UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

Análise Sub-ppm de Flúor em Água pela Técnica PIGE

Fernando Homem de Mello Medeiros

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: *Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto*

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IF-USP)
Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito (IF-USP)
Prof. Dr. Otaviano Augusto Marcondes Helene (IF-USP)
Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni (CCE-UEL)
Prof. Dr. Jaime Aparecido Cury (FOP-UNICAMP)

SÃO PAULO
2008

Conteúdo

1 Motivação e Objetivos **1**

1.1 Métodos Analíticos 1

1.2 Fluoretação da água 3

1.3 Objetivo 5

2 Fundamentos Teóricos **6**

2.1 Análise por feixe de íons 6

2.2 A técnica PIGE 9

2.2.1 Princípio Analítico 9

2.2.2 Formalismo 11

2.2.3 Análise de flúor 17

2.3 Limites de Detecção 23

2.3.1 Conceitos gerais 23

2.3.2 Limites de detecção da técnica PIGE 27

2.3.3 Limites de detecção da técnica PIGE para flúor 31

3 Metodologia **33**

3.1 Necessidade de pré-concentração das amostras 33

3.2 Tentativas mal-sucedidas de pré-concentração 39

3.2.1 Pré-concentração em sólidos - evaporação 40

3.2.2 Pré-concentração em sólidos - equilíbrio de adsorção 43

3.3 Tentativa bem-sucedida de pré-concentração 51

3.4 Procedimento experimental 54

3.4.1 Preparação de amostras 54

3.4.2 Análise PIGE 57

4 Resultados e Discussão **59**

4.1 Resultados PIGE 59

4.2 Intercomparação 65

4.3 Avaliação do método proposto 68

5 Conclusão e Perspectivas **71**

Bibliografia **73**

Agradecimentos

Foram muitas as pessoas que contribuíram, de maneiras diversas, para que esse trabalho tenha sido concluído. Embora já tenha agradecido pessoalmente a cada uma delas, deixo aqui registrado novamente o meu sincero

Muito Obrigado!

Observações semânticas

O termo *ppm*, usado diversas vezes ao longo do trabalho, denomina uma fração em massa de um elemento em um material (μg/g, por exemplo). Para soluções aquosas diluídas, 1 ppm equivale a 1 mg/L.

Os termos *flúor* e *fluoreto* são usados no texto para denominar átomos de flúor em um material. No contexto de soluções aquosas, onde estes átomos encontram-se usualmente na forma do íon F^-, foi dada preferência ao termo fluoreto.

O termo *rendimento* é normalmente usado na área de análise por feixe de íons para caracterizar uma determinada quantidade de partículas emitidas por um material irradiado. No capítulo 2, o rendimento gama é definido como o número *total* de raios gama produzidos na irradiação de uma amostra. Nos capítulos 3 e 4, o mesmo termo é usado para designar o número de raios gama *detectados* na irradiação, normalizado pela carga de feixe usada na irradiação. A mudança de significado está indicada no texto e o contexto em que o termo é empregado deve evitar qualquer confusão.

Observações ortográficas

Esta tese foi escrita e defendida no ano de 2008, mas a versão final foi entregue em janeiro de 2009. Na passagem de um ano para o outro entrou em vigor um novo acordo ortográfico da língua portuguesa. Algumas palavras usadas no texto tiveram sua grafia alterada, entre elas "pré-concentrar", a qual passou a ser aglutinada (preconcentrar). Entretanto, como o texto vai datado de 2008, decidiu-se por manter a forma antiga. Sobre o termo "sub-ppm", usado no título da tese, não foi encontrada uma referência confiável que indicasse a grafia correta, de forma que usou-se a forma consagrada na literatura especializada.

RESUMO

Neste trabalho é desenvolvido um novo método para a análise de flúor em água, na região de concentrações de décimos de ppm, baseado na técnica PIGE (Particle-Induced Gamma-ray Emission). Mostra-se que a determinação de concentrações dessa ordem de grandeza pela técnica PIGE exige o uso de um método de pré-concentração. Algumas tentativas de pré-concentração do flúor por meio de sua adsorção em sólidos em pó (carvão ativado, sílica e óxido de zircônio, entre outros) são descritas. A não-uniformidade da distribuição de flúor observada nestes materiais, após a adsorção, constituiu um problema crítico para a análise PIGE, que inviabilizou a extração de informações quantitativas a respeito das concentrações. Assim, o método utilizado para pré-concentrar o flúor nas amostras de água foi a redução de volume por evaporação. As amostras pré-concentradas foram irradiadas por um feixe de prótons de 4 MeV, em ar. Para testar a validade da metodologia de análise desenvolvida, cinco amostras de água fluoretada da cidade de São Paulo foram coletadas para a realização de um exame intercomparativo com outros cinco laboratórios. A análise nestes laboratórios foi realizada por meio das técnicas do eletrodo íon-seletivo e de cromatografia iônica. Os resultados da intercomparação demonstram claramente que a metodologia proposta neste trabalho é adequada para a análise de água fluoretada. Não foram observados indícios de erros sistemáticos e a precisão final nos valores de concentração foi de 5 a 10%. Algumas perspectivas de tornar a análise mais precisa são apontadas e discutidas.

ABSTRACT

This work presents a new method for the analysis of fluorine in water, at the tenth of ppm concentration level, based on the PIGE (Particle-Induced Gamma-ray Emission) technique. It is shown that determination of concentrations of this order of magnitude by PIGE requires the use of a preconcentration method. Some attempts of preconcentration of fluorine by adsorption in powdered solids (activated carbon, silica and zirconium oxide, among others) are described. The non-uniformity of the fluorine distribution in these materials, after adsorption, was a critical problem for the PIGE analysis, hinding the extraction of quantitative information about fluorine concentrations. Thus, volume reduction by evaporation was used to preconcentrate fluorine in water. The preconcentrated samples were irradiated by a 4 MeV proton beam, in air. In order to test the validity of the analytical method developed in this work, five samples of fluoridated water of the city of São Paulo were collected for an intercomparative exam with five other laboratories. Analysis in these laboratories was performed by the ion-selective electrode and ion cromatography techniques. The intercomparison results show with confidence that the methodology proposed in this work is adequate for the analysis of fluoridated water. No significant systematic errors were observed and the precision was at the 5-10% level. Possibilities for the improvement of precision are pointed and discussed.

Capítulo 1

Motivação e Objetivos

Este trabalho desenvolve uma nova metodologia de análise de flúor em água. Neste capítulo são apresentados o contexto científico em que ele se situa e os seus objetivos.

1.1 Métodos Analíticos

A natureza da matéria e suas transformações é uma questão que desperta o interesse da humanidade há bastante tempo. A teoria atômica, formulada por Dalton no início do século 19 e consolidada na década de 1920 pelo modelo quântico do átomo, foi uma grande conquista da ciência na busca de sua compreensão. O físico Richard Feynman inicia suas famosas *Lectures on Physics* com as seguintes palavras a esse respeito:

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generation of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms - little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.[1]

São, de fato, inúmeras as áreas do conhecimento que se fundamentam na compreensão da natureza atômica da matéria. Fenômenos como a liberação de energia na queima de um combustível, a ação de um fármaco sobre um organismo ou a condução de eletricidade em um material só podem ser corretamente descritos e entendidos em

[1] The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley, 1963.

termos de fenômenos atômicos. De forma geral, qualquer propriedade da matéria decorre, em última análise, da sua composição e estrutura atômico-molecular. É natural, portanto, que o estudo dessas propriedades exija frequentemente a capacidade de identificar e quantificar na matéria os seus átomos ou moléculas constituintes. As técnicas físicas e químicas utilizadas para isso são denominadas *métodos analíticos*.

Seria difícil dimensionar a enorme importância dos métodos analíticos para o desenvolvimento da ciência e tecnologia. Os exemplos a seguir ilustram como eles podem contribuir para o avanço de uma grande diversidade de áreas do conhecimento.

- O princípio de determinação da idade da Terra envolve a quantificação de elementos radioativos presentes em rochas;

- Grande parte da tecnologia de semicondutores, responsável pela revolução da microeletrônica no século 20, está baseada em um fino controle de elementos dopantes adicionados a esses materiais;

- A *bomba de sódio e potássio*, importante mecanismo de controle bioquímico das células, foi identificada com base na análise da concentração destes elementos nos meios intra e extra-celular[2];

- A presença de determinados elementos em peças arqueológicas pode revelar importantes informações de interesse histórico-antropológico[3].

Há ainda uma série de outros exemplos de aplicação em problemas de interesse mais direto para a sociedade em geral, como a monitoração de poluentes no meio ambiente, o controle toxicológico de água e alimentos e a análise de material biológico para fins diagnósticos.

Embora a importância dos métodos analíticos se dê predominantemente em função de sua *aplicação* em problemas específicos, a elaboração de novos métodos ou o aperfeiçoamento de métodos já existentes constituem, por si sós, uma ativa área de pesquisa. O desenvolvimento das *ciências analíticas* não apenas viabiliza o surgimento de novas aplicações como também promove o aumento da qualidade das análises (tornando-as mais precisas ou reduzindo os limites de detecção[4], por exemplo). Além disso, a existência de diversos métodos independentes (isto é, que se fundamentem em princípios físicos ou químicos diferentes) para um determinado tipo de análise tem um papel fundamental do ponto de vista metrológico, conforme descrito a seguir.

[2] A identificação da bomba valeu a JC Skou o prêmio Nobel de Medicina de 1997.

[3] Um exemplo pode ser visto em [Ezzo et al., 1997].

[4] Sobre o conceito de limites de detecção, ver seção 2.3.

Como garantir que um resultado analítico seja correto (considerando, evidentemente, sua incerteza)? Esta é a questão fundamental a ser respondida pela metrologia. Tal garantia existe, pelo menos em princípio, quando o método pelo qual o resultado foi obtido é considerado *validado*. Validação é um processo de avaliação que tem como objetivo demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito [Brito et al., 2003]. Um dos ítens mais importantes dessa avaliação, relacionado à questão formulada no início do parágrafo, é o teste de *exatidão*, que procura identificar nos resultados de um método a presença de *erros sistemáticos*[5]. Segundo Barros, *"Exatidão pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático é sabidamente não significativo. Outra forma de investigação é comparar a média dos resultados obtidos com a média obtida do programa interlaboratorial (...)"* [Barros, 2002]. Brito e colaboradores citam a mesma estratégia para a verificação da exatidão de um método analítico [Brito et al., 2003].

Os *materiais de referência certificados* mencionados, usados frequentemente como padrões de calibração para métodos analíticos, adquirem esse *status* somente após serem analisados por pelo menos dois métodos independentes [NIST, 1993]. Do mesmo modo, os programas interlaboratoriais que visam estabelecer um valor analítico de referência devem ser feitos preferencialmente por métodos independentes. A independência é um elemento fundamental para assegurar que eventuais erros sistemáticos vinculados a um método específico não tenham efeito sistemático sobre a média de um conjunto de valores.

Assim, torna-se claro que a confiabilidade de um resultado analítico, quer seja na certificação de materiais de referência, na validação de métodos ou no controle de qualidade de análises de rotina, depende fundamentalmente da existência de métodos independentes. Em outras palavras, a concordância obtida (dentro de critérios estatísticos definidos) quando diversos resultados independentes são confrontados é a demonstração mais contundente de que tais resultados são corretos. Portanto, o desenvolvimento de novos métodos de análise, objetivo deste trabalho, tem grande interesse para a metrologia.

1.2 Fluoretação da água

Um exemplo que ilustra particularmente bem a importância dos métodos analíticos, e que em boa medida serviu como motivação deste trabalho, é o da fluoretação da água

[5]Para uma conceituação de erros sistemáticos, ver [Helene and Vanin, 1991].

de abastecimento público.

A cárie dentária, doença caracterizada pela destruição localizada do tecido dentário por ação bacteriana, configurou-se, marcadamente do início do século 19 até meados do século 20, como um grave problema de saúde pública em quase todo o mundo [Narvai, 2000a]. Atualmente a doença ainda atinge níveis altos em diversos países, particularmente no Brasil. Entretanto, está em curso desde a segunda metade do século passado uma clara tendência mundial de queda na incidência de cáries na população. Um dos principais fatores responsáveis por esse declínio foi a descoberta do poder preventivo do flúor[6].

Por volta de 1930, o norte-americano Frederick McKay identificou pela primeira vez, através de estudos populacionais, que níveis elevados de exposição ao flúor, via consumo de água, estavam fortemente correlacionados com uma menor prevalência de cáries[7]. Por outro lado, os mesmos baixos índices de cáries acompanhavam altos índices do que na época foi chamado de *dentes manchados*, hoje reconhecidos como um efeito da *fluorose dentária*, uma doença que provoca defeitos de mineralização do esmalte dentário [Cangussu et al., 2002]. Já naquela época percebeu-se o grande potencial da fluoretação das águas de abastecimento como medida de saúde pública para a prevenção de cáries, contudo ponderava-se sobre qual deveria ser a quantidade de flúor adicionada à água para que o poder preventivo se manifestasse sem que o efeito colateral da fluorose se tornasse significativo. Segundo [Narvai, 2000a], *"A partir desses achados, o rumo das investigações foi o de estabelecer uma concentração tal de flúor nas águas que fosse capaz de produzir o máximo benefício de prevenção de cáries e o mínimo tolerável de fluorose dentária nas populações expostas"*. Este valor ótimo foi estimado na época, com base em estudos populacionais, em 1 mg/L, ou 1 ppm.

