escuro,25ºC | 67 ppm Cu | 116 ppm Cu | 12 ppm Zn | 4.4 | 20.6 |
| Escuro, 55°C | 15 ppm Cu | 8 ppm Cu | 1 ppm Zn | .5 | .6 |

Em todos os ensaios é possível observar que o biodiesel é mais agressivo ao latão do que ao cobre. Para amostras de biodiesel da Petrobrás, a média global dos desvios-padrão das quintuplicatas[37], tanto para Cu quanto para Zn, é de 0,9ppm.

A comparação dos dois métodos de acompanhamento cinético, mostrada na Tabela 4.5, confirma a sensibilidade de ambos para as variações decorrentes das condições de ensaio (temperatura e iluminação), bem como coerência entre os dois.

Observa-se que os teores detectados são muito inferiores aos previstos para análise pelos métodos ASTM descritos na Seção 2.2.6.

## 4.3 ANÁLISE QUALITATIVA EM MATERIAIS HETEROGÊNEOS (MATERIAIS DO GRUPO C)

Como definido no Capítulo 1, o Grupo C corresponde a materiais heterogêneos, eventualmente em camadas sobrepostas, cujos componentes de interesse analítico estejam dentro do campo de detecção da técnica, e para os quais seja suficiente um resultado qualitativo. No presente trabalho, enquadraram-se nesta classificação as análises da camada esmaltada de cerâmicas decorativas luso-brasileiras, feitas no Instituto Portucale, e a análise da camada pictórica de pinturas sobre tela ou madeira, feitas na Pinacoteca de São Paulo.

[37] Refere-se como média global dos desvios padrões a média desses desvios para todo conjunto amostral.

### 4.3.1 Resultados obtidos no Instituto Portucale

#### 4.3.1.1 Espectros típicos

Espectros típicos são apresentados nas *Figuras 4.15* (esmalte branco), 4.16 (cerâmica interna) e *4.17* (esmaltes coloridos). Observam-se fortes picos de chumbo em todos os esmaltes, o que pode ser atribuído a branco de chumbo. Na cerâmica, como esperado, não se observa chumbo. Como também esperado, as diversas cerâmicas internas apresentam um grande número de elementos, surgindo diferenças significativas inclusive na mesma peça, como mostra a *Figura 4.18*. Esta dispersão claramente impede que estes valores sejam utilizados para identificação de origem. Os esmaltes coloridos também não eram bons diferenciadores, pois a tinta colorida sobrepõe o esmalte branco em camadas de espessuras irregulares. Assim, optou-se por procurar esta origem nos espectros dos esmaltes brancos. Portanto, de todos os 47 espectros obtidos, apenas os quinze correspondentes ao esmalte branco serão apresentados.

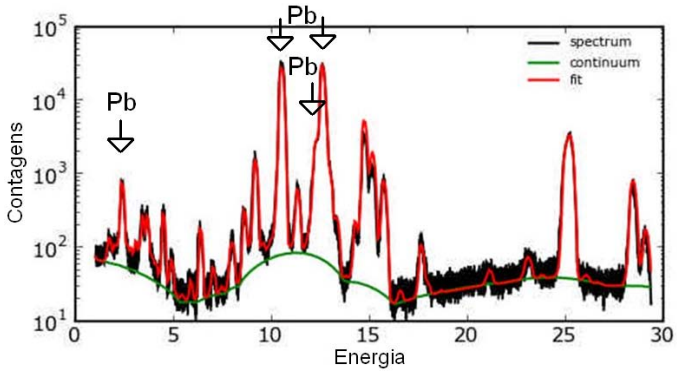


**Figura 4.15**– Espectro típico de esmalte branco

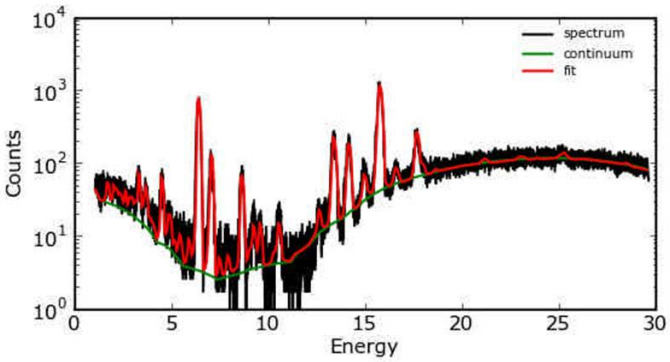


**Figura 4.16**– Espectro típico do núcleo da cerâmica

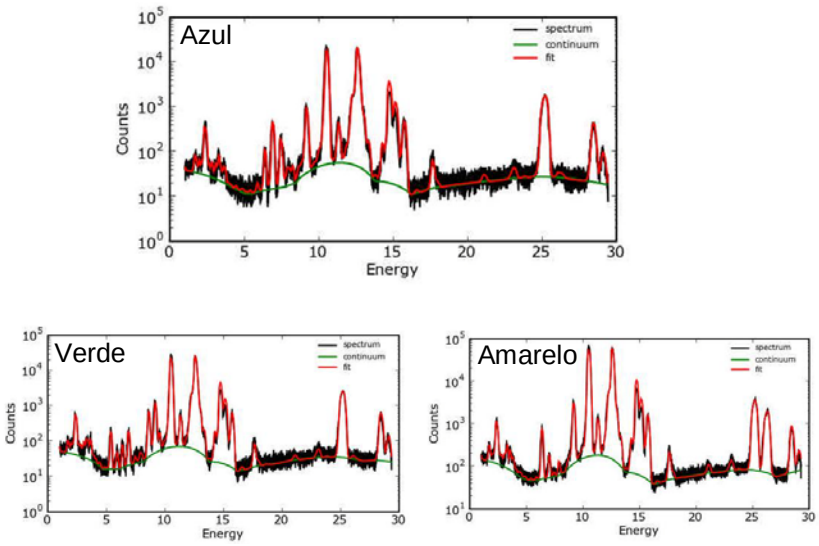


**Figura 4.17**– Espectros típicos de esmaltes coloridos (sobre esmalte branco)

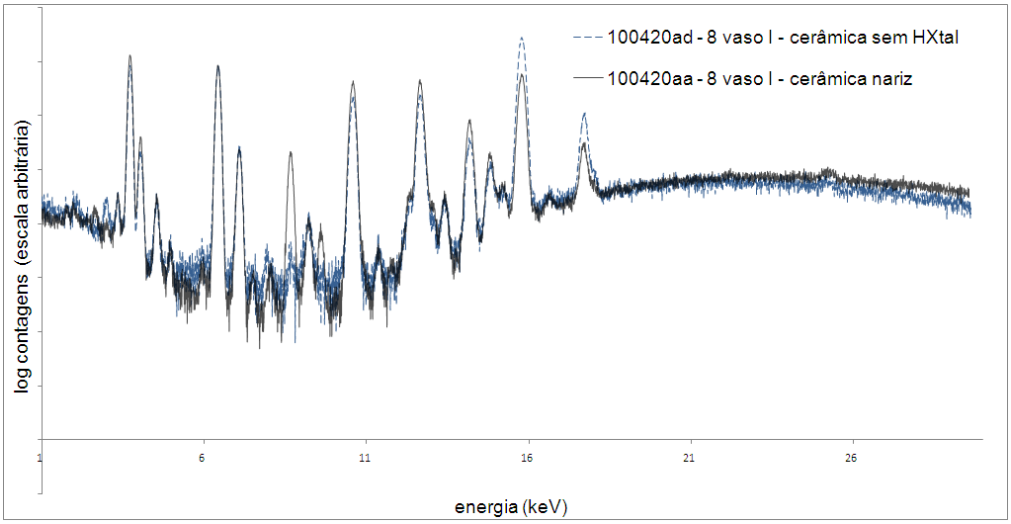


**Figura 4.18**– Mesma cerâmica da mesma peça, com picos muito diferentes um do outro

### 4.3.1.2 Agrupamento de amostras

**<u>Agrupamento pelas áreas dos picos</u>**

Procurou-se reunir as diferentes peças em grupos composicionais. Observou-se que, com base nas áreas dos picos de Si, P, K, Fe, Ni, Cd e Sn, era possível reunir as peças em grupos distintos, classificados em subgrupos que foram chamados: Mira1, Mira2, Baco, AS, fra, frag1, vaso e Dev. Observou-se que existiam apenas

dois grupos com composições razoavelmente diferenciadas, e mais duas peças significativamente diferentes entre si e afastadas daqueles grupos[38].

A Figura 4.19 mostra estes grupos em gráficos de pares de elementos (Ni/Si, Ni/P, Ni/K, Ni/Fe, Ni/Cd e Ni/Sn). Para antimônio e chumbo, houve grande superposição entre estes grupos, como mostra a Figura 4.20 (lado esquerdo). Para titânio e cobre, a superposição foi total, como mostra a Figura 4.20 (lado direito).

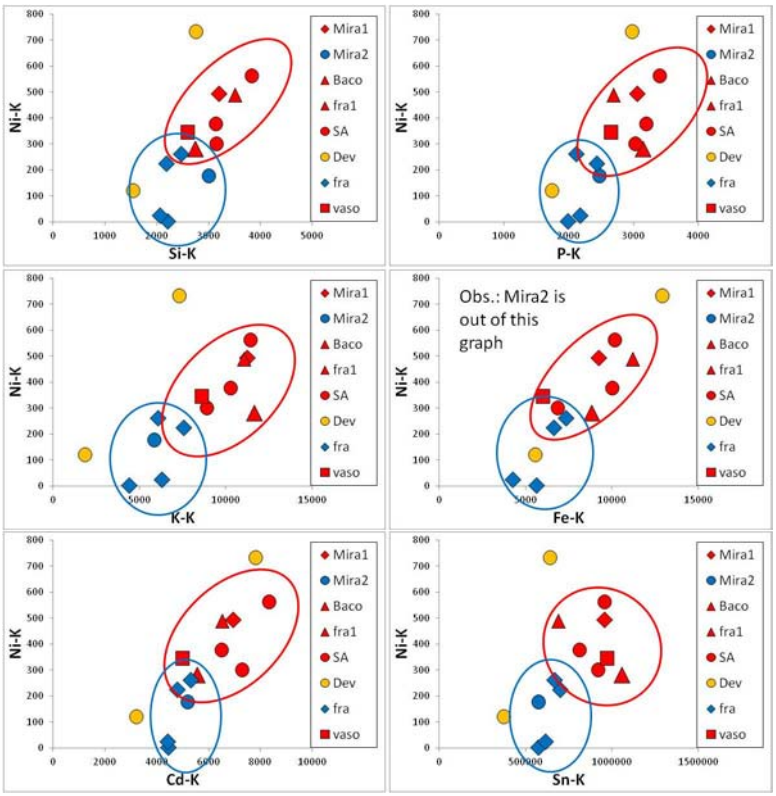


**Figura 4.19**– Esmaltes brancos: pares Ni/Si, Ni/P, Ni/K, Ni/Fe, Ni/Cd e Ni/Sn

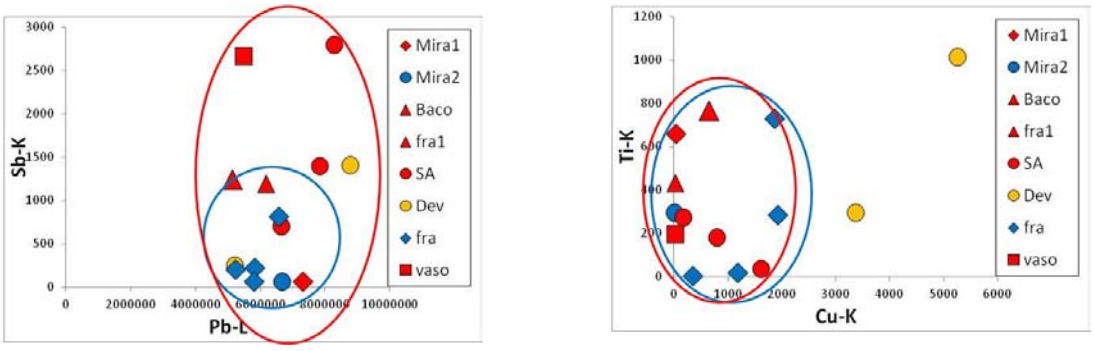


**Figura 4.20**– A esquerda esmaltes brancos: par Sb/Pb e a direita Esmaltes brancos: par Ti/Cu

[38] Estas duas peças são consideradas como originárias da Fábrica Devesas.

## Dendograma

A aplicação deste método aos espectros dos esmaltes brancos conforme descrito na Seção 3.6.1.1 forneceu a *Figura 4.21.*

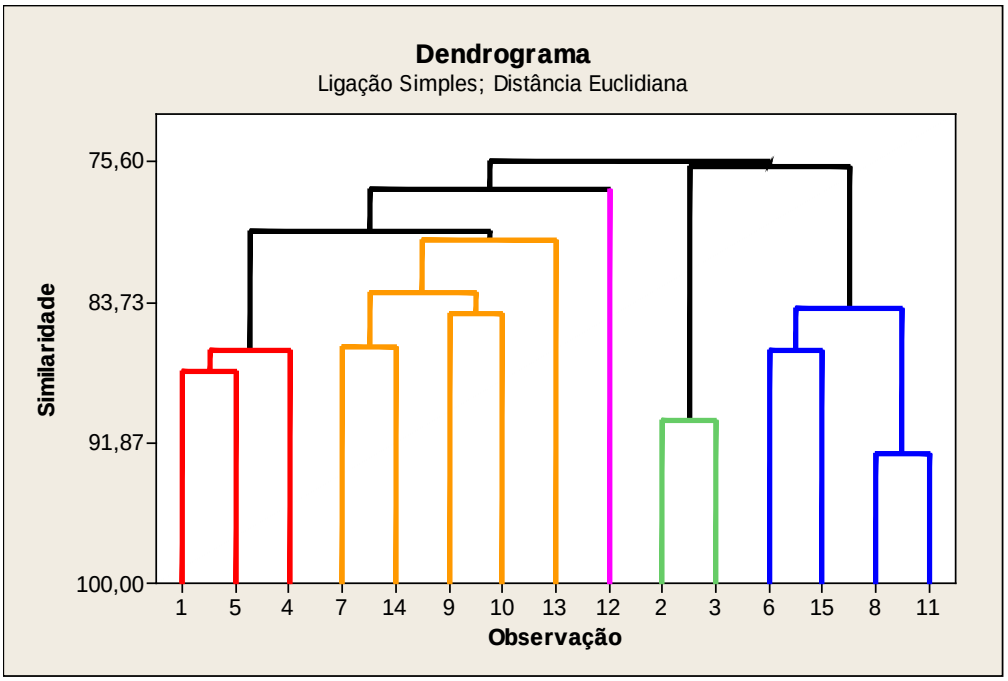


**Figura 4.21**– Dendograma: todos os valores foram gerados e plotados pelo programa Minitab 15.

Os números que aparecem no dendograma correlacionados com a análise aparece no *Quadro 4.1*, onde a cor vermelha é atribuída à letra A, laranja à B, rosa à C, verde à D e azul a E.

## Análise de Componentes principais

A *Figura 4.22* relaciona o número de ordem de cada eixo com o valor próprio que lhe está associado. Essa curva evidencia uma estabilização dos valores próprios, e então, no caso, só poderemos considerar as duas primeiras componentes, pois existe estabilidade da segunda em diante.

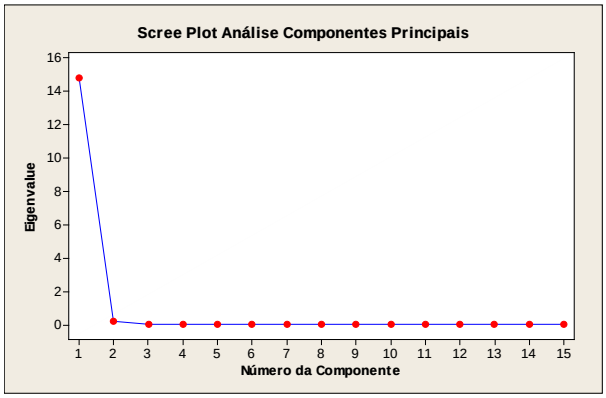


**Figura 4.22** – "Scree plot" referente a espectros de esmalte branco

O cosseno do ângulo formado pelo vetor x(i), que dá a posição do indivíduo com o plano considerado, é uma boa medida da qualidade de representação desse indivíduo. O gráfico da primeira componente pela segunda pode ser visualizado na Figura 4.23.

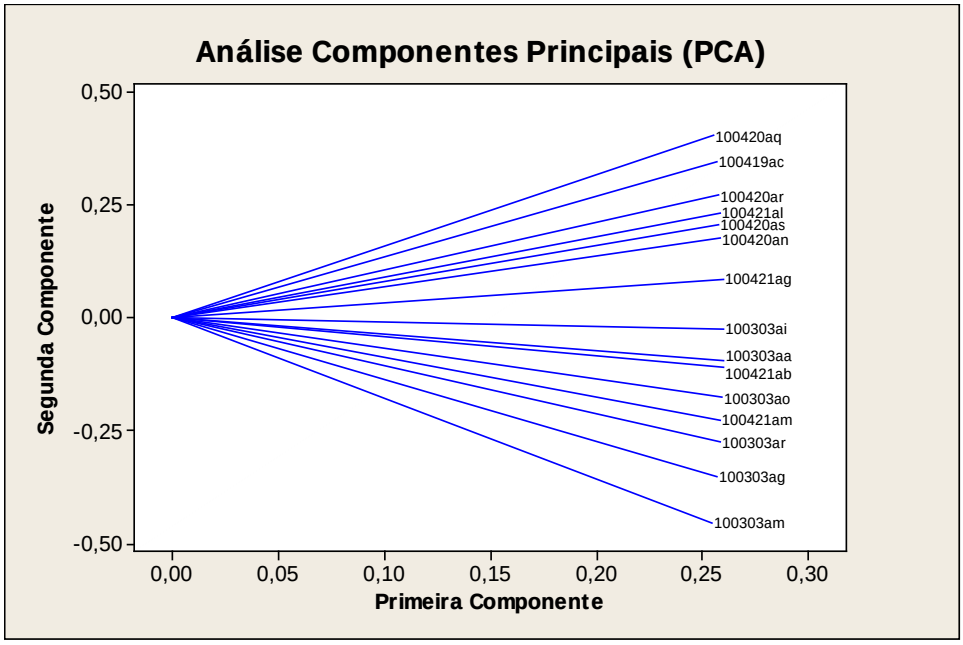


**Figura 4.23**– Primeira Componente versus Segunda Componente com um segmento de reta apontando para origem de valor (0,0). Note-se que o valor da Primeira Componente é finito e praticamente constante no valor aproximado de 0,26.

Nas componentes principais, a primeira componente é simultaneamente a direção de maior variância e melhor reta "ajustada" que minimiza a distância média entre os pontos. Verificou-se que ela é praticamente uma constante com valor aproximado de 0,26. Este fato pode ser atribuído à grande similaridade entre os diversos espectros

obtidos com o esmalte branco. A *Figura 4.24*, por exemplo, mostra espectros muito semelhantes obtidos em peças originais de fábricas dferentes.[39]

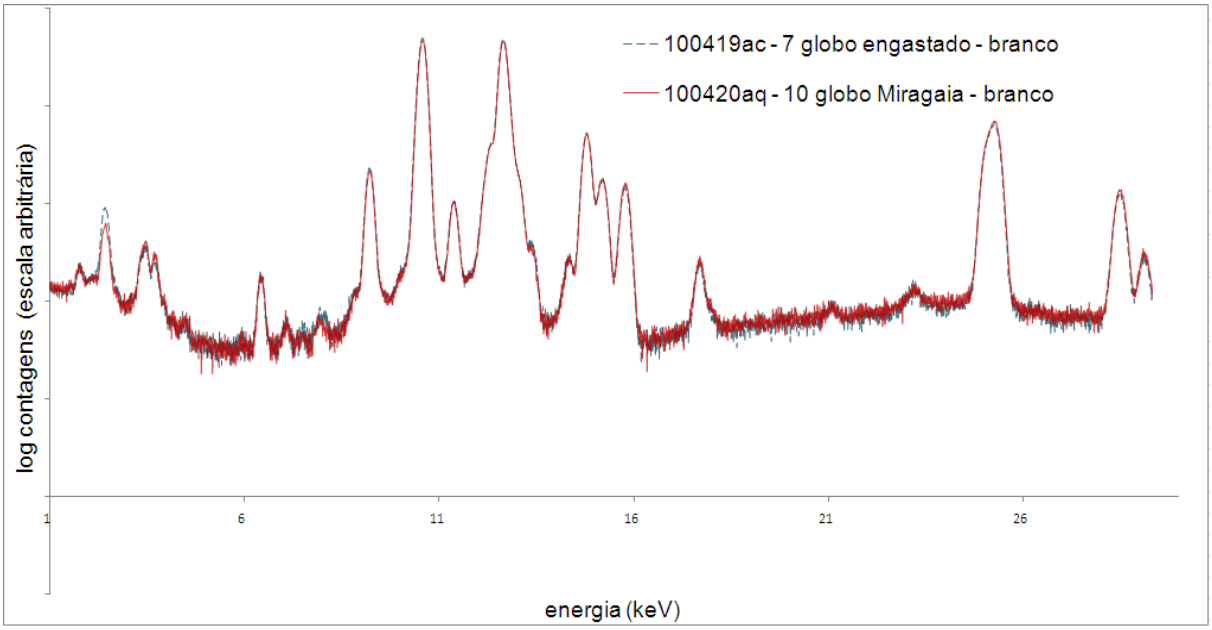


**Figura 4.24**– Comparação de espectros correspondentes a peças de diferentes origens

O quadro 4.1 fornece a comparação das três metodologias utilizadas: dendograma, classificação pelas áreas dos picos e Análise de Componentes Principais. O número atribuído ao dendograma é da sequência de análise, o número atribuído ao ACP é o da sequência (em ordem decrescente de cosseno de ângulo) da saída do minitab. Pelas análises estatísticas, notou-se, assim como na classificação pelas áreas dos picos, que existem dois grandes grupos englobando as fábricas. Portanto, as três metodologias utilizadas foram relativamente coerentes. No dendograma, o agrupamento E é composto exatamente por quatro peças cuja origem já despertava dúvidas a partir do agrupamento por teores, como 100421am e 100303ai (possíveis restauros), e 100420as e 100420an (possivelmente brasileiras).