Em 1945 foram feitos nos Estados Unidos e Canadá os primeiros estudos-piloto com programas oficiais de fluoretação de águas de abastecimento público. Diversos outros países, inclusive o Brasil, adotaram a medida na mesma época. Atualmente, mais de 60 anos após o início dos primeiros programas, não parece haver dúvidas de que a fluoretação foi responsável por uma significativa redução nos índices de cárie na população [SES, 2000]. A ação é considerada uma das dez maiores da Saúde Pública no século 20 e recomendada pela Organização Mundial da Saúde, principalmente por alcançar setores da sociedade com acesso restrito a outras fontes de proteção [Narvai, 2000a].

[6] O mecanismo deste poder preventivo é atualmente bem conhecido pela bioquímica. Ver, por exemplo, [Cury, 2002].

[7] A história dessa descoberta é bastante interessante, pois ilustra com clareza alguns dos caminhos pelos quais o conhecimento científico é construído. Alguns detalhes podem ser encontrados em [Narvai, 2000a].

O efeito preventivo da fluoretação da água para a população depende fundamentalmente de sua manutenção ininterrupta [Narvai, 2000b]. Ao mesmo tempo, o excesso de flúor na água deve ser evitado por causa do risco da fluorose dentária. Portanto, é importante que os teores de flúor na água de abastecimento sejam monitorados regularmente [Ramires et al., 2006]. Na cidade de São Paulo, a SABESP (empresa responsável pela captação, tratamento e distribuição da água) adiciona 0,7 ppm[8] de flúor na forma de ácido fluorsilícico, e controla diariamente, a cada hora, a concentração na água que sai das Estações de Tratamento [SABESP, 2008], [Narvai, 2000b]. Admitem-se variações de ± 0,1 ppm nesse valor [SS293, 1996]. Paralelamente a esse controle *oficial* ou *operacional*, é feito desde 1990 um acompanhamento mensal dos teores de flúor na água que chega ao consumidor final em vários pontos da cidade. Este programa, denominado *heterocontrole*, é coordenado pela Secretaria Municipal de Saúde e tem um papel importante no controle de qualidade da fluoretação [Narvai, 2000b]. Uma das atividades previstas no programa é um controle *interexaminador* de algumas das amostras coletadas, que desempenha papel semelhante ao programa interlaboratorial discutido anteriormente.

1.3 Objetivo

Dentro do contexto apresentado nas seções anteriores, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma nova metodologia de quantificação de flúor em água, para uso na região de concentrações encontradas na água de abastecimento (∼0,7 ppm). Embora já existam métodos bem estabelecidos para este tipo de análise, como o eletrodo íon-seletivo ou a cromatografia de íons [Tylenda et al., 2003], a motivação principal encontra-se no caráter independente do método. Com isso, espera-se contribuir particularmente para programas interlaboratoriais de análise de água fluoretada, e ainda para a validação de outros métodos deste tipo de análise.

[8] A Organização Mundial da Saúde recomenda um valor em torno de 1 ppm [WHO, 2008]. O valor mais apropriado para uma determinada população, no entanto, é definido pelo seu nível de consumo de água. Em regiões mais quentes, onde as pessoas bebem mais água, a fluoretação é feita com um valor ligeiramente menor.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Este capítulo descreve alguns aspectos teóricos relacionados à técnica PIGE e sua aplicação à análise de flúor. É discutida ainda a questão dos limites de detecção da técnica.

2.1 Análise por feixe de íons

PIGE (Particle-Induced Gamma-ray Emission) é uma das diversas técnicas que constituem o campo da *análise por feixe de íons*. Em uma análise típica por meio destas técnicas, faz-se incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de íons energéticos[1], produzido em um acelerador de partículas. A passagem dos íons pela amostra provoca alguns fenômenos físicos que, conforme será descrito adiante, podem ser usados para fins analíticos.

Historicamente, a análise por feixe de íons surgiu como um subproduto do desenvolvimento da física nuclear. O tipo de experiência descrito no parágrafo anterior é exatamente o mesmo usado desde o início do século 20 para sondar as propriedades dos núcleos atômicos. Atualmente, as técnicas de feixe de íons são consideradas referência para diversos tipos de análise e caracterização de materiais[2], particularmente aqueles relacionados ao estudo de filmes finos e superfície de sólidos.

Quando um íon incide sobre um material, ele interage com elétrons e núcleos dos seus átomos constituintes predominantemente por meio da força eletrostática. Se a interação é suficientemente forte para que haja variação significativa de momento de pelo menos uma das partículas envolvidas, ela é denominada uma *colisão*. Considerando

[1] Os íons mais utilizados para análise de materiais são prótons (H^+) e partículas alfa (He^{+2}), com energias que variam de centenas de keV a alguns MeV.

[2] O termo *caracterização de materiais* é normalmente usado para descrever não apenas a composição atômica de um material, mas também sua estrutura cristalina.

que em um átomo o núcleo ocupa um volume cerca de 10^{15} vezes menor do que os elétrons, a probabilidade do íon passar suficientemente perto de um núcleo para que possa colidir com ele é bastante pequena comparada à probabilidade de ele colidir com um elétron. Portanto, em termos quantitativos, as colisões eletrônicas constituem a principal interação de um íon com um material. Entretanto, embora relativamente raras, as colisões nucleares têm grande interesse para diversas técnicas analíticas, entre elas a técnica PIGE.

Em uma colisão íon-elétron, a grande diferença de massa das duas partículas faz com que a perda de energia e o ângulo de deflexão do íon sejam bastante pequenos. Nas colisões íon-núcleo isso não acontece, mas como estes eventos são relativamente raros, uma trajetória típica de um íon em um material consiste em um percurso aproximadamente retilíneo (pequenos ângulos de deflexão), no qual ele sofre um *freamento* aproximadamente contínuo pelas colisões com elétrons até parar. Os *alcances* típicos dos íons usados na análise de materiais são da ordem de dezenas a centenas de μm, sendo essa, portanto, a região de fato analisada de uma amostra. As trajetórias de prótons de 3 MeV incidindo sobre água, simuladas no programa TRIM[3] podem ser visualizadas na figura 2.1.

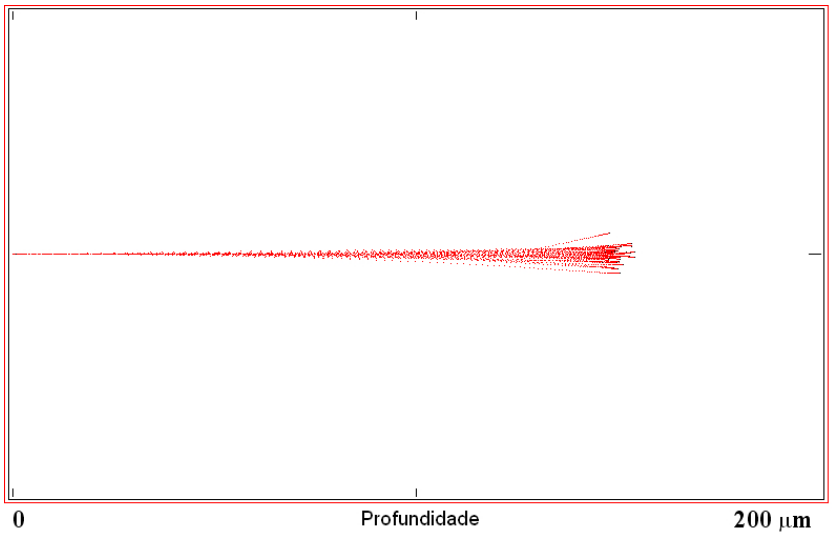

Figura 2.1: Trajetória de prótons de 3 MeV penetrando em água.

Conforme mencionado no início da seção, a passagem de um íon por um material dá origem a fenômenos que podem ser usados como meio de identificação dos átomos que o constituem. A cada um desses fenômenos está associada uma técnica analítica. As colisões eletrônicas, por exemplo, promovem *ionizações* nos átomos do material analisado. A vacância no orbital do elétron arrancado é rapidamente preenchida por

[3]Programa gratuito para simulação da passagem de íons pela matéria, disponível em www.srim.org.

um elétron de um orbital de energia maior. Essa *transição eletrônica* é acompanhada, com probabilidade bem definida, pela emissão de um fóton de energia igual à diferença de energia entre os orbitais envolvidos. Se a ionização se dá em uma camada profunda (K ou L) do átomo, o fóton tem energia na região de raios-X. Essa energia, que depende da estrutura dos orbitais atômicos, é única para cada elemento químico, e, portanto, pode ser usada para identificá-lo. A detecção deste raio-X constitui o princípio analítico da técnica PIXE (Particle-Induced X-ray Emission). Trata-se, assim, de uma técnica de análise *elementar*, isto é, que identifica e quantifica espécies atômicas. Ela permite a análise de quase todos os elementos da tabela periódica, exceto os de baixo número atômico ($Z < 11$)[4], com limites de detecção típicos variando entre 0.5 e 50 ppm, dependendo do elemento [Ishii and Morita, 1988].

Outros fenômenos de interesse para a análise por feixe de íons envolvem colisões nucleares. Um deles é o que levou Ernest Rutherford a propor, por volta de 1910, a hipótese do núcleo atômico. O *espalhamento Rutherford* é o princípio de uma das técnicas mais usadas na análise por feixe de íons, denominada RBS (Rutherford Backscattering). O espalhamento consiste na mudança de direção de um íon após colidir elasticamente por meio da força eletrostática com um núcleo da amostra. A energia cinética do íon após a colisão está relacionada com a massa e a carga do núcleo espalhador, com o ângulo de espalhamento e com a energia inicial do íon antes da colisão. Detectando-se este íon espalhado em um dado ângulo, pode-se, a partir da determinação de sua energia, identificar qual núcleo originou o espalhamento e qual a sua *profundidade* na amostra. Esta técnica é uma das de maior precisão e acurácia existentes para a caracterização de superfícies. Ela é considerada uma técnica primária, pois não depende de padrões de referência. Isso se deve ao fato do fenômeno de espalhamento poder ser calculado teoricamente a partir de primeiros princípios, de forma exata.

Uma terceira categoria de fenômenos da interação de íons com a matéria são as *reações nucleares*. Uma colisão nuclear é considerada uma reação quando os núcleos interagentes são modificados pela colisão (o que não acontece no espalhamento elástico). Uma reação é representada das seguintes formas:

$$a + A \rightarrow B + b$$

ou

$$A(a, b)B$$

[4]Esta limitação surge da dificuldade de detectar os raios-X dos elementos leves, em função de suas energias relativamente baixas. O limite exato depende do arranjo experimental, sendo Z=13 um valor típico.

Ambas as expressões representam um íon (ou *projétil*) a incidindo sobre um núcleo-alvo A, produzindo um núcleo B e uma partícula b (a partícula b pode ser também um núcleo, em geral mais leve). Na análise de materiais, a detecção de um dos produtos da reação, normalmente b, possibilita identificar a presença do núcleo A na amostra. Este tipo de medida é denominado NRA (Nuclear Reaction Analysis), sendo a técnica PIGE um caso particular no qual a partícula detectada é um raio gama. As técnicas de NRA identificam espécies *nucleares*, possibilitanto, portanto, a análise de diferentes isótopos de um mesmo elemento químico. Além disso, assim como a técnica RBS, elas podem fornecer não apenas as concentrações de elementos, mas também, nos casos em que a reação nuclear é *ressonante*, sua distribuição em profundidade na amostra (ver próxima seção).

2.2 A técnica PIGE

A técnica PIGE é usada frequentemente para a análise de alguns dos elementos leves não detectáveis pela técnica PIXE. Por essa razão, estas técnicas são consideradas complementares, sendo comum o uso simultâneo de ambas na análise de uma amostra [Anttila et al., 1981]. A seguir serão apresentados o princípio analítico da técnica e o formalismo que permite a quantificação de um elemento a partir dos dados experimentais obtidos na irradiação de uma amostra.

2.2.1 Princípio Analítico

Considere-se a reação nuclear $A(a,b)B$. Se o núcleo B emerge da reação em um estado excitado, a desexcitação para o estado fundamental ocorre por meio da emissão de um ou mais raios gama, de energia igual à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição. Neste caso, a notação $A(a,b)B$ é escrita como $A(a,\gamma)B$ ou, se além do raio gama for emitida outra partícula, $A(a,b\gamma)B$. Como cada núcleo tem uma estrutura única de estados, os raios gama podem ser usados como meio de identificação de B e, consequentemente, de A, o núcleo de interesse para a análise. A detecção destes raios gama, identificados através de suas energias, constitui o princípio analítico da técnica PIGE.