[39] Na realidade, foram observadas pequenas diferenças localizadas entre espectros, que permitiram, por exemplo, a elaboração da Figura 4.19.

| N.° no dendograma | Classificação pelas áreas dos picos | Atribuição dendograma | Valores decrescentes de ângulo (PCA) | Espectro (.asc) | Descrição |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | Mira 1 | B | 1 | 100420aq | 10 globo Miragaia |
| 7 | SA | B | 2 | 100419ac | 7 globo engastado |
| 9 | Mira 2 | B | 3 | 100420ar | 10 globo Miragaia |
| 14 | Dev | B | 4 | 100421al | 14 Balaústre Dev |
| 13 | SA | B | 7 | 100421ag | 13 Leão Sto Antônio |
| 11 | Baco | E | 5 | 100420as | 11 Bacho - brasileiro? |
| 8 | vaso | E | 6 | 100420an | 9 vaso II – brasileiro? |
| 6 | fra | E | 8 | 100303ai | 5-1 esmalte – restauro? |
| 15 | Dev | E | 12 | 100421am | 14 Balaústre Dev - restauro? |
| 4 | fra | A | 9 | 100303aa | 4-3 esmalte |
| 12 | SA | C | 10 | 100421ab | 12 Inverno Sto Antônio |
| 1 | fra1 | A | 11 | 100303ao | 1-1 esmalte |
| 5 | fra | A | 13 | 100303ar | 4-4 esmalte branco |
| 3 | fra | D | 14 | 100303ag | 3-1 esmalte na face plana |
| 2 | fra | D | 15 | 100303am | 2-2 esmalte branco |

**Quadro 4.1** – Comparação das três metodologias utilizadas

É interessante notar que as duas análises estatísticas consideram como próximos os espectros 100420aq e 100420ar, que tinham ficado afastados entre si no agrupamento por teores (e portanto tinham recebido classificações diferentes, “mira1” e “mira2”), embora provenientes da mesma peça.

Apresentar os resultados obtidos como uma análise certificadora não é adequado, devido ao baixo conjunto amostral. As análises por agrupamento por teor, dendograma e Análise de Componentes Principais se mostraram como complementares para diferenciação das fábricas, sendo que, nas duas últimas análises, o espectro foi analisado diretamente, sem sofrer, portanto, nenhuma interferência subjetiva do processo de ajuste pelo PyMCA.

### 4.3.2 Resultados obtidos na Pinacoteca

#### 4.3.2.1 Introdução

Com base nos estudos do *sfumatto* da Monaliza realizada por Laurence de Viguerie et al (2010), primeiramente simulou-se o efeito do chumbo encoberto por outros materiais. A simulação teórica baseia-se no efeito de uma camada de manganês sobre o espectro do chumbo. Na Figura 4.25, apresenta-se o efeito da presença de camadas de manganês de diferentes espessuras sobre o espectro de chumbo puro,

a partir do programa criado em nosso laboratório, porém o pico de Mn não aparece, para focar melhor o chumbo.

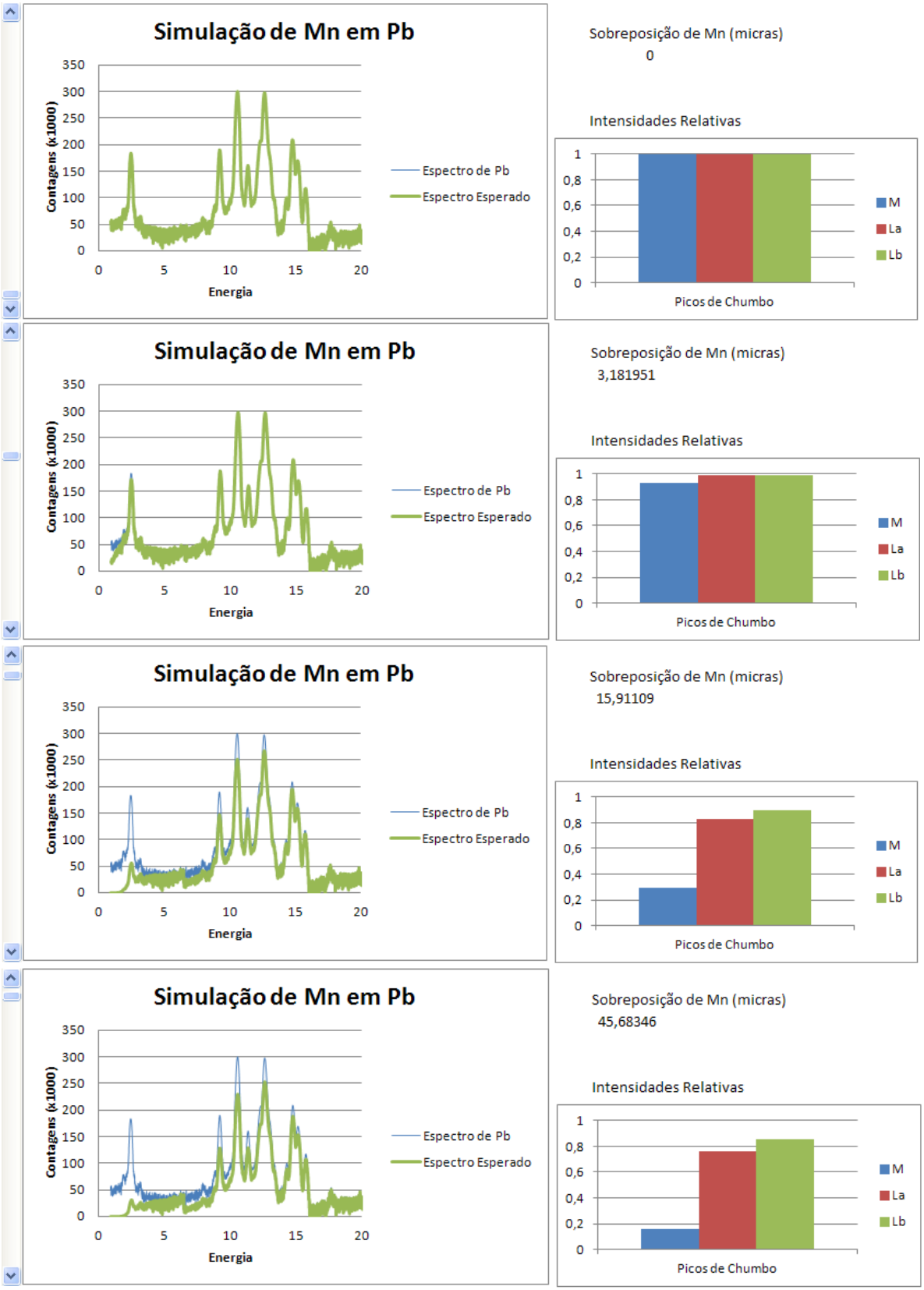


**Figura 4.25** – Simulação do programa Ara-Lihuen para um espectro de chumbo sob camada de manganês, sendo M, La e Lb linhas do Pb (onde a = α e b = β).

Para confirmação dos resultados teóricos, foram obtidos espectros de chumbo puro recoberto por papel de alumínio, representado pela Figura 4.26-a, analisando diferentes espessuras. A Figura 4.26-b apresenta as áreas totais das famílias de picos L1 e L3. Observa-se que, como esperado, ambas as intensidades decrescem com o aumento da espessura do alumínio. Este decréscimo, em si, contudo, pouco nos informaria sobre a posição do chumbo em uma tela real, uma vez que a intensidade total do espectro é muito variável em um sistema tão heterogêneo quanto este. Assim, o que nos interessa é a relação entre as intensidades, o que é apresentado na Figura 4.26-c. Nesta figura, observa-se claramente que a área dos picos M decresce mais que as áreas dos picos L1 com o aumento da espessura. As Figuras 4.27-a e 4.27-b mostram o mesmo efeito para as relações L3/L1 e L3/L2, respectivamente.

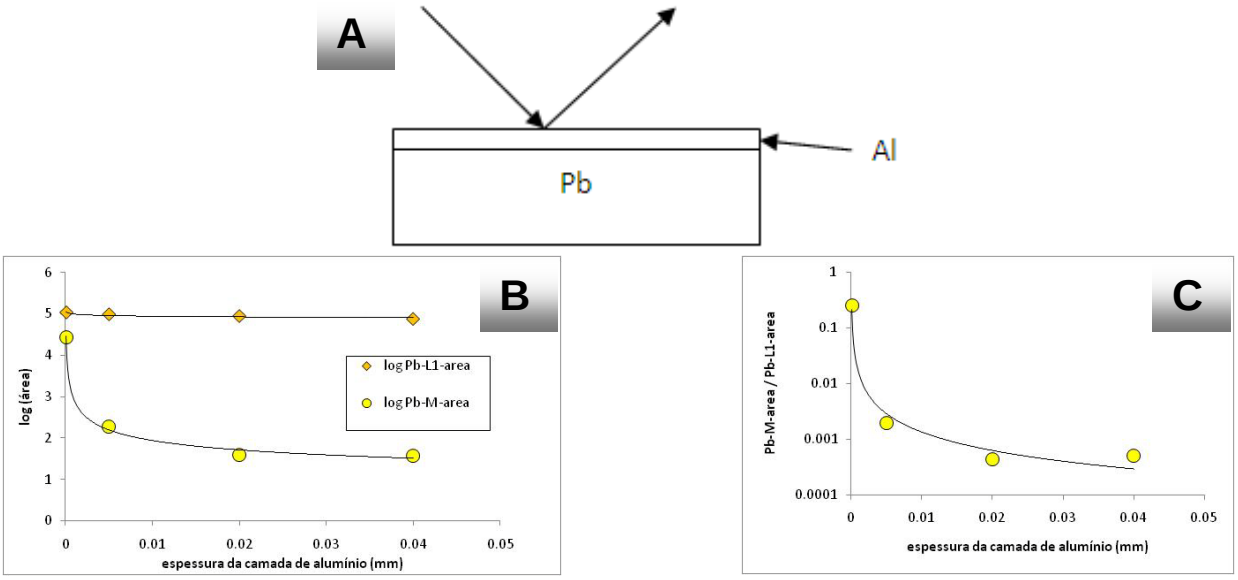


**Figura 4.26**– a) Arranjo experimental para simulação de camadas superpostas ao chumbo; b) - Áreas Pb-L1 e Pb-M em função da espessura de alumínio;c) - Relação Pb-M/Pb-L1 em função da espessura de alumínio

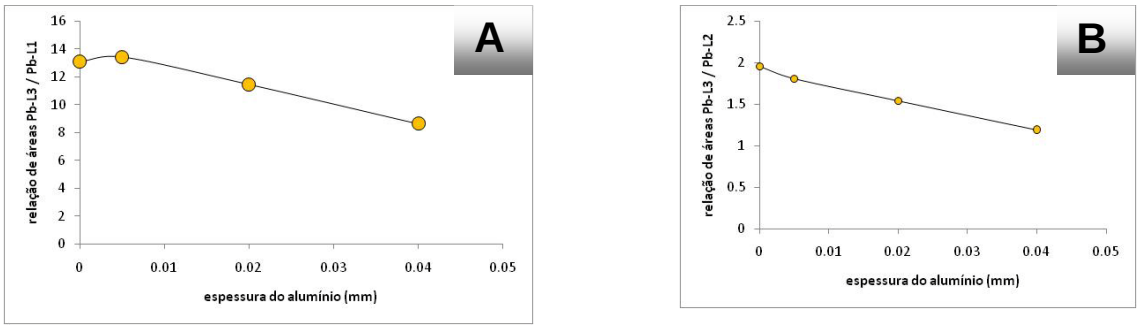


**Figura 4.27**– a) - Relação Pb-L3/Pb-L1 em função da espessura de alumínio; b) Relação Pb-L3/Pb-L2 em função da espessura de alumínio

Observa-se que, para a primeira relação, M/L1 (Figura 4.26-c) altera-se mais sensivelmente nas menores espessuras de alumínio, enquanto a relação L3/L1 (Figura 4.27a) se altera apenas em espessuras maiores, e a relação L2/L1 (Figura 4.27b) se altera em todas as espessuras. Devemos assinalar, contudo, que estes efeitos serão diferentes para camadas compostas por outros elementos em lugar do alumínio, uma vez que eles dependem basicamente das curvas de atenuação destes elementos em função da energia.