Há, na verdade, algumas situações em que a detecção de um determinado raio gama, emitido na irradiação de uma amostra, não permite a determinação unívoca do núcleo A. A principal delas ocorre quando um mesmo núcleo B é produzido a partir de diferentes reações com núcleos presentes na amostra. Neste caso, embora o raio gama identifique B, a correspondência $B - A$ não é unívoca. Um exemplo deste

fenômeno, denominado *interferência* de reações, acontece quando estão presentes em uma amostra os elementos silício e alumínio. Se essa amostra é irradiada com prótons, tanto a reação (p, γ) com o ^{27}Al quanto a reação $(p, p'\gamma)$ com o ^{28}Si[5], presentes na amostra, podem levar à produção do mesmo núcleo, o ^{28}Si em um estado excitado. Um dos raios gama de desexcitação emitidos por esse núcleo tem energia de 1779 keV. A detecção deste raio gama não permitiria, por si só, determinar se a amostra contém silício, alumínio ou ambos. Entretanto, é comum serem emitidos raios gama em outras reações com os mesmos elementos, cuja detecção simultânea permite separar a contribuição de cada uma das reações interferentes. No exemplo citado, se o raio gama viesse da reação (p, γ) com o ^{27}Al, necessariamente seriam observados raios gama de 844 e 1014 keV, produzidos em reações $(p, p'\gamma)$ com o mesmo isótopo. Como existe uma proporção bem conhecida entre todas as emissões provenientes de reações com um determinado isótopo[6], seria possível, a partir das intensidades das emissões de 844 e 1014 keV observadas, determinar a fração dos raios gama de 1779 keV vindos da reação com o alumínio. A fração restante seria então atribuída à reação com o silício[7].

Embora exista uma grande diversidade de reações que dão origem à emissão de raios gama, as análises PIGE são feitas predominantemente por meio de reações induzidas por prótons, as do tipo (p, γ), $(p, p'\gamma)$ e $(p, \alpha\gamma)$. A razão disso é que, na região de energias típica da análise por feixe de íons, prótons têm uma maior probabilidade de induzir reações nucleares do que íons de maior número atômico, em função da menor força de repulsão coulombiana exercida pelo núcleo alvo. Embora relativamente raros na literatura, há trabalhos de análise PIGE com outros tipos de projéteis. Ene e colaboradores reportam que o uso de dêuterons pode proporcionar maior sensibilidade para determinados isótopos [Ene et al., 2006]. Sastri e colaboradores discutem as vantagens e desvantagens do uso de uma fonte alfa-emissora para a análise de elementos leves [Sastri and Schelhaas, 1982].

Um arranjo experimental típico de uma medida PIGE consiste em um acelerador de partículas para produzir o feixe de prótons, uma câmara onde a amostra a ser analisada é posicionada e um detector de raios gama ligado a um sistema de aquisição de dados. Todas as etapas de produção, aceleração e focalização do feixe são feitas em vácuo. O diâmetro do feixe pode variar de alguns mícrons a alguns milímetros, dependendo da região da amostra que se deseje analisar. A irradiação da amostra pode ser feita tanto em vácuo quanto em ambiente atmosférico. Esta segunda alternativa

[5] A letra p usada nesta notação denomina um próton, e p' um próton espalhado inelasticamente.

[6] Essa proporção é função da energia do feixe de prótons.

[7] Para mais detalhes sobre a técnica PIGE e a interferência de reações, ver [Demortier and Hoffelt-Fontaine, 1976].

permite que sejam analisadas amostras que não podem ser colocadas em uma câmara de vácuo, seja por limitações de tamanho, por sensibilidade ao aquecimento produzido pelo feixe ou porque são voláteis. Para este tipo de medida, denominada medida em *feixe externo*, é necessária uma *janela de saída* do feixe, separando o ambiente de vácuo, dentro do acelerador, da região em pressão atmosférica[8].

O resultado primário de uma medida é o *espectro* de raios gama, um histograma em que cada contagem representa um raio gama detectado[9]. A posição no histograma (número do canal) ocupada por uma contagem é proporcional à energia transferida pelo raio gama ao detector, que pode ser igual à própria energia do raio gama ou uma fração dela, dependendo do tipo de interação que deu origem à detecção. As contagens relativas aos eventos em que há transferência *total* de energia (interação do raio gama por efeito fotoelétrico) concentram-se em uma posição bem definida do histograma, formando um pico no espectro (denominado *fotopico*). O número total de contagens neste pico (ou sua *área*) é o sinal analítico da medida. As contagens relativas aos eventos em que há transferência *parcial* de energia (interação do raio gama por efeito Compton) distribuem-se *continuamente* em canais de energia menor ou igual à chamada *borda Compton*, definida como a máxima energia transferida por um fóton que interage por efeito Compton. Conforme será discutido na próxima seção, estas contagens Compton desempenham um papel importante para os limites de detecção da técnica. A figura 2.2 mostra o espectro gama obtido na irradiação de uma folha de mica[10] de aproximadamente 10 μm de espessura com um feixe de prótons de 3 MeV. Os picos estão identificados por sua energia em keV e pela reação que lhes dá origem (pode-se observar o efeito de interferência entre ^{28}Si e ^{27}Al mencionado anteriormente). Os picos de 511 e 1460 keV, indicados no espectro, têm origem no fenômeno de aniquilação elétron-pósitron e na radiação ambiental [Gilmore and Hemingway, 1995].

2.2.2 Formalismo

O fenômeno da passagem de um íon por um material é usualmente modelado de acordo com o esquema da figura 2.3. O material é considerado como uma justaposição de camadas homogêneas de espessura Δx_i. A distribuição de átomos em cada camada é considerada uniforme, embora possa variar de uma camada para outra, ao longo da direção x (profundidade).

[8]Para mais detalhes sobre medidas PIGE em feixe externo, ver [Raisanen, 1984].

[9]Para mais detalhes sobre os princípios da espectroscopia gama, ver [Gilmore and Hemingway, 1995].

[10]Mica é um mineral laminado composto principalmente por oxigênio, alumínio e silício.

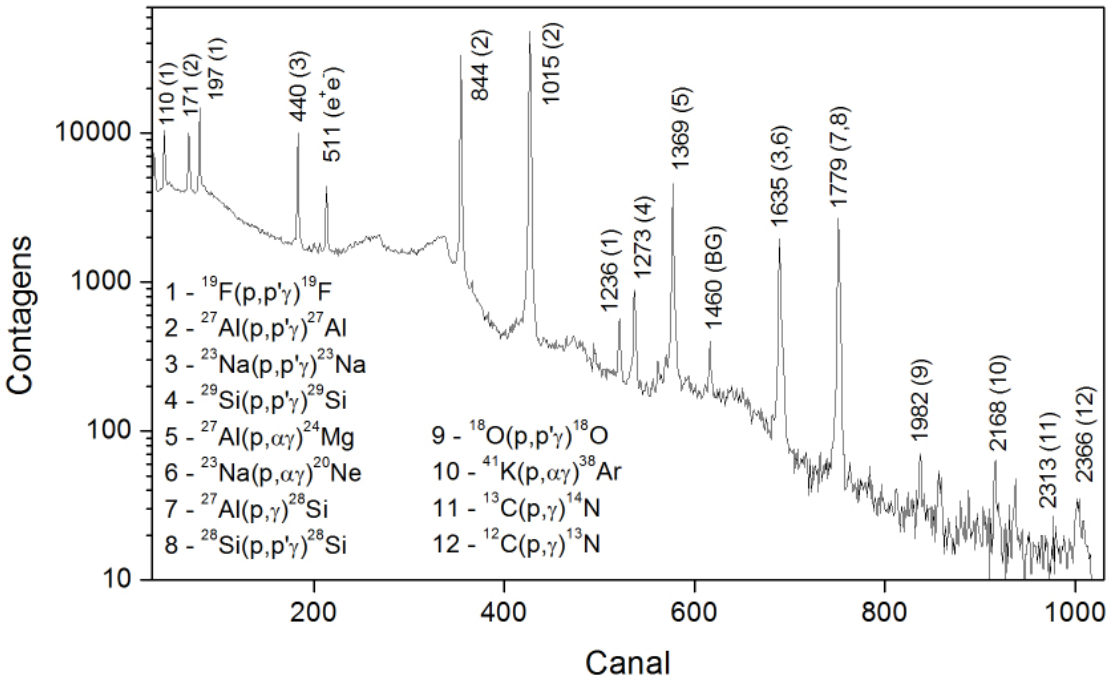

Figura 2.2: Espectro gama obtido na irradiação de uma folha de mica.

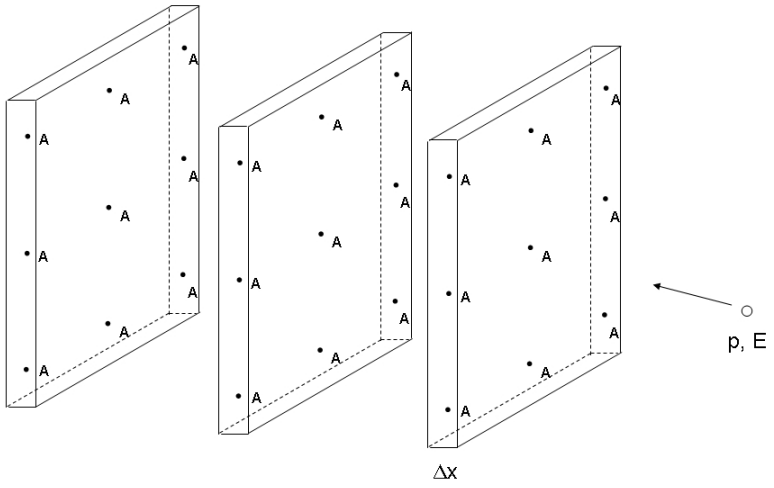

Figura 2.3: Esquema para modelar a passagem de um íon por um material.

Considere-se uma reação nuclear $A(p, b\gamma)B$ usada em uma análise PIGE, onde b representa uma partícula qualquer do canal de saída da reação. Considere-se ainda um feixe de prótons de energia cinética E incidindo sobre **uma** camada do material, de espessura Δx suficientemente pequena para que a probabilidade de ocorrência da reação nuclear seja constante ao longo da camada. Esta probabilidade é caracterizada

pela grandeza *seção de choque* da reação, σ, definida como

$$\sigma(E) \equiv \frac{n_\gamma}{N_p \Gamma_A} \tag{2.1}$$

onde n_γ é o número de raios gama emitidos (ou seja, o número de vezes que a reação ocorre) quando N_p prótons incidem sobre a camada. Γ_A é o número de núcleos A, de interesse para a análise, por unidade de área na camada, que depende da espessura Δx.

A seção de choque da reação é uma grandeza fundamental para a análise PIGE. Reações com altos valores de seção de choque produzem mais raios gama e normalmente proporcionam análises mais precisas e com menor limite de detecção. Há na literatura uma grande quantidade de medidas de seção de choque em função da energia do próton, para diversas reações de interesse para a análise PIGE (a relação de dependência entre σ e E é denominada *função de excitação* da reação). Um dos locais onde estes dados podem ser acessados é a biblioteca IBANDL [IBANDL, 2008].

Isolando n_γ na expressão 2.1, obtém-se o número de raios gama emitidos por **uma** camada na passagem do feixe:

$$n_\gamma(E) = \sigma(E) N_p \Gamma_A \tag{2.2}$$

Este número é função da energia E. Como o próton perde energia ao longo de sua trajetória no material, ele incide sobre cada camada com uma energia cada vez menor. Essa perda de energia é caracterizada pela grandeza *poder de freamento*, ou *stopping power* (S), que depende da energia do próton e da composição química do material em que ele penetra. Ele é definido como o módulo da perda de energia por unidade de distância percorrida:

$$S(E) \equiv |\frac{dE}{dx}| \tag{2.3}$$

Na análise de materiais, a medida natural de distância (ou espessura) é dada em termos de átomos por unidade de área, Γ. A proporcionalidade entre dx e $d\Gamma$ é imediata:

$$dx = \frac{d\Gamma}{N} \tag{2.4}$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume do material. Assim, a grandeza mais usual para caracterizar a perda de energia é a *seção de choque de freamento*, ε:

$$\varepsilon(E) \equiv \frac{dE}{d\Gamma} = \frac{S}{N} \tag{2.5}$$

Valores de $\varepsilon(E)$ podem ser obtidos experimentalmente ou calculados por modelos teóricos. Este é um tema atual de pesquisa sobre o qual existe uma extensa literatura. Um dos modelos de cálculo mais utilizado é uma parametrização semi-empírica proposta por J. Ziegler [Ziegler et al., 1985].