Todos os espectros obtidos em telas de pintores brasileiros do final do século XIX e início do século XX apresentam fortes picos de chumbo. As intensidades dos picos L1 e L3 destes 246 espectros são apresentadas na Figura 4.28. O gráfico apresenta uma linha teórica correspondente a uma relação L3/L1 igual a 13,08, que corresponde a um pigmento branco de chumbo puro presente na superfície. Na Figura 4.29, apresenta-se um histograma da distribuição da relação L1/L3. A linha vertical vermelha indica novamente a relação esperada na superfície, 13,08. Os resultados experimentais, apesar de sua razoável dispersão, podem ser divididos em três grupos, como assinalado na Figura 4.28: a) Relações L3/L1 claramente inferiores a 13 (inclinação 8,8 e $R^2$= 0,972); b) Relações L3/L1 em torno de 13 (inclinação 12,3 e $R^2$= 0,983); c) Relações L3/L1 claramente superiores a 13 (inclinação 19,5 e $R^2$= 0,9716).

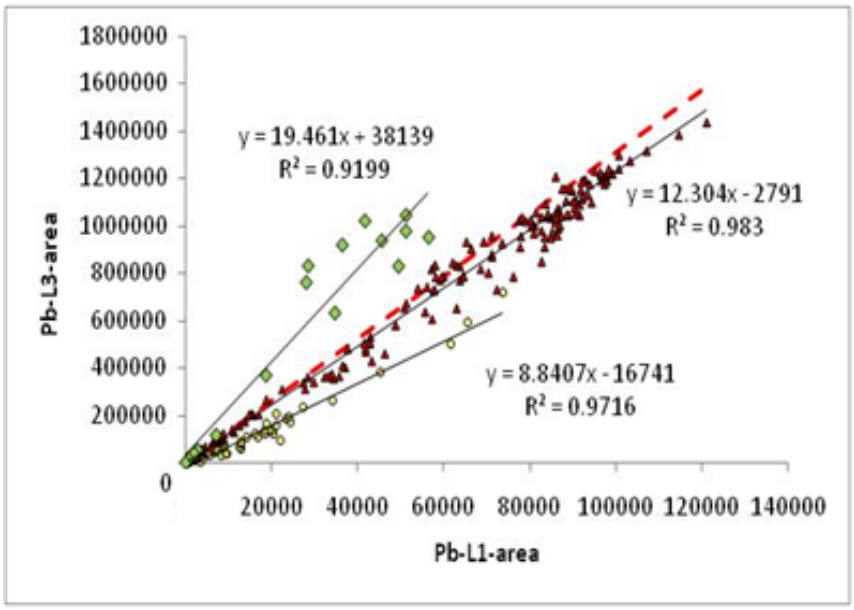


**Figura 4.28**– Áreas Pb-L3 em função das áreas Pb-L1 para todos os espectros obtidos na Pinacoteca

Os dois primeiros grupos podem ser associados, respectivamente, a branco de chumbo predominantemente na camada subjacente, e a branco de chumbo predominantemente na camada pictórica externa. O terceiro grupo (relações

superiores a 13) não atende a este modelo simples, mas pode ser justificado por absorção inesperadamente alta dos picos L1 nestes espectros ou excitação inesperadamente alta dos picosL3.

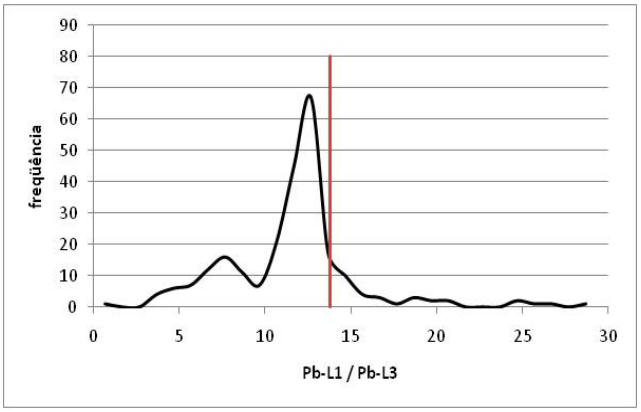


**Figura 4.29**– Histograma de frequência da relação Pb-L1/Pb-L3 para todos os espectros da Pinacoteca

4.3.2.2 Estudo detalhado de duas obras

Para um estudo mais detalhado, escolheram-se apenas duas obras (46 pontos de análise), apresentadas na Figura 4.30.

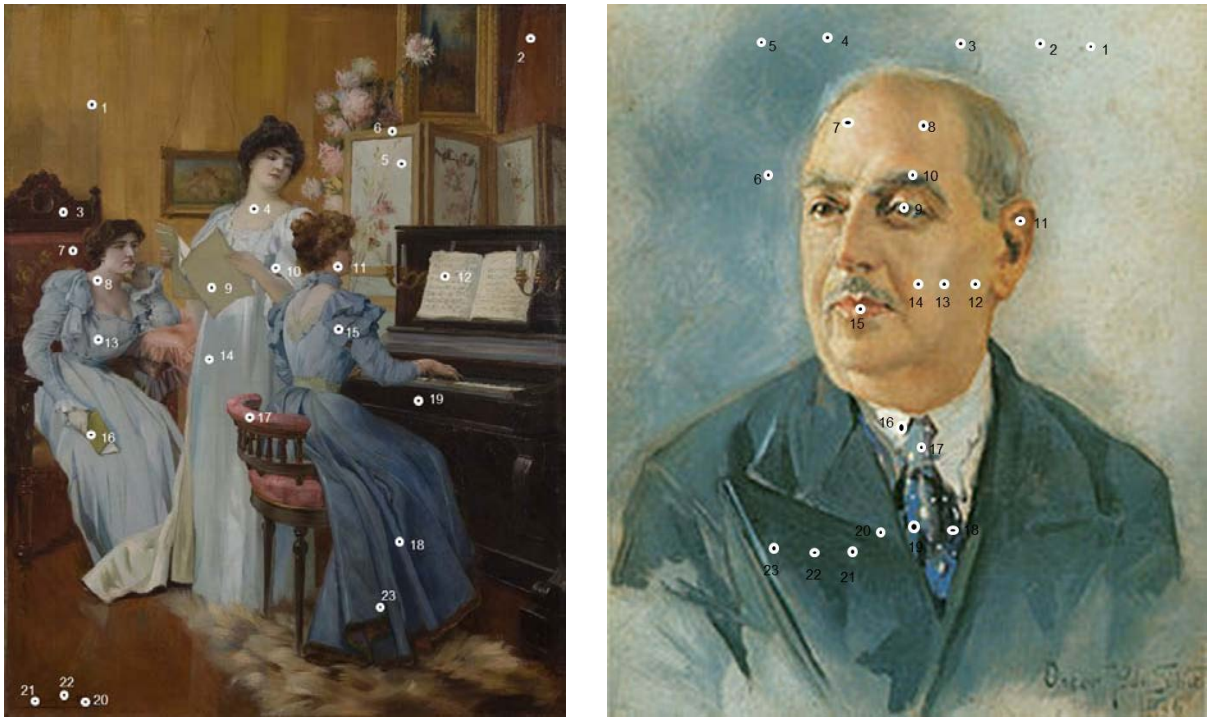

**Figura 4.30**– Fotografias dos quadros com os pontos analisados por EDXRF: Hora da Música (HM) à esquerda, Auto Retrato (AR) à direita.

Todos os 46 espectros obtidos nestes quadros apresentam picos Pb-L e Zn-K muito fortes, que representam, em média, 79 e 19%, respectivamente, da área média de todos os picos. Eles podem ser atribuídos principalmente a pigmentos brancos, os quais podem se encontrar presentes tanto em uma sub-camada de preparação como na camada externa, possivelmente misturados com outros pigmentos.

Embora com picos muito menores, outros elementos são claramente observados, como pode ser visto na *Figura 4.31*.

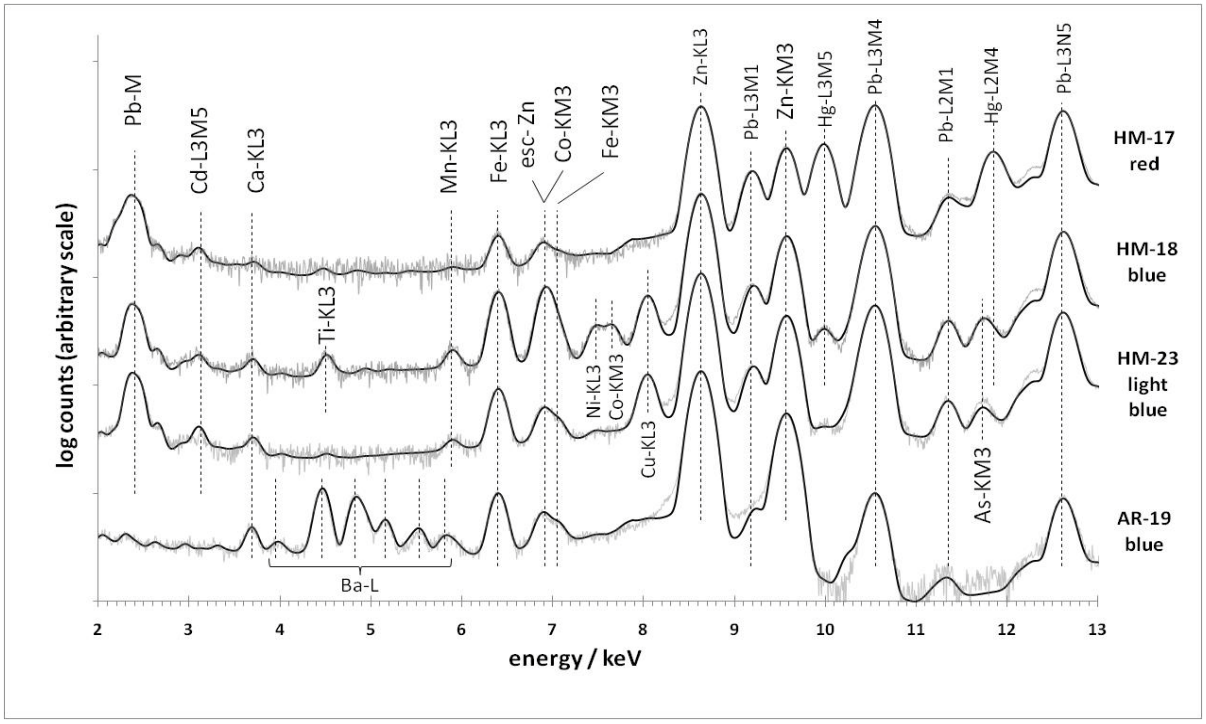


**Figura 4.31**– Exemplos de picos fitados. Linha escura: fitting; linha cinza: experimental.

Os picos mais importantes, em termos de área, são Fe, Hg, Cd, Ba, Ca, Cu, Sr, Co e As, conforme pode ser visto na Tabela 4.6. A distribuição dos elementos em cada um dos espectros é muito diferente, e é retomada nos Quadros 4.2 e 4.3.