O número *total* de raios gama produzidos na passagem do feixe pela amostra, denominado *rendimento gama*, Y, é obtido somando a expressão 2.2 para todas as camadas i atravessadas pelo feixe.

$$Y = \sum n_{\gamma i} = \sum \sigma(E_i) N_p \Gamma_{Ai} \tag{2.6}$$

onde E_i é a energia do próton ao incidir sobre a camada i. Tomando o limite em que a espessura das camadas tende a zero, Γ_A se transforma em $d\Gamma_A$ e a soma se transforma em uma integral.

$$Y = \int N_p \sigma(E) d\Gamma_A \tag{2.7}$$

Se, na amostra, a fração isotópica do núcleo A é f_i[11] e a fração atômica (isto é, a concentração) do elemento químico a que ele se refere é f_{at}, então

$$d\Gamma_A = f_i f_{at} d\Gamma \tag{2.8}$$

Usando $d\Gamma$ da expressão 2.5,

$$d\Gamma_A = f_i f_{at} \frac{dE}{\varepsilon(E)} \tag{2.9}$$

Substituindo esta última expressão em 2.7, chega-se à importante expressão para o cálculo do rendimento gama (normalizado pelo número de prótons) esperado na irradiação de uma amostra:

$$\frac{Y}{N_p} = \int_{E_s}^{E_p} f_i f_{at} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon(E)} dE \tag{2.10}$$

onde E_p e E_s são as energias do feixe de prótons na entrada e na saída da amostra. Na maior parte das aplicações da técnica PIGE, a espessura da amostra é suficiente para frear completamente o feixe. Nessas condições, $E_s = 0$ e a amostra é denominada *espessa*, ou um *alvo grosso*.

Há duas observações importantes sobre a expressão 2.10. A primeira é que a concentração f_{at} pode variar ao longo da profundidade da amostra, e, portanto, depender

[11] A proporção dos diversos isótopos de um elemento é um número muito bem conhecido e com boa aproximação constante para amostras naturais (ver [Lederer, 1978]).

de E. Isso é relevante quando se deseja calcular o rendimento gama esperado para uma amostra que possui uma distribuição não uniforme (em profundidade) do elemento de interesse para a análise. A segunda observação diz respeito à análise de amostras espessas e *homogêneas*, isto é, com distribuição uniforme dos átomos. Nessas condições, o rendimento é uma função estritamente crescente da energia inicial do feixe, E_p. Como será discutido na próxima seção, esta propriedade é determinante para os limites de detecção da técnica.

Em uma experiência, nem todos os Y raios gama produzidos pelo feixe na amostra são efetivamente detectados. A *eficiência de detecção* depende de fatores geométricos (tamanho do detector e seu ângulo e distância em relação à amostra) e intrínsecos ao sistema de detecção, estes últimos relacionados à probabilidade de um raio gama que atinge o detector ser de fato detectado. Existe ainda um outro fator de perda de eficiência relacionado à *atenuação* dos raios gama na própria amostra, que acontece entre o ponto de ocorrência da reação nuclear e o detector. Entretanto, as energias dos raios gama emitidos nas reações típicas da análise PIGE são suficientemente altas para que este efeito seja desprezível[12]. Define-se então a *eficiência absoluta de detecção* como a razão entre o número de raios gama detectados A_γ (denominado desta maneira porque é dado normalmente pela *área* de um pico no espectro gama) e o número de raios gama emitidos pela amostra:

$$\epsilon_\gamma = \frac{A_\gamma}{Y} \tag{2.11}$$

A eficiência absoluta de detecção é função, além da geometria de medida e das características do detector, da energia do raio gama. Ela pode ser determinada experimentalmente através da medida de fontes radioativas de atividade bem determinada (denominadas fontes calibradas), feita na mesma condição geométrica da medida PIGE [Gilmore and Hemingway, 1995], [Mateus et al., 2004].

Se a amostra a ser analisada é *homogênea*, a fração atômica f_{at} do elemento de interesse é constante na integral 2.10. Nesse caso, substituindo nessa expressão o valor de Y de 2.11, chega-se, para uma amostra espessa, a:

$$f_{at} = \frac{A_\gamma}{N_p \epsilon_\gamma f_i \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon(E)} dE} \tag{2.12}$$

Esta é a expressão de maior interesse analítico da técnica PIGE, pois permite determinar, a partir do espectro gama, a concentração de um elemento em uma amostra

[12] É interessante notar que esta é uma vantagem da técnica PIGE sobre a técnica PIXE. A atenuação de raios-X pela amostra normalmente não é desprezível, e a correção deste efeito pode ser relativamente problemática.

irradiada. O número de prótons incidentes pode ser obtido da medida da *carga do feixe* por um integrador de corrente em contato elétrico com a amostra (se a carga medida pelo integrador na irradiação é Q, então $N_p = \frac{Q}{e}$, onde e é a carga do próton). Assim, todas as grandezas do lado direito da igualdade podem ser determinadas experimentalmente, calculadas ou encontradas na literatura. A quantificação pode ser feita, em princípio, sem o uso de um padrão comparativo. Há, contudo, uma limitação importante. Os valores de $\varepsilon(E)$ dependem da composição química da amostra, que é em princípio desconhecida. Isso limita a análise aos casos em que a *matriz* da amostra, isto é, o conjunto dos elementos majoritários, seja suficientemente bem conhecida para que os elementos desconhecidos não modifiquem significativamente ε. No caso da análise de elementos-traço em água, por exemplo, este problema é desprezível, uma vez que a diferença de ε entre uma amostra comum de água e uma amostra hipotética composta unicamente de H_2O é insignificante.

A acurácia das quantificações sem utilização de padrões depende em grande medida dos valores de $\sigma(E)$ na expressão 2.12. Na última década alguns grupos de pesquisa têm se dedicado a medir acuradamente as funções de excitação de diversas reações de interesse para a análise PIGE, possibilitando a obtenção de resultados bastante satisfatórios [Jesus et al., 2000], [Caciolli et al., 2006], [Mateus et al., 2004].

Embora o uso de um padrão não seja absolutamente necessário para uma quantificação pela técnica PIGE, ele a torna bastante simplificada. Partindo-se da expressão 2.12 aplicada às medidas de uma amostra desconhecida e de um padrão, a seguinte relação entre as concentrações pode ser escrita:

$$\frac{(f_{at})_{am}}{(f_{at})_{pad}} = \frac{(\frac{A_\gamma}{N_p})_{am}}{(\frac{A_\gamma}{N_p})_{pad}} K \tag{2.13}$$

onde

$$K = \frac{\int_0^{E_p} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon_{am}(E)} dE}{\int_0^{E_p} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon_{pad}(E)} dE} \tag{2.14}$$

é um fator que depende apenas das seções de choque de freamento da amostra e do padrão. Se $\sigma(E)$ e $\varepsilon(E)$ forem conhecidos, este fator pode ser diretamente calculado. Caso contrário, ele pode ser aproximado por [Deconninck, 1978]:

$$K \approx \frac{\varepsilon_{pad}(E_{1/2})}{\varepsilon_{am}(E_{1/2})} \tag{2.15}$$

onde $E_{1/2}$ é a energia do feixe de prótons em que o rendimento gama cai pela metade em relação àquele obtido com E_p (esta energia deve ser determinada experimentalmente).

O erro cometido por esta aproximação é relatado na literatura como inferior a 1% [Savidou et al., 1999].

O uso da expressão 2.13 apresenta duas vantagens importantes em relação à análise sem padrões. A primeira é que ele evita a necessidade de se conhecer a eficiência absoluta de detecção, que costuma ser uma importante fonte de incerteza. A segunda é que o número de prótons também não precisa ser conhecido em valor absoluto. A normalização de A_γ pode ser feita por qualquer grandeza proporcional a N_p, uma vez que há um cancelamento do fator de proporcionalidade na expressão 2.13. Esta é uma vantagem bastante importante, porque a medida direta da carga do feixe, particularmente em irradiações com feixe externo, costuma ser problemática [Mando, 1994]. Usualmente, a grandeza proporcional a N_p é algum tipo de radiação produzida pelo feixe *que tenha o mesmo rendimento por unidade de carga na medida de qualquer amostra*. Por exemplo, em medidas de feixe externo pode-se metalizar a janela de saída com uma fina camada de ouro evaporado. Os raios-X k_α e k_β emitidos pelo ouro na passagem do feixe pela janela podem ser medidos pelo próprio detector de raios gama. A área destes picos no espectro podem então ser usadas como fator de normalização, proporcional a N_p (este método foi usado neste trabalho).

Uma última consideração, extremamente importante, a respeito da análise quantitativa pela técnica PIGE é que tanto a expressão 2.12 quanto a 2.13 se baseiam na hipótese de homogeneidade das amostras. O uso destas expressões para irradiações de amostras heterogêneas pode levar a erros significativos. Isso será discutido a seguir.

2.2.3 Análise de flúor

Reação Nuclear

O flúor possui um único isótopo estável, o ^{19}F. Para a análise PIGE com feixe de prótons, há duas reações que produzem emissões gama: a $^{19}F(p,p'\gamma)^{19}F$ e a $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$. Na primeira reação, os raios gama mais intensos têm energia de 110 e 197 keV, relativas ao decaimento do primeiro e segundo estados excitados do ^{19}F para o estado fundamental. Na segunda reação, os raios gama têm energia de 6129, 6917 e 7114 keV, relativas ao decaimento dos estados excitados do ^{16}O. Quando uma amostra contendo flúor é irradiada com prótons, todos estes raios gama (e ainda outros, porém de menor intensidade) são emitidos. O pico escolhido como sinal analítico da medida é normalmente aquele cuja área pode ser calculada com menor incerteza. Na seção 2.3.3 será mostrado que esta incerteza depende fortemente da energia do feixe, da composição da amostra e das características do detector de raios gama, de forma que

a escolha de um determinado pico para a análise também depende destas variáveis. Via de regra, para energias de feixe de até aproximadamente 2 MeV, o pico de 6129 keV da reação $(p, \alpha\gamma)$ costuma ser mais utilizado. Para energias mais altas, o uso do pico de 197 keV da reação $(p, p'\gamma)$ passa a ser mais vantajoso [Savidou et al., 1999]. Neste trabalho, todas as análises foram feitas tomando o pico de 197 keV como sinal analítico.

A função de excitação da reação $^{19}F(p, p'\gamma)^{19}F$, considerando a emissão gama de 197 keV, está apresentada na figura 2.4. A curva é formada por dados de três trabalhos: [Jesus et al., 2000], [Boni et al., 1988] e [Caciolli et al., 2006], acessados em [IBANDL, 2008]. Cada um mediu a seção de choque em diferentes intervalos de energia do feixe de prótons (800-2700, 2200-3800 e 3000-5400 keV, respectivamente). A figura 2.5 mostra os resultados dos três trabalhos no intervalo de 2000 a 4000 keV, indicando claramente que os valores de Boni e colaboradores estão sistematicamente mais altos que os demais. Por esse motivo, eles foram normalizados de tal forma que a integral da curva, nos intervalos em que há medidas comuns, fosse a mesma dos outros autores. Os dados normalizados também aparecem na figura. Assim, para compor a figura 2.4 os dados de Jesus e colaboradores e Caciolli e colaboradores foram mantidos sem quaisquer alteração. No intervalo de 2700 a 3000 keV, foram usados os valores de Boni e colaboradores normalizados.

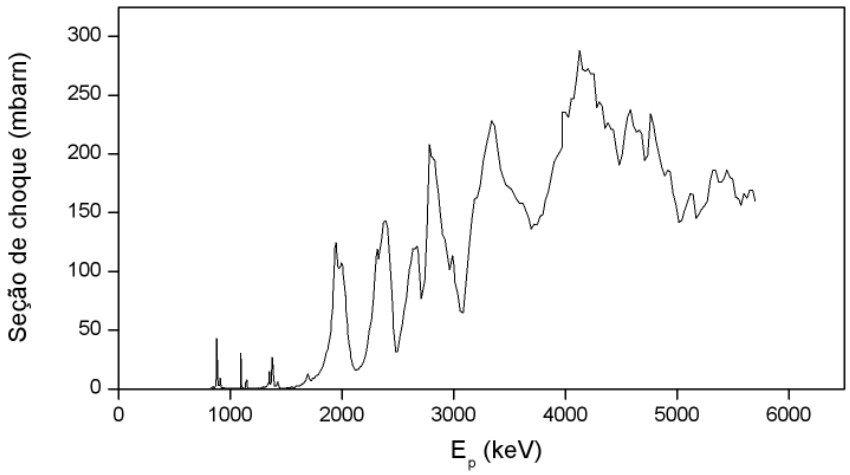

Figura 2.4: Função de excitação da reação $^{19}F(p, p'\gamma)^{19}F$ para E_γ=197 keV.