**Tabela 4.6** – Áreas máximas dos picos K e L dos 46 espectros

| Elemento | Contagens | Elemento | Contagens | Elemento | Contagens | Elemento | Contagens |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn-K | 2358422 | Fe-K | 54296 | Co-K | 17410 | Sr-K | 8520 |
| Pb-L | 2002221 | As-K | 18397 | Cd-K | 15364 | Ca-K | 6293 |
| Hg-L | 190512 | Ba-L | 17713 | Cu-K | 14021 | S-K | 3495 |
| Mn-K | 3114 | Cr-K | 1643 | Mo-K | 386 | | |
| Ni-K | 2944 | Br-K | 1610 | P-K | 362 | | |
| Se-K | 2176 | Sn-K | 938 | Sb-K | 350 | | |

O Quadro 4.2 classifica as regiões analisadas em oito grupos, de acordo com a cor predominante, e apresenta qualitativamente as áreas médias dos picos observados em cada grupo. O RGB médio de cada grupo de pontos é também apresentado[40].

| Cor (média RGB) e pintura (HM ou AR) | n* | Zn-K | Pb-L | Fe-K | Hg-L | Cd-K | Ba-L | Ca-K | Cu-K | Sr-K | Co-K | As-K | Mn-K | Sn-K | Cr-K | Se-K | Ni-K | Br-K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Azul | HM 5 | XXXXX | XXXXX | *** | ** | * | * | | *** | ** | *** | *** | | | | * | * | |
| (69/78/82) | AR 9 | XXXXXXX | X | *** | | * | *** | ** | * | * | | | * | * | | | | |
| Branco | HM 3 | XXXXXXX | XXXXX | ** | | * | | | ** | | * | | | | | * | * | |
| (144/143/133) | AR 1 | XXXXXXX | XXXXX | * | * | | | *** | | | | | | * | | * | | |
| marrom | HM 5 | XXXXXXX | XXX | **** | ** | ** | * | * | | * | | | * | | * | | | |
| (93/76/54) | AR 2 | XXXXXXX | X | X | | ** | ** | ** | | * | | | ** | * | * | | | |
| pele | HM 3 | XXXXX | XXXXX | ** | *** | * | *** | | ** | ** | | ** | | | | | | |
| (111/94/75) | AR 4 | XXXXXXX | XXX | **** | | ** | ** | *** | | * | | | * | * | * | | | |
| preto/cinza | HM 4 | XXXXXXX | XXX | X | | **** | * | * | * | * | * | | ** | | * | | | |
| (40/33/26) | AR 4 | XXXXXXX | XXX | *** | | * | * | *** | | | | | | * | | | | |
| vermelho | HM 2 | XXXXX | XXXXX | *** | XXX | ** | * | * | * | * | | | | | | | | |
| (95/71/57) | AR 2 | XXXXXXX | XXX | **** | | ** | ** | *** | * | * | | | * | * | * | ** | | * |
| verde (115/106/60) | HM 1 | XXXXXXX | XXXXX | **** | ** | * | ** | | | * | ** | | * | | ** | | | |
| amarelo (115/110/95) | AR 1 | XXXXX | XXXXX | ** | | ** | *** | *** | | * | | | | * | * | * | | |

| contagens | código | contagens | código | contagens | código |
|---|---|---|---|---|---|
| Acima de1000000 | XXXXXXX | 31622 a 100000 | X | 1000 a 3162 | ** |
| 316227 a 1000000 | XXXXX | 10000 a 31622 | **** | 316 a 1000 | * |
| 100000 a 316227 | XXX | 3162 a 10000 | *** | | |

* n – número do espectro no grupo

**Quadro 4.2** – Áreas médias de picos importantes classificados pelas cores predominantes (medidas de médias de quadrados de 11x11 pixels). Valores da tabela são médias dos pontos de cada grupo

Algumas observações gerais podem ser feitas sobre o Quadro 4.2: a) o Zn é muito forte em todos os grupos de ambas as pinturas[41]; b) o Pb também é muito forte, em muitas regiões, mas há claras diferenças entre as regiões e, especialmente, entre os dois quadros[42]; c) Fe, Cd, Ba e Ca apresentam picos razoavelmente grandes na maioria das regiões de ambos os quadros (porém com diferenças nítidas entre as regiões), enquanto que os elementos restantes são presentes em picos razoáveis apenas em algumas cores.

O *Quadro 4.3* lista para cada elemento importante (ou grupo de elementos), o espectro específico onde os seus picos são fortes, correlacionando esta informação com possibilidades de pigmentos.

---

[40] Embora os valores RGB não possam ser considerados como absolutos, uma vez que dependem da configuração da iluminação e da câmera, eles foram usados como controle interno.

[41] Existe apenas um espectro, a partir de uma região de branco, HM-10, que mostra um pico muito menor de Zn. Este fato não é evidente a partir do Quadro 4.2, devido ao fato que são utilizados valores médios.

[42] Em AR, a quantidade de Pb é muito menor do que no HM, especialmente nas regiões azuis e castanhas.

| Elemento | Espectros com picos fortes de cada element em HM | Espectros com picos fortes de cada element em AR | Possíveis pigmentos |
|---|---|---|---|
| Zn | Todos (exceto no HM-10) | Todos (porém, em azul, menos intenso que em HM) | ZnO (branco de zinco) * |
| Pb | Todos | Todos (porém menos intenso que em HM, especialmente em azul e marrom) | $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ (branco de chumbo) ** |
| Fe | HM-1,2,3,6,9 (marrom)<br>HM-19,20,21,22 (preto)<br>HM-7 (vermelho)<br>HM-16 (verde) | AR-9,10 (marrom)<br>AR-11,12,13,14 (cor de pele)<br>AR-8 (vermelho) | Preto: Preto de Marte (PBk-9), magnetita, preto de espinélios de Fe<br>Amarelo, Vermelho e Marrom de óxidos de Fe<br>Verde de Hooker, $C_30H_{18}FeN_3O_6.Na$<br>Umbra Crua ou Siena (Marrom) |
| Cd-Ba (low Hg,Se) | HM-1,6 (marrom)<br>HM-7 (vermelho) | AR-9 (marrom)<br>AR13,14 (cor de pele)<br>AR-8,15 (vermelho)<br>AR-7 (amarelo) | Amarelo $CdSBaSO_4$ (PY-35:1)<br>Amarelo $CdSZnBaSO_4$ (PY-37:1) |
| Cd-Ba-Hg (v. tb ****) | HM-3 (marrom) | | Vermelho $CdS.xHgS.BaSO_4$<br>Laranja $CdS.xHgS.yBaSO_4$ |
| Cd (baixo Ba, Hg, Se, Cr) | HM-20,21,22 (preto para marrom)<br>HM-2 (marrom) | | Amarelo CdS (PY-37) |
| Ba (baixo Cd) | HM-8 (cor de pele)<br>(+ Cu, As, Sr, S) | AR-5 (azul)(+ Sr)<br>AR-18 (azul)(+Mn, Sr, Sn) | Branco $BaSO_4$ ***<br>HM-8: Roxo chinês, $BaCuSi_2O_6$<br>AR-18: Azul $BaMnO_4BaSO_4$ |
| Ca | | Todos | Preto Marfim, $C.xCaPO_4$<br>$CaCO_3$ (camada de preparação) |
| Cu-As | HM-13,18, 23 (azul)<br>HM-8 (cor de pele) | | Verde de Scheele, $CuHAsO_3$<br>Verde Paris, $Cu(C_2H_3O_2)_2{\cdot}3Cu(AsO_2)_2$ |
| Hg (baixo Cd) | HM-7, 17 (vermelho)<br>HM-3 (marrom)<br>HM-18 (azul)<br>HM-11 (cor de pele) | | Vermillion, vermelho, HgS |
| Co | HM-14 (azul)(sem Sn/Cr)<br>HM-13 (azul)(+Sn) | | HM-14: Azul de Thénard, $CoAl_2O_4$<br>HM-13: Azul cerúleo, $CoO.n(SnO_2)$ |
| Sr | HM-13 (azul)<br>HM-8 (cor de pele) | | Amarelo limão $SrCrO_4$<br>Branco SrS |

* Zn também pode estar em pigmentos como: Verde CoO.ZnO / Laranja $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ / Amarelo CdSZn / Amarelo $CdSZnBaSO_4$ / Branco de lipotônio $BaSO_4$ + ZnS

** Pb também pode estar em pigmentos como: Laranja PbCrO4 + PbO / Amarelo $Pb_3(SbO_4)_2$ / Amarelo $PbCrO_4$ / Amarelo de Nápoles $Pb(SbO_3)_2/Pb_3(Sb_3O_4)_2$

** * Outros pigmentos de Ba sem Cd: Laranja$BaCrO_4$ / Azul chinês, $BaCuSi_4O_{10}$ / Branco de lipotônio $BaSO_4$ + ZnS

** ** Devemos também considerar a possível presença de vermelho puro de cádmio, CdS

**Quadro 4.3** – Alguns possíveis pigmentos relacionados a picos fortes

Deve-se comentar, contudo, que os pigmentos sugeridos no *Quadro 4.3* não necessariamente combinam com a cor predominante da região analisada. Algumas vezes, isto ocorre porque o mesmo espectro pode ser listado em dois ou mais campos do quadro, o que sugere uma mistura de pigmentos sem uma predominância claramente definida. O mais importante, porém, é que o Fe é muito forte em vários espectros, e por isso é possível que os pigmentos que contêm este elemento – e que podem ter várias cores – tenham uma forte influência sobre o resultado da cor.

Assim, a principal observação que se pode fazer sobre o *Quadro 4.3* é que o Fe está presente em muitas regiões diferentes das pinturas e é difícil atribuí-lo a um único pigmento, uma vez que ele pode estar presente em pigmentos de cor azul, castanha, vermelha, verde e preta, e assim para cada região surgem diferentes possibilidades. Nas regiões pretas, contudo, pode-se claramente supor que o Fe vem realmente de um pigmento preto, como Preto de Marte, magnetita ou espinélios pretos de ferro (que deverão apresentar também Cr, Cu, Mn ou Ti).

Podem-se fazer também outras observações: a) como Cd pode estar presente em um número de diferentes pigmentos, alguns dos quais com Ba, alguns com Ba e Hg, e alguns sem Ba, foi conveniente explicitar separadamente estas três situações no Quadro 4.3; b) como existem também pigmentos de cádmio com Hg, Se e Cr, uma observação foi feita lembrando que apenas pequenos picos desses elementos estavam presentes nos espectros listados; c) do mesmo modo, foi importante distinguir espectros com Ba alto e baixo Cd; d) todos os espectros com alto Cu (quatro espectros) também apresentam alto As, e vice-versa; e) poucos espectros apresentam alto Co ou alto Sr; f) espectros de AR não apresentam picos fortes de Cu, As e Hg; g) Ca é forte em mais espectros de AR, e ausente ou muito fraco em todos os espectros de HM.

**Pb na camada externa e na camada interna de preparação**

Como já comentado na Seção 4.3.2.1, era importante procurar esclarecer se os picos de Pb provinham apenas da camada pictórica externa ou provinham também de uma eventual camada de preparação subjacente. Uma abordagem inicial, para todo o conjunto de 246 espectros, já foi discutida na seção 4.3.2.1. Desta vez, em lugar da relação Pb-L3/Pb-L1, optou-se pela relação Pb-M/Pb-L. Para baixos teores de Pb, este método não é adequado, pois a incerteza de áreas de Pb-M podem ser muito elevadas, mas para os picos de Pb fortes este estudo é adequado. A *Figura 4.32* (assim como a *Figura 4.28*), mostra Pb-M vs Pb-L para o conjunto de espectros obtidos nestas duas pinturas. Os espectros podem ser separados em três grupos, correspondendo, respectivamente, a razões de Pb-M/Pb-L 0,0034, 0,0170 e 0,0445. A primeira deve corresponder à presença de Pb essencialmente na camada

inferior, a terceira para a sua presença essencialmente na camada externa, e o segundo a uma distribuição mista.

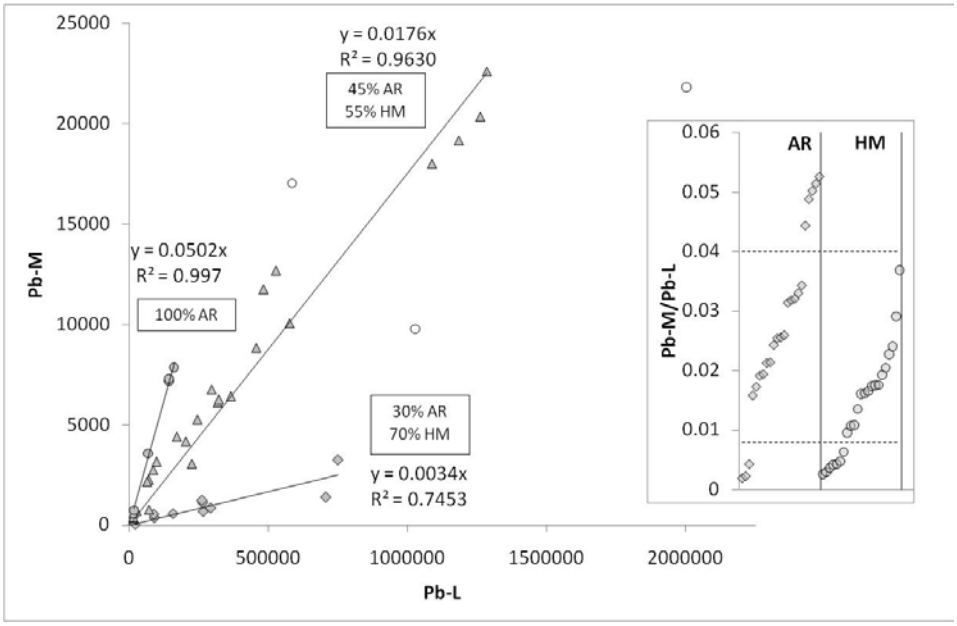


**Figura 4.32**– Áreas de Pb-M versus Pb-L em todos os 46 espectros. Esses grupos foram selecionados de acordo com o coeficiente angular (Pb-M/Pb-L): abaixo 0,008 (losango), entre 0,008 e 0,04 (triângulo), e acima de 0,04 (círculo cheio). Alguns espectros não considerados para o fitting são identificados com círculos não preenchidos. Inserção: proporção Pb-M/Pb-L de todos os espectros de ambos os quadros (eixo horizontal: sequência arbitrária dos espectros, ordenados pelo aumento da razão Pb-M/Pb-L).

Observa-se que o primeiro grupo é constituído essencialmente por espectros obtidos em HM (70%), enquanto que o terceiro grupo é constituído principalmente por espectros obtidos na AR (83%). Coerentemente, a proporção média de Pb-M/Pb-L HM é de 0,014, enquanto que para a AR é 0,030. Pode-se supor, portanto, que a utilização de pigmento branco de chumbo na camada interior foi mais intensa em HM, enquanto na AR ele foi utilizado principalmente na camada externa.

# 5 CONCLUSÕES

## 5.1 SOFTWARE ARA-LIHUEN

As rotinas de manuseio e organização de dados do programa Ara-Lihuen mostraram-se de grande valia, economizando tempo e garantindo homogeneidade para organização de banco de dados.

Quanto à parte quantitativa do programa, essa é bem acurada, mas ainda analisa somente materiais homogêneos, necessitando de padrões de calibração. Assim, a quantificação do Ara-Lihuen possui um caráter mais didático do que utilitário, por ser aberto e mais simples que o PyMCA.

## 5.2 SOFTWARE *PYMCA*

O software *PyMCA*, desde que seja rigorosamente configurado, consegue satisfatoriamente fazer análises quantitativas de qualidade de materiais homogêneos e análises semi-quantitativas de materiais heterogêneos.

## 5.3 BIODIESEL

Observou-se que EDXRF é uma técnica adequada para identificar e quantificar cobre e zinco no biodiesel, em teores superiores a cerca de 1,8 ppm. Tubos de W, apesar de fornecerem excitação mais forte na banda de absorção de Cu-K, podem apresentar problemas, se os picos W-L dispersos forem fortes e alcançarem o detector, porque eles se sobrepõem com picos Cu-K. Em nossos espectrômetros, isso não foi um problema com o arranjo que utiliza o tubo de W da Ital-Structures, que gerou picos W-L fracos nos espectros.

Com o detector *Ketek*®, os picos de Hf-L provavelmente originados a partir do colimador de Zr se sobrepõe com picos Cu-K. Um cuidadoso processo de ajuste, no entanto, permite que áreas de Cu-K possam ser bem determinadas, como concluído

a partir dos desvios-padrão e das boas correlações entre as áreas e os conteúdos de cobre.

Também pode-se concluir que os dois detectores podem ser usados para a finalidade de se discriminar Cu e Zn em biodiesel. Ainda mais, o detector da *Amptek*®, mais moderno, possui menores valores de FWHM e um menor desvio padrão nas medidas.

Observa-se, também, que a preparação de amostras de calibração deve ser feita com muito cuidado. Como um líquido polar é necessário para uma boa distribuição de cobre adicionado no biodiesel, é necessária uma emulsão homogênea, ou a eliminação do líquido polar do biodiesel antes dos ensaios, levando o cobre adicionado a ser homogeneamente disperso no biodiesel. Em nossos experimentos, a evaporação do metanol leva a resultados com menores desvios-padrão.

Por fim, os resultados das amostras de biodiesel com Cu desconhecido e Zn foram sensíveis às variáveis de ensaio e foram coerentes com os resultados de perda de peso.

## 5.4 FAIANÇAS PORTUGUESAS

Foi possível classificar em dois grupos a maioria das cerâmicas decorativas analisadas no Instituto Portucale, com base nos teores de Si, P, K, Fe, Ni, Cd e Sn no esmalte branco. Duas cerâmicas, ambas atribuídas à Fábrica Devesas, ficaram fora destes grupos e também distantes entre si.

Complementarmente, a Análise de Componentes Principais e o dendograma mostram a mesma segregação de grupos, com algumas diferenças. Portanto, é lícito pensar que em um conjunto amostral onde não se conhecem origens, começar pela análise prévia dos componentes principais e pelo dendograma é uma forma adequada de diferenciação, inclusive pela rapidez de sua aplicação. Porém, a análise com teores é também de fundamental importância para diferenciação, pois espectros muito diferentes podem estar num mesmo agrupamento, como foi o caso do Balaústre Devesas.

Confirmou-se a viabilidade da análise qualitativa por EDXRF para a caracterização de bens culturais com camadas superficiais heterogêneas contendo elementos fora da faixa de detecção da técnica.

## 5.5 ANÁLISE DE OBRAS DA PINACOTECA

Embora os picos de Zn e Pb correspondam a 78% da média áreas dos picos K ou L, vários outros elementos podem ser claramente identificados e ajustados nos diferentes espectros obtidos na Pinacoteca.

Na análise detalhada da Hora da Música e do Auto-Retrato, diferenças muito nítidas entre as regiões e entre os dois quadros foram observadas. Para o Zn, não há diferenças claras entre os dois quadros. Para o Pb, observou-se uma menor quantidade em AR do que no HM, especialmente nas regiões azuis e castanhas. Fe apresenta picos fortes e está presente em muitas regiões diferentes das pinturas. Portanto, não deve ser atribuído a um único pigmento, mas sim a compostos de Fe de cor preta, amarela, vermelha e marrom, assim como a compostos contendo outros metais, como Verde de Hookers e Azul da Prússia. Pigmentos com fortes picos de Hg foram encontrados apenas em HM. Em AR, as regiões mais vermelhas, os tons de pele, bem como as regiões de castanho e azul, apresentaram elevados picos de Cd e Ba, sugerindo o uso de pigmentos de Cd-Ba. Pigmentos de Cd sem Ba e de Ba sem Cd, no entanto, devem ter sido também utilizados em outras regiões. Em HM, pigmentos de Cu-As provavelmente foram utilizados. Em AR, picos de Cu e As são fracos.

Concluiu-se ainda que a distribuição de Pb entre a camada exterior e uma camada interior de preparação é muito diferente nas duas telas. Em HM, a razão Pb-M/Pb-L de área é menor, em muitas regiões, do que em AR, sugerindo que no início do século (HM), o autor utilizou mais branco de chumbo na camada de preparação do que nos anos trinta (AR).

## REFERÊNCIAS


ABURAYA, J ; ADDED, N ; TABACNIKS, M ; RIZZUTTO, M. A. ; BARBOSA, M. **X-ray production yield in standardized thick target PIXE**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beo am Interactions with Materials and Atoms (Print), São Paulo, v.249, n.1, p.792-795 (2006).

ALOUPI, E.; KARYDAS, A. G.; PARADELLIS, T. **Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus**. The optimum use of x-ray spectrometry on specific archaeological issues. X-Ray Spectrometry, Grécia, v.29, p.18–24 (2000)

ANTUNES JÚNIOR, O. R.; BIASI, G E. V ; MELQUIADES, F. L.; LOPES, F. ; APPOLONI, C. R. **Water and sediment analysis of touristic places in guarapuava, Pr using a portable EDXRF system**. In: 2009 International Nuclear Atlantic Conference, 2009, Rio de Janeiro. INAC 2009 DVD. Rio de Janeiro : ABEN, 2009. v. único.

AmpTek – Pacote de software ADMCA 2.0 para o detector PX-5. Laboratórios AmpTek Disponível em <www.amptek.com/mcasoft.html> (visualizado em set/11)

ANGEYO, K. H. ; GARI, S. ; MUSTAPHA, A. O. ; MANGALA, J. M. **Feasibility for direct rapid energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares**. Applied Radiation and Isotopes, v.70, p.2596-2601 (2012).

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 Seminário LatinoAmericano de Análises por Técnicas de Rayos X**, Huerta Grande, Argentina, 1998, p. 37-37 (1998).