A figura 2.4 mostra que a seção de choque apresenta grandes variações em função da energia do próton, particularmente na região de energias abaixo de 3 MeV. Os picos na função de excitação têm origem no fenômeno de *ressonância* da reação nuclear, que ocorre quando a energia do sistema $p +^{19} F$, no referencial do centro de massa,

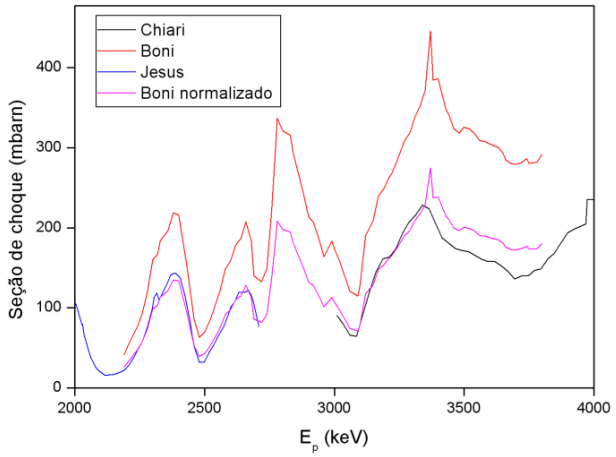

Figura 2.5: Normalização da seção de choque no intervalo 2700-3000 keV.

coincide com a energia de um estado excitado do núcleo composto ^{20}Ne [Kaplan, 1963], [Williams, 1992]. Como será visto a seguir, ressonâncias na seção de choque têm importantes consequências analíticas.

Sensibilidade a inomogeneidades

Do ponto de vista analítico, a existência de ressonâncias na função de excitação faz com que a *sensibilidade* do feixe, dada por $\frac{n_\gamma}{N_p \Gamma_A}$, varie significativamente ao longo da profundidade da amostra. Regiões da amostra situadas em profundidades onde o feixe tem energia no intervalo de uma ressonância produzem mais raios gama (por unidade de concentração do núcleo alvo) do que aquelas situadas "fora" das ressonâncias. A figura 2.6 ilustra essa idéia, apresentando o rendimento gama "diferencial" da emissão de 197 keV em função da profundidade de penetração do feixe, para prótons de 2,7 MeV incidindo sobre SiO_2 com 1 ppm de flúor[13]. Este cálculo foi feito através da expressão 2.10, substituindo a integral por uma soma. Os intervalos ΔE desta soma foram determinados pelos pontos experimentais da função de excitação. O rendimento integrado, dado pelo número de raios gama emitidos desde a superfície da amostra, também está apresentado.

Embora os dados do gráfico tenham sido calculados para uma amostra de SiO_2, a forma das curvas para outras matrizes é bastante semelhante, uma vez que a forma da função $\varepsilon(E)$ depende fracamente do elemento químico. Pode-se observar que, para um feixe de 2,7 MeV, mais de 95% dos raios gama de 197 keV produzidos em uma

[13] A escolha da matriz de SiO_2 foi feita porque este foi um dos materiais analisados neste trabalho (ver capítulo 3).

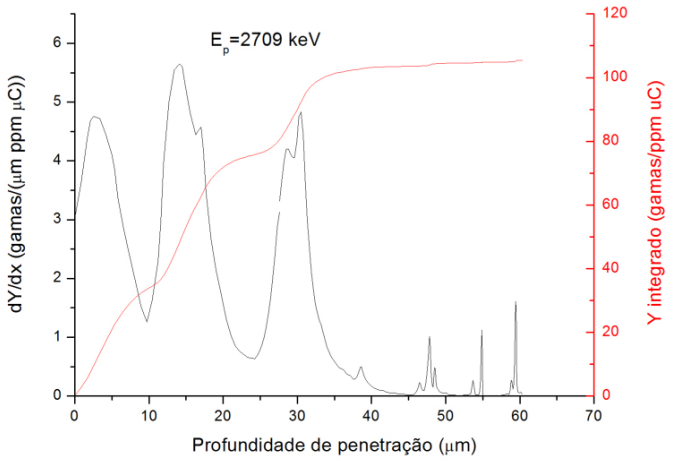

Figura 2.6: Rendimentos gama diferencial e integrado em função da profundidade.

irradiação são emitidos nos primeiros $35\mu m$ da amostra, embora o alcance dos prótons seja de $70\mu m$. Além disso, mesmo nessa região em que o feixe é mais sensível, a excitação dos núcleos de flúor não é uniforme: uma camada de $1\mu m$ situada a uma profundidade de $25\mu m$ emite cerca de dez vezes menos raios gamas do que uma camada idêntica situada a $15\mu m$. Esta não-uniformidade da produção de raios gama pode levar a erros significativos na análise de amostras com variações de concentração ao longo da profundidade. Como mencionado na seção anterior, a quantificação de um elemento pela técnica PIGE é baseada na hipótese de homogeneidade das amostras. Para amostras heterogêneas, o próprio conceito de "concentração na amostra" deixa de ter um significado preciso. As concentrações calculadas pelas expressões 2.12 ou 2.13 poderiam até ser interpretadas como valores *médios* da concentração, mas isso seria válido apenas se o rendimento diferencial fosse aproximadamente constante ao longo da trajetória do feixe. A figura 2.6 mostra que isso certamente não é válido, em função das ressonâncias da reação.

Um exemplo talvez torne a argumentação mais clara. Considerem-se duas amostras de SiO_2 de $48\mu m$ formadas pela justaposição de oito camadas de $6\mu m$, sendo cada camada homogênea, com concentração de 0 ou 1 ppm. Na primeira amostra, as oito camadas estão dispostas na sequência 0-1-0-1-0-1-0-1 ppm, e na segunda 1-0-1-0-1-0-1-0 ppm (a figura 2.7 ilustra a situação). Ambas as amostras têm, assim, a mesma concentração média de 0,5 ppm. No entanto, os rendimentos para cada uma, calculados pela expressão 2.10, são bastante diferentes: 84 e 33 raios gama por μC, respectivamente. Se a expressão 2.12 fosse aplicada ao rendimento das duas amostras, seriam obtidas concentrações de 0,72 e 0,28 ppm.

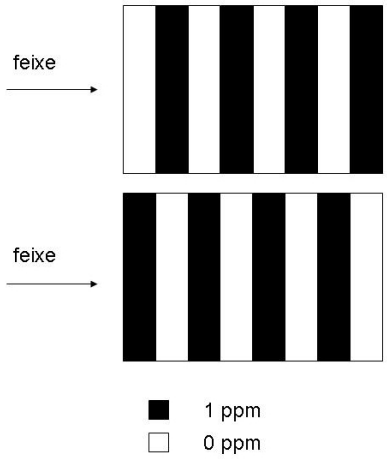

Figura 2.7: Influência da inomogeneidade das amostras no rendimento gama.

Assim, torna-se evidente que, para amostras heterogêneas, o rendimento gama pode não ter qualquer relação com a concentração média. A sensibilidade a inomogeneidades, mesmo aquelas existentes em uma escala de poucos mícrons, é, de fato, uma limitação importante da técnica PIGE para a análise de flúor.

Em resumo, a existência de ressonâncias na função de excitação faz com que o número de raios gama produzidos pelo feixe dependa fortemente da profundidade em que o isótopo sob investigação se encontra na amostra. Quanto menor a largura em energia da ressonância, menor a espessura da amostra em que ocorrem as emissões gama. Esta característica pode ser usada justamente para determinar o *perfil em profundidade* do isótopo em uma amostra. O princípio básico desse tipo de análise, usada nas técnicas de NRA em geral, é que a ressonância funcione como uma *sonda* do isótopo na amostra. Através de irradiações sucessivas variando-se a energia de feixe, desloca-se continuamente a posição da ressonância dentro da amostra. Dessa forma, pode-se sondar cada profundidade e determinar a distribuição do isótopo[14]. Este tipo de medida permite o estudo de amostras não homogêneas, a um custo experimental de serem necessárias diversas irradiações para uma mesma amostra. Uma aplicação interessante da análise ressonante é a determinação da distribuição de flúor ao longo do esmalte em dentes humanos pela reação $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ [Lindh and Tveit, 1980]. Esta reação apresenta ressonâncias mais estreitas em energia do que a reação $(p,p'\gamma)$, possibilitando uma melhor resolução espacial na determinação do perfil em profundidade [Coote, 1992].

[14]Para detalhes sobre a medida de perfis em profundidade, ver [Lindh and Tveit, 1980] e [Demortier and Hoffelt-Fontaine, 1976].

Rendimento Gama x Energia do Feixe

Uma informação muito importante que pode ser obtida da expressão 2.10 é a evolução do rendimento gama de amostras espessas e homogêneas em função da energia do feixe de prótons. A figura 2.8 mostra essa evolução, considerando a emissão de 197 keV, para uma amostra de água contendo 1 ppm de flúor. Novamente, pelos mesmos motivos mencionados anteriormente, a forma da curva para outras matrizes é muito semelhante. A análise do gráfico deixa claro que a energia do feixe é determinante para o rendimento gama. Variando-a de 2 para 3 MeV, por exemplo, obtém-se um aumento de mais de uma ordem de grandeza no rendimento. Como será visto na próxima seção, isso tem consequências diretas para o limite de detecção da técnica PIGE na análise de flúor.

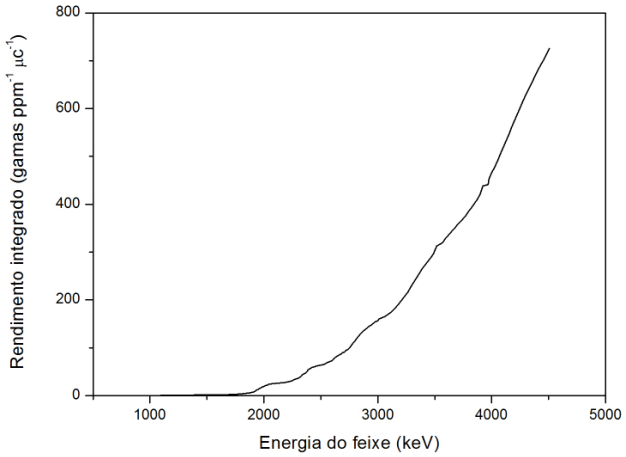

Figura 2.8: Rendimento gama em função da energia do feixe de prótons.

Interferência

Um aspecto importante da análise de flúor pela reação $^{19}F(p,p'\gamma)^{19}F$ é a possibilidade de interferência com a reação $^{18}O(p,\gamma)^{19}F$ em amostras ricas em oxigênio. Este problema foi estudado por Grambole e colaboradores justamente em amostras de água, objeto de estudo deste trabalho [Grambole et al., 2000]. O autor mostra que, para um feixe de prótons de 3,4 MeV incidindo sobre uma amostra de água comum (em que a fração isotópica de ^{18}O é de 0.2%), o rendimento gama de 197 keV produzido pelo ^{18}O é equivalente ao de 6 ppm de flúor. Embora este resultado valha, a rigor, apenas para a energia de feixe de 3,4 MeV, ele já antecipa um problema fundamental para a análise de flúor em água pela técnica PIGE: se a concentração de interesse de flúor for

da ordem de 0,6 ppm (o valor esperado na água de abastecimento), o sinal analítico deste elemento estará sobreposto a um *sinal de fundo* no mínimo dez vezes maior. Este problema de interferência, que tem influência direta no limite de detecção, voltará a ser discutido neste trabalho.

2.3 Limites de Detecção

A questão dos limites de detecção, já mencionada em diversas passagens anteriores, tem importância fundamental para caracterizar as possibilidades de um método analítico. Neste trabalho, em particular, ela foi determinante para o estabelecimento da metodologia de medida.

2.3.1 Conceitos gerais

Um método analítico ideal deveria ser capaz de identificar, inequivocamente, a presença de qualquer quantidade da espécie de interesse (*analito*) em uma amostra, por mais diminuta que ela fosse. Entretanto, a experiência mostra que existem *quantidades mínimas* abaixo das quais um determinado método não é capaz de determinar com segurança se uma amostra contém ou não um analito. Esses valores mínimos constituem a idéia dos limites de detecção do método. A apresentação a seguir está inteiramente fundamentada na abordagem proposta por L.A. Currie para o problema [Currie, 1968].

Um conceito fundamental para a definição de limites de detecção é o de uma *amostra branca*, ou simplesmente um *branco*. O branco é definido como uma amostra cuja única diferença em relação à amostra de interesse é a ausência do analito sob investigação. Esta definição é importante porque, como será visto adiante, o limite de detecção pode depender fortemente da composição da amostra.

A grandeza física primária medida por um método é denominada o *sinal bruto* da análise[15]. É uma característica de diversos métodos que a análise de um branco frequentemente resulta em um sinal bruto diferente de zero. Além disso, a medida do sinal bruto de qualquer amostra, seja ou não um branco, normalmente apresenta variações aleatórias quando submetida a repetições. Essas variações, frequentemente incontroláveis pelo experimentador, são denominadas *flutuação estatística* da medida. Assim, para formalizar os conceitos, supõe-se que o sinal bruto medido (tanto do

[15]Na técnica PIGE, como mencionado, o sinal bruto é um número de contagens em um intervalo de canais de um histograma. No eletrodo íon-seletivo, bastante usado na análise de flúor, ele é uma diferença de potencial elétrico.

branco quanto de amostras em geral) é governado por uma *distribuição de probabilidade*, caracterizada pelos parâmetros μ (média-limite, ou valor verdadeiro) e σ^2 (variância).