APPOLONI, C. R. ; QUIÑONES, F. R. E. ; ARAGÃO, P.h. ; NASCIMENTO FILHO, V.f. Do ; SANTOS, A. O. dos ; SILVA, L.m. da ; BARBIERI, P.f. . **EDXRF study of tupiguarani archeological ceramics**. In: 6th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environment Heritage (ART'99), Roma, v.2, p.1329-1341 (1999).

APPOLONI, C. R.; QUIÑONES; F. R. E.; ARAGÃO, P.H. ; NASCIMENTO FILHO, V.f. Do ; SANTOS, A. O. dos ; SILVA, L.m. da ; BARBIERI, P.F EDXRF study of **Tupi-Guarani archaeological ceramics**. Radiation Physics and Chemistry 61 p.711–712 (2001)

APPOLONI, C. R.; BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S.; SOUZA, L. A. C. **Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, v. 580, p. 710-713, (2007).

APPOLONI, C. R. ; PARREIRA, P. S. ; RIZZO, M. . **Aplicação de um equipamento portátil de edxrf no acompanhamento dos trabalhos de restauro de pinturas murais na igreja da paróquia imaculada conceição (são paulo, sp)**. Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação, v. 01, p. 161-164 (2007).

APPOLONI, C.R.; LOPES, F.; RIZZUTTO, M.A.; NEIVA, A.C., IKEOKA, R.; CACIONE, A.; RIZZO, M. **PIXE and PXRF comparison analysis of a standard canvas painting. Book of Abstracts**. EUROPEAN CONFERENCE ON X-RAY SPECTROMETRY, 20-25 JUNE 2010, Figueira da Foz, Coimbra, PORTUGAL.

APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; MELQUIADES, F. L.; PARELLADA C. I. **In situ pigments study of rock art at jaguariaíva 1 archaelogical site (paraná, brazil) by portable energy dispersive x-ray fluorescence (edxrf)**. FUMDHAMentos, v. 09, p. 555-562, 2010.

AQUINO, I.P.; HERNANDEZ, R.P.B.; CHICOMA D.L.; PINTO, H.P.F.; AOKI, I.V.. **Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass**. Fuel 102 (2012) 795–807

ARAÚJO M. F.; ALVES L. C., CABRAL J. M. P. **Comparission of EDXRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B75, 1993; p.450-453. North-Holland

ASTM International. **Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**, ASTM D6445-99, 1999. <http://www.astm.org> (visualizado em set/12)

ASTM International. **Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy**, ASTM D6481-99, 1999 (reaprovada em 2004). <http://www.astm.org>.(visualizado em set/12)

ASTM International. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**, ASTM G1-03, 2003. <http://www.astm.org> (visualizado em set/12)

ASTM International. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**, ASTM D4294-03, 2003. <http://www.astm.org> (visualizado em set/12)

ASTM **International. Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry**, ASTM D3120-03a, 2003. <http://www.astm.org> (visualizado em set/12)

ASTM **International. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals**, ASTM G31-04, 2004. <http://www.astm.org> (visualizado em set/12)

BASTOS, R. O. ; Biasi, G. E. V.; PARREIRA, P. S. ; APPOLONI, C. R. . **Granulometry and Moisture Influence for In Situ Soil Analysis by Portable EDXRF**. AIP Conference Proceedings, v. 1351, p. 317-320 (2011)

BARKLA C.G.; SADLER C.A. **Homogeneous secondary Roentgen radiations**. Philos Mag 16, 550 (1908)

BEATTY R.T. **The direct production of characteristic Röntgen radiations by cathode particles**. Proc R Soc Lond A 87, 511 , 1912

BERNASCONI, G.; TAJANI, A.; KREGSAMER, P., 2000. **Manual for QXAS/AXIL. Versão 3.5**. IAEA, Vienna

BERTIN, E.P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079p.

BLACKMAN, W. C. **Basic hazardous waste management**. 2ed. Florida: CRC Press, 1996.

BLONSKI, M.S. **Estudo da composição elementar e estratigrafia das camadas de pigmentos em estátuas de madeira policromada usando um sistema portátil de EDXRF**. 2007, 106f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S.; APPOLONI, C. R. **Medidas por edxrf da composição química elementar de pigmentos em madeira policromada usando um sistema portátil de edxrf**. In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural, 2007, São Paulo. Anais do 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural. São Paulo : TecArt, 2007. v. CD-ROM. p. 233-238.

BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S. ; APPOLONI, C. R. ; RIZZO, M. . **Use of a portable edxrf system for pigment analysis of sculptures and mural paintings**. In: 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007 - VIII ENAN, 2007, Santos, SP. INAC 2007 DVD. Belo Horizonte, MG : DISCMIDIA, 2007. v. único. p. 1-6.

BONIZZONI, L.; GALLI, A; POLDI G.; MILAZZO M. **In situ non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers**. X-Ray Spectrometry, 2007, v.36, 55–61.

BRITO, S ; ARAUJO, R. ; ASFORA, V. K. ; LAVALLE, H. ; KHOURY, H. J. ; PIMENTEL, F. ; CALZA, C. ; ANJOS, M. J. ; LOPES, R. T. **Study of brazillian bricks based on x-ray fluorescence analysis**. In: XI Latin American Seminar of Analysis by x-ray techniques, 2008, Cabo Frio. ANAIS do SARX 2008 (2008).

BURGIO, L.; CLARK R.J.H. **Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation**. Spectrochimica Acta Part A 57, 2001, p.1491–1521.

CALZA C.; ANJOS M. J. DOS; BRANCAGLION JR, A.; SOUZA S. M. DE; LIMA, T. A. **Fluorescência de Raios X aplicada à arqueometria**. Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação, Edição Especial, n.1, março de 2006, AERPA Editora.

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.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; BUENO, M. I. L. M. S.; SOUZA S. M. DE; BRANCAGLION JR, A.; LIMA T. A. **XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy**. X-Ray Spectrometry, 2007, v. 36, 348–354

CALZA, C. ; PEDREIRA, ANDREA ; LOPES, R.T. **Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system**. X-Ray Spectrometry, v. 38, p. 327-332 (2009).

CALZA C.; PEDREIRA M. O.; PEDREIRA A., LOPES R.T. **Characterization of Brazilian artists´palette from the XIX century using EDXRF portable system**. Applied Radiation and Isotopes v.68, p.866-870 (2010)

CALZA, C.; OLIVEIRA, D. F.; ROCHA, H. S.; PEDREIRA, A.; LOPES, R.T. **Analysis of the painting "Gioventú"(Eliseu Visconti) using EDXRF and Computed Radiography**. Applied Radiation and Isotopes v.68, p.861-865 (2010)

CAMPOS, P. H. O. V., RIZZUTTO, M. A., NEIVA, A. C., BENDEZÚ, R. P. **Estudo de pátinas artificiais pelo método PIXE In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural** - LASMAC2007, 2007, São Paulo. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2007. p.221 – 227

CAMPOS, P. H. O. V.; RIZZUTTO M.; NEIVA A. C.; BENDEZÚ HERNÁNDEZ, R. P. **Characterization of Artificial Patinas on Copper and Bronze by External Pixe and EDXRF**. Apresentado no XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX 2008- Cabo Frio, RJ, nov. 16-20 (2008).

CAMPANELLA, L.; ALESSANDRI, O. C.; FERRETTI, M.; PLATTNER, S.H. **The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys**. Corrosion Science 51 (2009) 2183–2191.

CANEVA, C.; FERRETTI, M. **XRF Spectrometers for Non-Destructive Investigations in Art and Archaeology: the Cost of Portability**, Proceedings of the 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-231 oct. 2000, Roma, Itália (site consultado em abril de 2010: http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn680/idn680.htm)

CARTA CAPITAL. **As Fumaças da Mona Lisa**, 4 de agosto de 2010, pg. 47 (traduzido do The Economist)

CESAREO R.; GIGANTE G.E.; CANEGALLO P.; CASTELLANO A.; IWANCZYK J.S. . **Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry**. Nuclear Instruments & methods in physics research. A380, 1666. p.440-445 (1996)

CESAREO, R. **X-ray physics: interaction with matter, production, detection**. Rivista del Nuovo Cimento, v.23, n.7, 231p, 2000.

CESAREO, R; BRUNETTI, A.; CASTELLANO A; ROSALES, M. A. **Portable Equipment for X-ray Fluorescence Analysis**. In “X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances” K. Tsuji J. Injuk and R. Van Grieken (eds), Wiley, 2004.

Cerâmica Salvador. Disponível em: <http://www.ceramicaluizsalvador.com.br/> ( visualização em Nov 11)

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

CUNHA E SILVA, R. M. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microssonda (µ-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico** Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo (Orientador: Prof. Dr. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO), agosto de 2002

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. **Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry**, Anal. Chem. 40, 1080-1086, 1968.

DIANA, M.; GABRIELLI N; RIDOLFI S. **Sulfur determination on stone monuments with a transportable EDXRF system**. X-Ray Spectrometry, 2007, v. 36, 424–428
DUPUIS,_M**. Quantitative characterisation of pigment mixtures used in art by fibre-optics diffuse-reflectance spectroscopy**. Appl. Phys. A 83, 469–474 (2006)

ELAM W. T.; RAVEL B. D.; SIEBER J. R. **A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations**. Radiation Physics and Chemistry v.63, p.121–128, 2002

FARIA D L A; EDWARDS, H.G.M. ; DAVID, A. R. ; FARWELL, D. W. . **Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments**. Archaeometry (Oxford ), Inglaterra, v. 43, n. 4, p. 461-473, 2001.

GELLER DP, ADAMS TT, GOODRUM JW, PENDERGRASS J. **Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity**. Fuel Process Technol 2008;87:92–102.

GIGANTE G.E.; CESAREO R. **Non-destructive analysis of ancient metal alloys by in situ edxrf transportable equipment**. Radiat. Phys. Chem. V. 51, N. 4-6, p. 689-700, 1998. Great Britain.

GILFRICH J.V.; BIRKS L.S. **Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis**. Anal Chem 40, p.1077, 1968

GILFRICH J.V. **X-ray fluorescence analysis at the naval research laboratory**. X-Ray Spectrom 20, p.203–211, 2001

GLOCKER R, SCHREIBER H, **Quantitative R¨ontgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums**. Ann Phys 85, 1089–1102 (1928)

International Atomic Energy Agency. Disponível em <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>. (acesso em: Abril de 2010),

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/L03540.html> (acesso em dez/2011)

K. JANSSENS ;R. VAN GRIEKEN. **X-ray based methods of analysis**. In “Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials”, Elsevier, 2004.

JEKINS R.; MANNE R; ROBIN R. **Nomenclature system for x-ray spectroscopy**. Great Britain: IUPAC, 1991

JENKINS R. **X-ray fluorescence spectrometry**. New York : J. Wiley, c1988.

JENKINS R.; GOULD R.W.; GEDCKE D. **Quantitative x-ray spectrometry**. New York: M. Dekker, c1995.

KAJIYA, E. ; RIZZUTTO, M. A. ; PAGLIARO, V. ; FINAZZO, S. I. ; PASCHOLATI, P. R. **Images Analysis Coupled with PIXE Technique for Picture Characterization**. In: XVIII International Materials Research Congress (IMRC2009), 2009, Mexico. Livro de Resumos, 2009. v. 1. p. 44-44.

KAUL S.; SAXENA R. C.; KUMAR A.; NEGI M. S., BHATNAGAR A. K.; GOYAL H. B. **Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts.** Fuel Process Technol 2007;88:303–7.

KOLBE, M. **Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry**. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005) 505 – 510.

KRAMERS H. A. **On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum**. Philos Mag 46, p.836–871, 1923

LACHANCE, G. R. TRAILL, R. J. **Practical Solution to the Matrix Problem in X-Ray Analysis**. Canadian Journal of Spectroscopy, v11, n.2, p.43-48, 1966.

LACHANCE G. R.; CLAISSE F.; **Quantitative X-ray fluorescence analysis theory and application**. New York : Wiley, c1995.

LIMA, A R ; TABACNIKS, M. H. ; BARBOSA, M D L ; RIZZUTTO, M. A. ; ADDED, N . Rutherford Backscattering for the determination of Geometrical Dimensions of Nanostructures. In: IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006, Rio de Janeiro. Proceedings of the IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006. v. 1. p. 273-273.

LIMA, S.C. ; RIZZUTTO, M.A. ; ADDED, N. ; BARBOSA, M.D.L. ; TRINDADE, G.F. ; FLEMING, M.I.D.A. **Pre-Hispanic ceramics analyzed using PIXE and radiographic techniques**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (Print), p. 1-1, 2011.

MANTLER M.; SCHREINER M. **X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology**. X-Ray Spectrometry, 2000, v. 29, 3–17.

Museu Nacional do Azulejo. Disponível em: (http://mnazulejo.imc-ip.pt/) <visualização nov 11>

MOIOLI P; SECCARONI C. **Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer**. X-Ray Spectrometry, 2000, v. 29, 48–52.

MOSELEY H.G.J. **The high frequency spectra of the elements**. Philos Mag 26,1024–1034 (Part 1) , 1913

Moseley H. G. J. , **The high frequency spectra of the elements** Philos Mag 27, 703–714 (Part 2) 1914

NEELMEIJER, C. **Paintings— a challenge for XRF and PIXE analysis**. X-Ray Spectrometry, 2000, v. 29, 101–110.

NEIVA, A. C.; MELO, H. G. L.; BENDEZÚ, R. P; RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S.; LIMA, S. C. **Caracterização Espectroscópica das Ligas e dos Produtos de Corrosão de Peças Metálicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP** In: 2. Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais, 2005, Rio de Janeiro. Anais - 2o Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins, 2005.

NEIVA, A. C.; DRON, J. N., LIMA, S. C.. **Considering spurious peaks in the EDXRF analysis of metallic pre-Columbian pieces of the Museum of Ethnology and Archaeology of the University of Sao Paulo** In: Heritage, Weathering and Conservation International Conference, 2006, Madrid. Heritage, Weathering and Conservation International Conference. Leiden: Taylor & Francis, 2006. v.2. p.605 – 611. (2006a)

NEIVA, A. C.; DRON, J. N.; HERNÁNDEZ, R. P; MELO H. G. L.; LIMA S. C. **Cuidados com picos espúrios no uso de espectroscopia de fluorescência de raios x para a análise de peças metálicas pré-hispânicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP** In: III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais, 2006, Olinda. Recife: Agência de Estudos e Restauro do Patrimônio - AERPA, (2006b).

NEIVA, A. C.; DRON, J. N.; MELO, H. G. L.; LIMA, S. C**. EDXRF Analysis of Alloys and Corrosion Products of Metallic Pre-Hispanic Pieces of the Museum of Ethnology and Archaeology of the University of Sao Paulo** In: TMS 2006 - 135th Annual Meeting & Exhibition of The Minerals, Metals & Materials Society, 2006, San Antonio, Texas. TMS 2006, Collected Proceedings: Structure, Extraction, Processing and Properties. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006. p.189 – 198 (2006c)

NEIVA, A. C.; MELO,H. G. L. ; HERNÁNDEZ, R. P.; PINHEIRO, C. H. R., DRON, J. N. Relatório "**Avaliação de componentes metálicos do Teatro Municipal de São Paulo**", (2006d)

Neiva, A. C.; Dron, J. N.; Lopes, B. F.; Appoloni, C. R., Parreira, P. S.; Tschiptschin, A. P., Landgraf, F. J. G. **Development of EDXRF Quantitative Analysis Methodology for the Study of Ferrous Alloys of Historical Importance**. In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.168 – 177 (2007a).

NEIVA, A. C.; DRON, J. N.; LIMA, S. C. **EDXRF Analysis of Metallic Pre-Hispanic Pieces of The Museum of Ethnology and Archaeology of The University of Sao Paulo** In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.296 – 306 (2007b)

NEIVA, A. C.; MELO; H. G. L.; DIEGOLI L. R.; LOPES L. B.; BENDEZÚ HERNÁNDEZ , R. P. **XRD and in-situ EDXRF analysis of alloys and corrosion products of the bronze outdoor sculptures of the Monumento à Independência** in São Paulo. XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX 2008 - Cabo Frio, RJ, november 16-20, (2008a).

NEIVA, A. C.; DRON, J. N. **Caracterização de bens culturais por espectroscopia de fluorescência de raios X**. Revista CPC, v.6, p.188 - 197, 2008b.

NEIVA, A. C. ; RIZZUTTO, M. A. ; PINTO, H.P.F. ; KAJIYA, E. A. M. ; Silva, M. . **Analysis of ceramic pieces of the Instituto Portucale collection by energy-dispersive x-ray fluorescence spectroscopy**. In: 2012 International Symposium on radiation Physics, 2012, Rio de Janeiro. 2012 International Symposium on radiation Physics, 2012.

NIST **Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest**; Physical Measurement Laboratory. Última atualização 17 set 2009. Disponível em: <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm> (visualização set 11)
Nygård, K; Hämäläinen, S.; Manninen, P.; Jalas, J. P. **Quantitative thickness determination using x-ray fluorescence: application to multiple layers**. X-Ray Spectrometry, 2004, v. 33, 354–359.

OLIVEIRA, L.F.C. **Identificação por microscopia RAMAN de pigmentos da pintura a óleo "Retrato de Murilo Mendes" de Cândido Portinari** In Química Nova, v.21, n.2, 1998.

PASCHOLATI, P. R. ; RIZZUTTO, M. A. ; BARBOSA, M. D. L. ; ALBUQUERQUE, C. ; NEVES, G. . **External Beam PIXE Analysis of Painting**. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005. Rio de Janeiro, RJ, Brazil : Brazilian Association for Nuclear Energy - ABEN, 2005.

PASCHOLATI, P. R.; RIZZO, M. ; NEVES, G ; RIZZUTTO, M. A. ; TABACNIKS, M. H. ; BARBOSA, M D L . **Pigments Study of an Old Painting using the PIXE Technique**. In: IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006, Rio de Janeiro. Proceedings of the IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006. v. 1. p. 294-294

PASCHOLATI, P. R. ; RIZZUTTO, M. A. ; NEVES, G ; TABACNIKS, M. H. ; MOLEIRO, G. ; DIAS, F. A. ; MENDONCA, V. . **PIXE Technique Applied to Almeida Junior Materials**. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2007, Santos. Abstracts of International Nuclear Atlantic Conference, 2007. v. 1. p. 129-129
POTTS, P. J.; WEST, M. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis**. The Open University, Milton Keynes, UK. The Royal Society of Chemistry 2008, Cambridge, Inglaterra

PORTELA, A. M.;QUEIROZ, F. A **Fábrica das Devesas e o Patrimônio Industrial Cerâmico de Vila Nova de Gaia**.Separata de “Arqueologia Industrial”: Famalicão v.4, n.1-2, 47p, 2008

RIO, M. S. **A.Calculations using XRAYLIB 2.3**. Universidade de Sassari: itália, 2003

RIZZUTTO, M. A. ; TABACNIKS, M. H. ; ADDED, N ; LIGUORI NETO, R ; ACQUADRO, J. C. ; VILELA, M. M. ; OLIVEIRA, T. R. C. F. ; MARKARIAN, R. A. ; MORI, M. **. External pige-pixe measurements at the sao paulo 8ud tandem accelerator**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms, THE NETHERLANDS, v. B190, p. 186-189, 2002.

RIZZUTTO, M. A. ; Added, N. ; TABACNIKS, M. H. ; Espinoza-Quinones, F. R. ; Palacio, S. M. ; GALANTE, R. M. ; GALANTE, R. M. ; ROSSI, N. ; WELTER, R. A. ; MÓDENES, A. N. . **Trace element concentrations from São Francisco River - PR analyzed with PIXE technique**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Print), v. 269, n. 3, p. 727-731, 2006.

RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; BARBOSA, M. D. L.; CURADO, J. F.; PASCHOLATI, P. R.; LIMA, S C; MELLO, H. G. DE; NEIVA, A. C. **PIXE Externo para Análise de Objetos de Arte e Arqueologia** In: III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais, 2006, Olinda. III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais. Recife: Agência de Estudos e Restauro do Patrimônio - AERPA, 2006.

RIZZUTTO, M. A. ; TABACNIKS, M. H. ; ADDED, N ; BARBOSA, M D L ; CURADO, J F ; PASCHOLATI, P. R. ; NEVES, G ; LIMA, S. C. ; MELO, H G ; NEIVA, A. C. . **Pixe externo para análises de objetos de arte e arqueologia**. Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação, v. 1, p. 309-312, 2007.

SANTOS, H. C. ; RIZZUTTO, M. A. ; ADDED, N ; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. A **PIXE Study of Trace Elements in Sediments of Toledo River, Parana, Brazil**. AIP Conference Proceedings, v. 1139, p. 147-150, 2009.

SECCARONI C.; MOIOLI P.. **Fluorescenza X. Prontuario per l´analisi XRF portatile applicata a superfici policrome**. Nardini Editore. Firenze, Itália, 2002.
SHERMAN, J. **The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures.** Spectrochimica Acta, 7, 283, (1955)

SIEGBAHN, M. **The Spectroscopy of X-rays**, Oxford University Press, London, 1925

SOLÉ, V. A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, P.; SUSINI, J. **A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra**, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 63-68.

STUART, B. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. England: Wiley, 2007.

TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; BARBOSA, M. D. L.; CURADO, J. F., PASCHOLATI, P. R.; LIMA, S C; MELLO, H. G. L.; NEIVA, A. C. **PIXE Externo para Análise de Objetos de Arte e Arqueologia**. III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais. Recife: Agência de Estudos e Restauro do Patrimônio - AERPA, 2006.

TARASANTCHI, R. S. OSCAR PEREIRA DA SILVA. SÃO PAULO: EMPRESA DAS ARTES, 2006.

TERTIAN R.;CLAISSE F. **Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis**. Philadelphia : Heyden, c1982.

TIRELLO, R. A; NEIVA, A. C.; DRON, J. N.; LOPES, B. F.. **Characterization by EDXRF of white pigments of 19th Century Coffee Cycle wall paintings in Vale do Paraíba**, São Paulo, Brazil In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.211 – 220.

TSUJI K.; NAKANO, K. **Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr–Mo excitation**. X-Ray Spectrom. 2007; 36: 145–149

VIGUERIE, L.; SOLE, V.; WALTER, P.**Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings**. Anal. Bioanal. Chem. 2009, 395, 2015.

VIGUERIE, L.;WALTER,;P.; LAVAL, E;, MOTTIN, B.; V. ARMANDO SOL. **Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Angew**. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1 – 5

VON HEVESY G, **Chemical Analysis by X-Rays and Its Applications**, McGraw-Hill,New York (1932)