A situação típica encontrada na análise de uma amostra desconhecida é a que se segue. Mede-se o sinal bruto, T, da amostra desconhecida. Deste valor é subtraído o sinal bruto da medida do branco, B, feita **separadamente**. Estima-se então um *sinal líquido*, S, produzido apenas pelo analito:

$$S = T - B \tag{2.16}$$

É importante ressaltar que os valores de T, S e B, obtidos em uma medida particular, são variáveis aleatórias. Os parâmetros μ e σ^2 das suas distribuições de probabilidade se relacionam por:

$$\mu_S = \mu_T - \mu_B \tag{2.17}$$

$$\sigma_S^2 = \sigma_T^2 + \sigma_B^2 \tag{2.18}$$

Considere-se agora a medida de um branco. O sinal líquido, S, estimado pela 2.16, tem evidentemente valor verdadeiro igual a zero, mas uma medida particular pode resultar em valores tanto maiores quanto menores do que zero, em função da flutuação estatística de T e B. Isto está representado na figura 2.9. O primeiro valor que Currie define, com base apenas na distribuição de sinais do branco, é o *nível crítico*, L_c, dado por:

$$Prob(S > L_c)_{\mu_S=0} = \alpha \tag{2.19}$$

Em termos do desvio padrão da distribuição do branco, σ_0, L_c é dado por (ver figura 2.9):

$$L_c = k_\alpha \sigma_0 \tag{2.20}$$

onde k_α é o valor da abcissa da distribuição reduzida de S (isto é, a distribuição com média zero e desvio padrão 1) correspondente à probabilidade α. Para a distribuição normal, por exemplo, $k_\alpha = 1$ corresponde à probabilidade $\alpha \cong 16\%$, $k_\alpha = 2 \rightarrow \alpha \cong 2,3\%$ e assim por diante.

Propõe-se então que L_c seja usado como critério para decidir, após a medida de uma amostra, se ela contém ou não o analito:

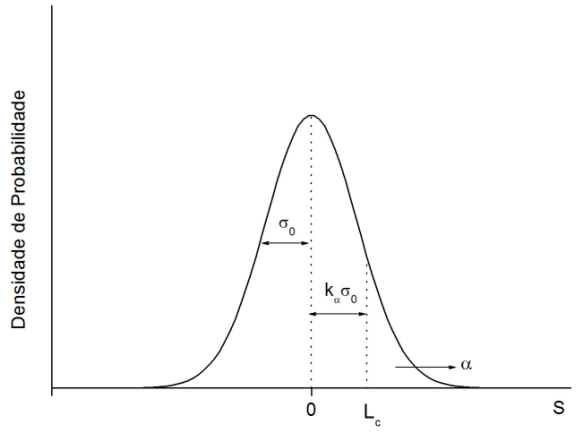

Figura 2.9: Distribuição de probabilidades de sinais do branco.

Se uma amostra desconhecida é medida e obtém-se $S > L_c$, decide-se que o analito está presente. Se $S < L_c$, decide-se que o analito está ausente.

Este critério pode levar a dois tipos de erro. O primeiro, denominado *erro tipo I* ou *falso positivo*, consiste em decidir que o analito está presente quando na verdade não está. A figura 2.9 mostra que a probabilidade desse resultado acontecer ($S > L_c$ quando $\mu_S = 0$) é α. É justamente essa probabilidade, aceita para que o erro tipo I ocorra, que define o valor de L_c.

O segundo erro possível, denominado *erro tipo II* ou *falso negativo*, consiste em decidir que o analito não está presente quando na verdade está. A probabilidade desse erro acontecer já não depende apenas da distribuição de sinais do branco, mas também da concentração do analito na amostra (quanto maior a concentração, menor a probabilidade). Currie define então como *limite de detecção*, L_d, o valor **verdadeiro** do sinal analítico líquido, μ_S, para o qual a probabilidade do sinal **medido**, S, ser menor do que L_c seja igual a um valor predeterminado β:

$$Prob(S < L_c)_{\mu_S = L_d} = \beta \tag{2.21}$$

É justamente a probabilidade β, aceita para que o erro tipo II ocorra, que define o valor numérico de L_d. A figura 2.10 ilustra essa idéia.

Em termos do desvio padrão σ_d de sua distribuição de sinais e de L_c, L_d é dado por:

$$L_d = L_c + k_\beta \sigma_d \tag{2.22}$$

onde k_β tem o mesmo significado de k_α, porém para uma probabilidade β.

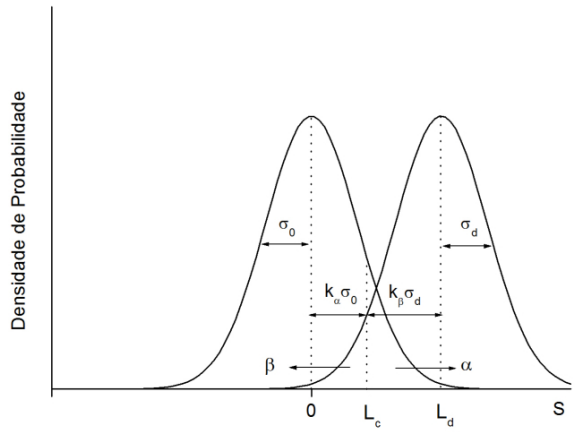

Figura 2.10: Distribuição de sinais de uma amostra com $\mu_S = L_d$.

Portanto, quando se diz que um método analítico tem limite de detecção de 10 ppm, isso significa, de acordo com Currie, que a medida de uma amostra de 10 ppm (valor verdadeiro) tem uma probabilidade β de levar a um falso negativo, sendo que o critério de presença, embutido em L_c, pode levar a um falso positivo com probabilidade α. Um limite de detecção tem necessariamente duas probabilidades independentes vinculadas, α e β, associadas aos erros (independentes) tipo I e II. Estas probabilidades, que podem ser escolhidas livremente, determinam o valor do limite de detecção.

O limite de detecção definido acima é usado para caracterizar a capacidade de um método de *identificar* a presença de um analito em uma amostra. Ele diz respeito, portanto, ao campo da análise *qualitativa*. Currie propõe uma outra quantidade, o *limite de determinação*, L_Q, para caracterizar a capacidade de um método de *quantificar*, com uma dada precisão, a concentração de um analito. L_Q é definido como o valor verdadeiro do sinal analítico líquido para o qual o desvio padrão relativo, σ_Q/L_Q, é igual a uma fração predeterminada $1/k_Q$:

$$L_Q = k_Q \sigma_Q \tag{2.23}$$

Embora o valor de k_Q, assim como os de k_α e k_β, possa ser escolhido arbitrariamente, um valor usual para estabelecer os limites da análise quantitativa é $k_Q = 10$. Isto é, o limite de determinação é o sinal analítico que tem desvio padrão relativo de 10%.

2.3.2 Limites de detecção da técnica PIGE

Como mencionado na seção 2.2, o sinal analítico de uma medida PIGE é um conjunto de *contagens* em um intervalo de canais de um histograma. No entanto, mesmo na medida de um branco, o sistema de detecção acumula contagens nesse intervalo, denominadas contagens de *fundo*. Estas contagens, que representam o sinal B na expressão 2.16, têm duas componentes principais:

- *Radiação ambiental* - O ambiente de qualquer laboratório é inevitavelmente imerso em um campo de radiação, constituído principalmente por raios gama emitidos por radioisótopos naturais [16] presentes nas paredes do laboratório, que podem atingir o detector diretamente ou após terem sido espalhados em algum objeto. O fundo ambiental independe do feixe de prótons, e é diretamente proporcional ao tempo de aquisição do espectro gama. Sua intensidade pode ser bastante reduzida com o uso de uma blindagem em torno do detector.

- *Radiação produzida pelo feixe* - Em uma análise PIGE, o feixe de prótons não induz reações nucleares apenas no analito. Antes de atingir a amostra, o feixe normalmente passa por um colimador, que consiste em uma pequena lâmina furada que tem a função de delimitar o seu tamanho. A parte do feixe que não passa pelo furo produz no material do colimador reações nucleares que eventualmente podem originar raios gama. Prótons espalhados na borda do furo podem atingir outras regiões do arranjo experimental e nelas também produzir raios gama. Na própria amostra é comum serem emitidos outros raios gama além daquele de interesse para a análise. Muitos desses raios gama "espúrios" atingem o detector, diretamente ou após terem sido espalhados em algum objeto, originando assim contagens no espectro gama. O canal do espectro ocupado por essas contagens depende, como mencionado na seção 2.2, da energia do raio gama e do tipo de interação que ele teve com o detector. É comum nas análises PIGE serem produzidos raios gama de energia relativamente alta ($>$ 300 keV), seja pela amostra ou por outros materiais atingidos pelo feixe. Nessa região de energia, a interação mais provável do fóton é o efeito Compton, em que ele transfere para o detector uma energia que varia entre zero e a chamada *borda Compton*[17]. Portanto, quando raios gama de uma determinada energia interagem por efeito compton, eles geram uma distribuição contínua de contagens neste intervalo.

[16] Séries de decaimento do ^{232}Th e ^{238}U e ^{40}K.

[17] A energia da borda Compton é dada por $E_{BC} = E\gamma(1 - \frac{m_0c^2}{2E_\gamma + m_0c^2})$, onde E_γ é a energia do raio gama e m_0c^2 é a energia de repouso de elétron.

Caso o pico de interesse para a análise esteja situado nessa região de energia, ele estará sobreposto a essas contagens. A intensidade desta componente do fundo é diretamente proporcional à carga do feixe, Q.

Para ilustrar como os sinais T, B e S são observados em uma análise PIGE, a figura 2.11 apresenta três espectros gama hipotéticos, no intervalo de canais próximos ao pico de interesse para a análise. O espectro (a) corresponde a uma aquisição sem feixe, o espectro (b) à irradiação de um branco e o espectro (c) à irradiação de uma amostra contendo o analito (onde (a), (b) e (c) têm o mesmo tempo de aquisição e (b) e (c) têm a mesma carga de feixe - ver nota de rodapé 16). O sinal S, dado pela diferença entre T e B, também está apresentado na figura.

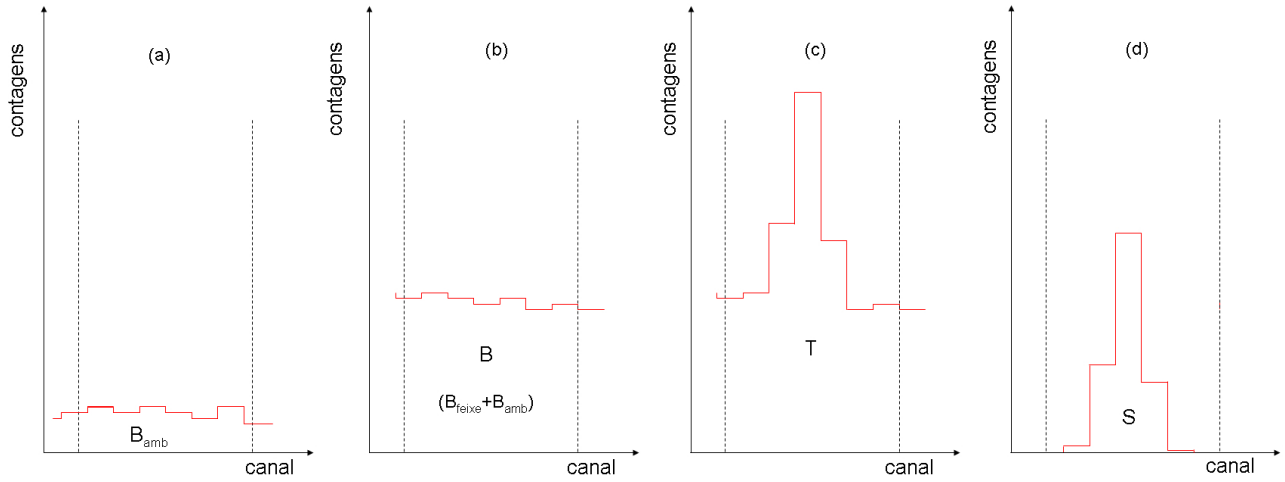

Figura 2.11: Sinais B, T e S em um espectro gama.

Para irradiações com carga de feixe e tempo fixos, as contagens T, B e S, em um intervalo qualquer do espectro, são variáveis aleatórias que seguem a distribuição de Poisson[18]:

$$\sigma^2_{Poisson} = \mu_{Poisson} \tag{2.24}$$

Portanto, a variância do sinal líquido, σ^2_S na expressão 2.18, é dada por:

$$\sigma^2_S = \sigma^2_T + \sigma^2_B = (\mu_S + \mu_B) + \mu_B = \mu_S + 2\mu_B \tag{2.25}$$

[18]O tempo fixo é a condição para que a fração de T e B correspondente às contagens da radiação ambiental tenha valor verdadeiro constante para qualquer irradiação. A carga fixa é a condição equivalente para a fração de T e B correspondente às contagens produzidas pelo feixe. Para uma demonstração de por que as contagens seguem a distribuição de Poisson, ver [Vanin and Gouffon, 1996].

Se o sinal B é determinado a partir de uma série de n medidas de um branco, B é substituído pela média $\bar{B}$ e σ_B^2 por $\sigma_{\bar{B}}^2 = \sigma_B^2/\sqrt{n}$. Neste caso, a expressão 2.25 é reescrita como:

$$\sigma_S^2 = \mu_S + \mu_B + \frac{\mu_B}{n} \tag{2.26}$$

Substituindo os valores de σ_0, σ_d e σ_Q, calculados pela expressão 2.26, nas expressões 2.20, 2.22 e 2.23 e resolvendo-as para L_d e L_Q, chega-se a:

$$L_d = k_\alpha \sigma_0 + \frac{k_\beta^2}{2} + \frac{k_\beta}{2}\sqrt{4k_\alpha\sigma_0 + k_\beta^2 + 4\sigma_0^2} \tag{2.27}$$

$$L_Q = \frac{k_Q^2}{2} + \frac{k_Q}{2}\sqrt{k_Q^2 + 4\sigma_0^2} \tag{2.28}$$

É interessante observar que se $k_\alpha = k_\beta = k$, a expressão 2.27 se reduz a:

$$L_d = 2L_c + k^2 \tag{2.29}$$

Para calcular estas expressões, a única grandeza a ser determinada experimentalmente é σ_0, dada pela expressão 2.26 quando $\mu_S = 0$:

$$\sigma_0^2 = \mu_B + \frac{\mu_B}{n} \tag{2.30}$$

Portanto, no caso de sinais analíticos que seguem a distribuição de Poisson, o cálculo dos limites de detecção e determinação depende apenas de uma boa estimativa do número de contagens do branco, μ_B.

Todos os sinais definidos acima (T, S e B) e os limites derivados (L_c, L_d e L_Q) estão dados em unidades de *contagem*. A conversão para a grandeza física de interesse, normalmente um valor de concentração, é imediata, dada por um fator de calibração obtido experimentalmente.

Em condições típicas de uma análise PIGE, as contagens μ_B são suficientemente numerosas para que o termo dependente de σ_0^2 seja muito maior do que os demais nas expressões 2.27 e 2.28. Nessa aproximação, L_d e L_Q são, **em unidade de contagens**, diretamente proporcionais a $\sqrt{\mu_B}$. Como, para uma corrente de feixe fixa, μ_B é proporcional à carga Q do feixe, L_d e L_Q são, em unidade de contagens, proporcionais a $\sqrt{Q}$. Entretanto, como o fator de calibração concentração/contagens é inversamente proporcional a Q, L_d e L_Q são, **em unidade de concentração**, proporcionais a $1/\sqrt{Q}$: dobrando-se a carga, reduzem-se os limites de detecção e determinação em um fator $\sqrt{2}$.

Pode-se assim, pelo menos em princípio, reduzir os limites de detecção e determinação para concentrações tão baixas quanto se queira, bastando para isso aumentar a carga de feixe em um fator adequado. Do ponto de vista prático, o aumento da carga pode ser feito através do aumento da corrente de feixe (para um tempo de irradiação fixo) ou do tempo de irradiação (para uma corrente fixa). A corrente não pode ser aumentada indefinidamente, sendo limitada principalmente pelo acelerador (fonte de íons e sistema de transmissão do feixe até a amostra), pela suscetibilidade da amostra ao aquecimento provocado pelo feixe e pelo tempo morto do sistema de detecção/aquisição (quanto maior a corrente, maior a taxa de contagens e maior o tempo morto). Dentro desses limites, procura-se em geral usar a maior corrente de feixe possível. O tempo de irradiação pode, em princípio, ser aumentado indefinidamente, no entanto é normalmente estabelecido um tempo máximo considerado "razoável" para a realização de uma análise. O critério de razoabilidade depende de inúmeros fatores e pode variar caso a caso, mas gastar um dia inteiro para analisar uma única amostra não costuma ser considerado razoável!

Para fixar as idéias ligadas ao limite de detecção, é interessante analisar um exemplo concreto. Considere-se a irradiação de um branco com carga de feixe e tempo fixos. São feitas dez medidas, obtendo-se uma média ($\bar{B}$) de 10000 contagens no intervalo de canais correspondente ao pico do analito [19]. Nesse caso, $\mu_B \approx 10000$ contagens [20] e $\sigma_0 \approx 100$ contagens (ver expressão 2.30). Os valores de L_c, L_d e L_Q para $\alpha = \beta = 0,05$ ($k_\alpha = k_\beta \approx 1.645$[21]) e $k_Q = 10$ são dados pelas expressões 2.20, 2.29 e 2.23:

$$L_c = 173 \text{ contagens}$$
$$L_d = 348 \text{ contagens}$$
$$L_Q = 1100 \text{ contagens}$$

Estes são os limites, em contagens *líquidas*, para uma medida com carga e tempo iguais aos das medidas do branco. Se nessa condição o fator de calibração é de 0,05 ppm/contagem, os limites de detecção e quantificação são de 17 e 55 ppm, respectivamente. Se a irradiação fosse feita com o quádruplo da carga (com a mesma corrente), μ_B seria quatro vezes maior e L_d duas vezes maior, em unidade de contagens, mas o fator de calibração seria então quatro vezes menor. Os limites seriam, assim, reduzidos para 8,7 e 26,8 ppm.

[19] A definição da largura em canais desse intervalo é arbitrária, mas há um valor ótimo que minimiza o limite de detecção, correspondente a 1,25 vezes a largura a meia altura do pico [Geer, 2004].

[20] O valor verdadeiro de B, μ_B, não pode ser determinado exatamente. No entanto, nesse exemplo a incerteza da estimativa 10000 é da ordem de apenas 1%.

[21] Este valor de k se aplica a uma distribuição normal, que é uma boa aproximação para a distribuição de Poisson para valores elevados de μ.

2.3.3 Limites de detecção da técnica PIGE para flúor

Como visto na seção anterior, o limite de detecção de uma análise PIGE depende da carga de feixe da irradiação. Para uma carga fixa, ele é dado, em contagens, pela expressão 2.27. Em unidade de concentração, esta expressão deve ser multiplicada pelo fator de calibração FC entre concentração e contagens:

$$L_{d_{conc}} = FC(k_\alpha \sigma_0 + \frac{k_\beta^2}{2} + \frac{k_\beta}{2}\sqrt{4k_\alpha\sigma_0 + k_\beta^2 + 4\sigma_0^2}) \tag{2.31}$$

Assim, o menor limite de detecção é alcançado em uma condição experimental que minimize esta expressão. Considerando que k_α e k_β são predeterminados, as variáveis que podem ser minimizadas experimentalmente são FC e σ_0.

FC é dado, para uma amostra espessa e homogênea, pela razão entre a concentração e a área do pico gama do flúor. De acordo com a expressão 2.12, esta razão vale:

$$FC = \frac{f_{at}}{A_\gamma} = \frac{1}{N_p \epsilon_\gamma f_i \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon(E)} dE} \tag{2.32}$$

N_p e f_i são constantes, enquanto ϵ_γ, para um dado detector, pode ser maximizada aproximando-o o máximo possível da amostra. Fixados estes parâmetros, a única variável para minimizar FC é a energia do feixe, E_p. O aumento de E_p faz com que seja integrada uma região maior da função de excitação da reação com o flúor, aumentando o número de raios gama produzidos por unidade de concentração (isso é exatamente o que mostra o gráfico da figura 2.8). Como FC é dado justamente pela razão inversa, a concentração por unidade contagem, ele decresce com a energia do feixe na mesma proporção em que o rendimento do flúor aumenta. Com relação a FC, portanto, o aumento de E_p tende a diminuir o limite de detecção. Entretanto, pelo mesmo motivo que as contagens de flúor crescem com E_p, as contagens de fundo também o fazem, aumentando σ_0. Isto é, com uma energia maior, integra-se uma porção maior da função de excitação de *todas* as reações nucleares induzidas pelo feixe, em particular aquelas que produzem raios gama geradores de contagens de fundo na região de 197 keV.

Portanto, a minimização do limite de detecção envolve a determinação de uma energia de feixe "ótima". Esta determinação é, no entanto, complexa. Se por um lado a influência de E_p sobre FC pode ser calculada pela expressão 2.32, por outro a influência sobre σ_0 é difícil de ser estimada a priori, pois depende fortemente da composição química da amostra. Por exemplo, uma amostra de SiO_2 irradiada com um feixe de 2,5 MeV emite um número relativamente baixo de raios gama, em função das baixas seções de choque das reações com Si e O até essa energia. Nessa condição,

o fundo na região de 197 keV é formado predominantemente pela radiação ambiental. A mesma amostra irradiada com um feixe de 3 MeV produz um número muito maior de raios gama. As emissões intensas em 1273 e 1779 keV de reações com o Si, em particular, produzem um grande fundo de contagens Compton na região de 197 keV, cerca de 20 vezes maior do que a radiação ambiental. Já uma amostra de carbono[22], quase não apresenta variação de contagens de fundo na passagem de 2,5 para 3 MeV. Portanto, se para uma matriz de SiO_2 o aumento de energia aumenta o limite de detecção, para uma matriz de carbono o efeito é inverso. Em amostras ricas em oxigênio, σ_0 tem ainda a contribuição da reação interferente com o ^{18}O, que também depende da energia do feixe.

Em resumo, a minimização do limite de detecção da técnica PIGE para flúor depende basicamente da energia do feixe de prótons[23]. A escolha da melhor energia depende de um complexo compromisso entre o crescimento do rendimento da reação com o flúor e o crescimento das contagens de fundo. Estas contagens de fundo e sua variação com a energia do feixe dependem fortemente da composição da amostra, de forma que a energia "ótima" do feixe varia de uma amostra para outra.

[22] Carvão ativado foi outro material usado neste trabalho (ver capítulo 3).

[23] Uma outra variável importante é o detector de raios gama. O tamanho do cristal, que é o elemento sensível do detector, pode ser determinante para a razão entre as contagens no pico e as contagens de fundo.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, mostra-se inicialmente que o limite de detecção de flúor em água pela técnica PIGE é superior aos valores esperados na água fluoretada, o que tornou necessário o uso de um método de pré-concentração. Em seguida, são apresentadas algumas tentativas mal-sucedidas de desenvolver este método. A última parte descreve em detalhes a tentativa bem sucedida e a metodologia seguida no trabalho.

A opção por dedicar um espaço significativo do texto a uma parte do trabalho que não produziu resultados aproveitáveis (as "tentativas mal-sucedidas de pré-concentração") foi feita por dois motivos. Primeiramente, porque muitas vezes é importante relatar erros para que eles não sejam repetidos no futuro. Em segundo lugar, alguns resultados que não levam a um objetivo esperado podem, eventualmente, levantar questões para novas pesquisas. Um terceiro fator, que não constitui propriamente um motivo, é que este trabalho "infrutífero" exigiu um grande investimento de tempo e esforço ao longo do projeto. Em um documento como uma tese, não é fora de propósito registrar os insucessos, que são inerentes à atividade de pesquisa.

3.1 Necessidade de pré-concentração das amostras

De acordo com a discussão feita no final do capítulo anterior, o limite de detecção da técnica PIGE para flúor depende de diversos fatores, sendo os principais a carga do feixe, a eficiência de detecção para os raios gama, a composição da amostra e a energia do feixe. Além destas variáveis experimentais, L_d também depende de α e β, os riscos aceitos para os erros tipo I e II (também chamados *níveis de confiança*). Portanto, a interpretação de um determinado valor para o limite de detecção deve levar em consideração todas estas variáveis.

São inúmeros os trabalhos na literatura que se prestam a realizar a análise de flúor

pela técnica PIGE, nos mais diversos tipos de amostra. Entre aqueles que reportam o limite de detecção, a maior parte calcula-o pela fórmula $L_d = 3\sqrt{BG}$, onde BG é o número de contagens sob o pico de flúor. Embora escrito apenas dessa forma esse número careça de significado probabilístico, em condições típicas em que o número de contagens de fundo é relativamente alto, ele pode ser interpretado como o valor de L_d, dado pela expressão 2.27, para $\alpha = \beta = 0,05$ [Currie, 1968].

A tabela 3.1 mostra alguns trabalhos que reportam os limites de detecção para flúor e as condições, quando informadas, para as quais eles foram calculados.

Tabela 3.1: Limites de detecção para flúor reportados na literatura.

Referência	L_d (ppm)	Amostra	E_p (MeV)	Q (μC)
[Shroy et al., 1978]	~0,1	Alimentos	3,4	180
[Lindh and Tveit, 1980]	30	Fluorapatita	0,872	-
[Anttila et al., 1981]	> 1	-	2,4	-
[Raisanen, 1984]	2	Alga	2,4	110
[Mosbah et al., 1991]	30	Vidro	3,4	0,5
[Roelandts et al., 1996]	7	Carvão	2,5	300
[Hávranek et al., 2004]	4-6	Biológicas/ambientais	2,95	3-30
[Grambole et al., 2000]	24	Água	3,4	5
[Mateus et al., 2007]	9	$Ca_2P_2O_7$	2,2	100

Pode-se observar que, com exceção do trabalho de Shroy e colaboradores, os limites de detecção alcançados nos diversos laboratórios são maiores do que 1 ppm. Isso parece evidenciar a impossibilidade de aplicação da técnica PIGE para a análise quantitativa de água fluoretada, onde as concentrações típicas são da ordem de 0,7 ppm. De fato, se esse valor está abaixo do limite de detecção, que define a região de análise *qualitativa*, ele está ainda mais distante do limite de *determinação*, que caracteriza a região de análise quantitativa. Esta hipótese de impossibilidade ganha força pela constatação de que, em toda a literatura da base de dados ISI Web of Science, existem apenas dois trabalhos que se propõem a analisar amostras de água pela técnica. O artigo de Grambole e colaboradores, já mencionado, tem como objetivo investigar o efeito da reação interferente com o ^{18}O, ou seja, não constitui uma *aplicação* da técnica na análise de água. O segundo trabalho, que será discutido detalhadamente adiante, não analisa água diretamente, e lança mão de um método de pré-concentração.

Para que a impossibilidade de medidas quantitativas na região sub-ppm não permanecesse no campo de uma hipótese especulativa, os limites de detecção da técnica

PIGE para flúor em água foram investigados experimentalmente neste trabalho. Dois aceleradores de partículas estiveram disponíveis para a realização das medidas: o do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) e o do Laboratório Pelletron, ambos localizados no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A principal diferença entre os dois aceleradores é a energia máxima que podem fornecer a um feixe de prótons - 3,4 e 16 MeV, respectivamente. Descrições pormenorizadas de cada máquina, incluindo o princípio de funcionamento, podem ser encontradas em diversas referências ([LAMFI, 2008] e [Pelletron, 2008], por exemplo). A figura 3.1 mostra uma fotografia do LAMFI (na parte inferior da figura aparece o detector de raios gama usado para as medidas PIGE).

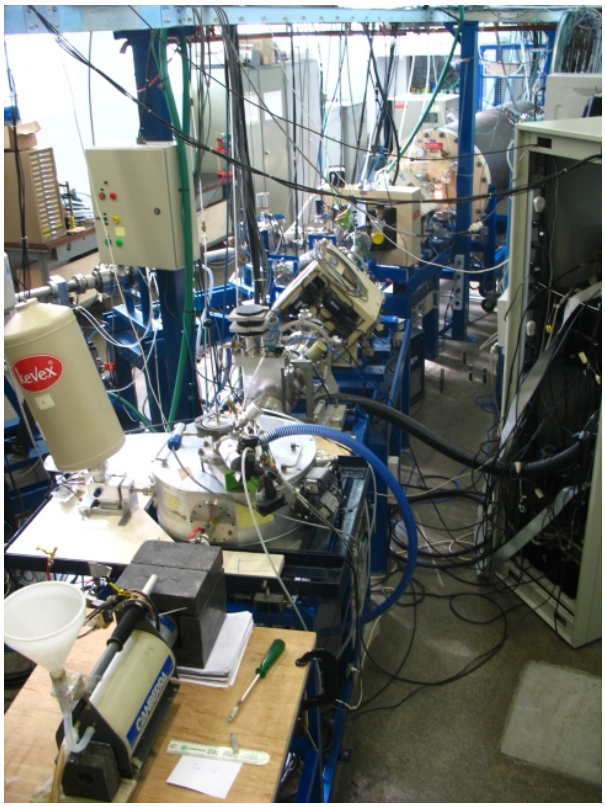

Figura 3.1: Visão geral do LAMFI.

A água é uma substância volátil, e como tal não pode ser analisada em vácuo. Por esse motivo, foi montado nos dois aceleradores um arranjo experimental para medidas de feixe externo (ver seção 2.2). Como janela de saída do feixe para o ambiente atmosférico, foi usada uma folha de kapton de 8 μm de espessura e 14 mm de diâmetro. Este foi o material disponível que melhor se adaptou aos seguintes requisitos:

- espessura tão fina quanto possível, para minimizar a perda de energia do feixe ao atravessá-la;

- resistência mecânica capaz de suportar a diferença de pressão;

- resistência ao aquecimento provocado pela passagem do feixe e

- produção de um fundo de raios gama relativamente baixo.

As amostras de água foram colocadas em uma cubeta de nylon de aproximadamente 15 mm de lado e 1 mm de espessura de parede. Na face da cubeta voltada para o feixe, vazada, foi colada uma folha de kapton também de 8 μm. Este porta-amostras foi posicionado logo após a janela de saída do feixe. Devido à sua flexibilidade e à diferença de pressão, a janela sofre um pequeno abaulamento, criando uma camada de alguns milímetros de ar entre a saída do feixe e o porta-amostras. Esta camada de ar, a exemplo das duas folhas de kapton, também proporciona uma pequena perda de energia do feixe. As fotografias da figura 3.2 mostram detalhes do arranjo experimental montado no LAMFI (o porta-amostras na terceira fotografia é ligeiramente diferente do que foi usado).

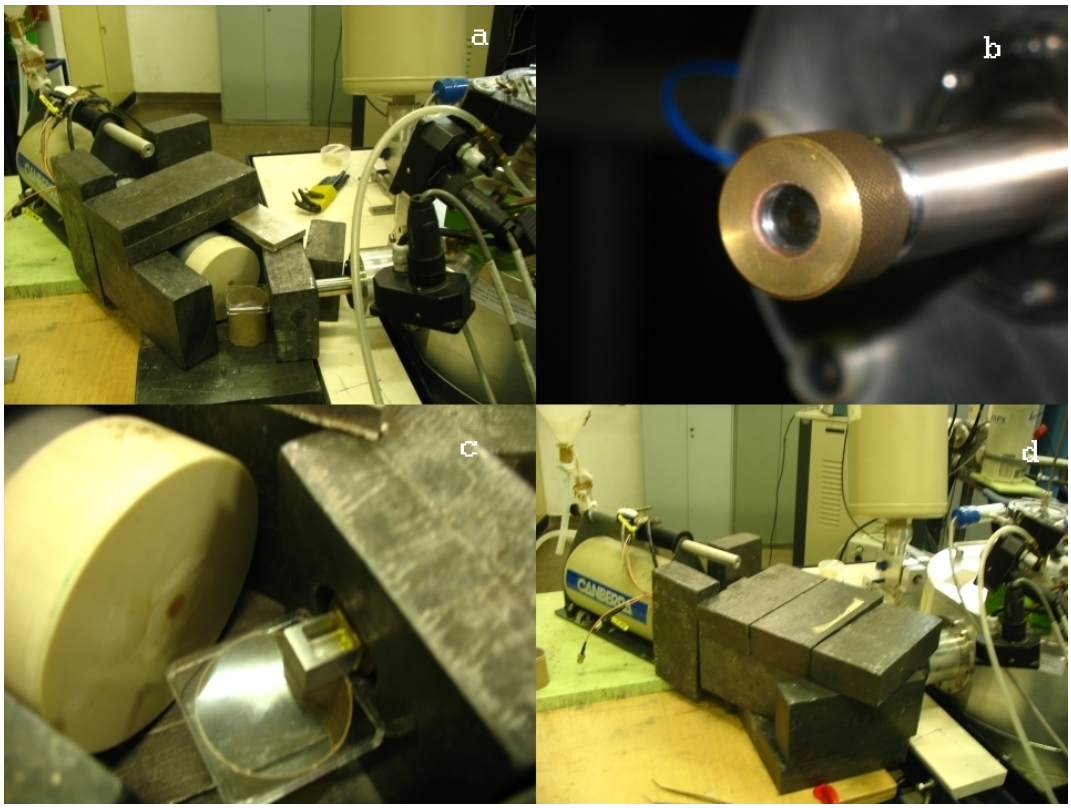

Figura 3.2: Detalhes do arranjo experimental de feixe externo. (a) detector, à esquerda, posicionado próximo à saída do feixe, com parte da blindagem retirada; (b) saída do feixe do ambiente de vácuo; (c) porta-amostra de água na posição de irradiação; (d) Arranjo na condição de medida, com toda a blindagem montada.

A primeira experiência para determinar o limite de detecção para flúor em água foi feita no LAMFI. De acordo com a discussão do final do capítulo anterior, a energia ótima do feixe de prótons deve proporcionar o melhor balanço entre as contagens no pico do flúor e as contagens de fundo. Na região de energias alcançada pelo acelerador do LAMFI, verificou-se experimentalmente que o limite de detecção para flúor em água decresce com a energia do feixe. Utilizou-se portanto o valor máximo possível no acelerador: 3 MeV[1]. Considerando o freamento dos prótons na passagem pelo conjunto "janela de saída + 3 mm de ar + janela do porta-amostras", a energia do feixe ao incidir sobre a superfície da água foi estimada em aproximadamente 2700 keV[2]. Nesta e em todas as outras experiências deste trabalho, o espectro de raios gama foi medido com um detector de germânio hiperpuro de eficiência relativa 60%[3], posicionado a cerca de 5 cm da amostra. Para reduzir o fundo da radiação ambiental no espectro, o detector foi envolto por uma blindagem de chumbo, como mostra a figura 3.2-d.

O limite de detecção foi calculado a partir da expressão 2.31. σ_0 e FC foram determinados a partir de irradiações de água deionizada (branco) e de uma solução-padrão de 10 ppm, respectivamente. O valor absoluto da carga de feixe em ambas as irradiações não foi determinado diretamente, pelas já mencionadas dificuldades desta medida em feixe externo. Ele foi estimado pelo seguinte procedimento: antes e depois da irradiação de cada amostra, a corrente de feixe foi medida com um copo de Faraday posicionado logo antes da janela de saída, em vácuo. Em todas as medidas a corrente se manteve bastante estável, com um valor de 50 nA. Assim, assumiu-se que esse valor permaneceu constante durante a irradiação das amostras. Como cada irradiação teve duração de 500 s, o valor estimado da carga foi de 25 μC. Esse procedimento certamente não é rigoroso, mas tendo em vista as pequenas variações de corrente observadas, estima-se que o erro no valor de 25 μC não ultrapasse 5%. De qualquer maneira, este valor não precisa ser conhecido com grande precisão, pois serve apenas para especificar as condições em que o limite de detecção foi calculado. A *normalização* dos dois espectros (água deionizada e solução-padrão de 10 ppm) pela carga do feixe, no entanto, foi feita de maneira rigorosa. Foi utilizado como fator de normalização a área do pico gama de 1982 keV, emitido na reação $(p, p'\gamma)$ com o ^{18}O presente na água

[1] Conforme mencionado anteriormente, a energia máxima "nominal" do acelerador do LAMFI é de 3,4 MeV. Entretanto, durante todo o período de realização do projeto não foi possível operar a máquina nessa condição.

[2] Valor calculado pelo programa TRIM, já mencionado no capítulo 2.

[3] Essa porcentagem é convencionada na área de espectroscopia gama como a fração da eficiência em relação a um detector de iodeto de sódio com cristal cilíndrico de 3"de diâmetro por 3"de espessura, para raios gama de 1332 keV.

(ver discussão no final da seção 2.2.2). Nestas condições, para $\alpha = \beta = 0,05$, o limite de detecção foi estimado em aproximadamente 3 ppm. O limite de determinação para $k_Q = 10$ (incerteza de 10%) foi estimado em aproximadamente 10 ppm. Para que uma amostra de 0,7 ppm pudesse ser quantificada com esta precisão seria necessário um tempo de irradiação de 25 horas (com a máxima corrente possível, de 50 nA), o que foi considerado inaceitável.

Uma vez demonstrada a inviabilidade de medidas de 0,7 ppm no LAMFI, buscou-se verificar se as mesmas poderiam ser feitas no Laboratório Pelletron. Havia uma expectativa inicial de que o aumento da energia do feixe pudesse reduzir o limite de detecção, em função do aumento do rendimento gama por unidade de concentração (ver seção 2.3.3).

Foi montado no acelerador Pelletron o mesmo arranjo experimental de feixe externo descrito para o LAMFI. Buscou-se inicialmente irradiar as amostras de água com a máxima energia de feixe possível. A primeira tentativa foi feita com E_p=14 MeV. Os resultados mostraram um enorme aumento do número de raios gama produzidos pelo feixe em relação às medidas feitas no LAMFI. A taxa de contagens no detector só foi levada a níveis aceitáveis com a redução da corrente de feixe para valores menores do que 1 nA. Essa condição proporcionou um limite de detecção bastante mais elevado do que aquele obtido no LAMFI, em função da grande intensidade de contagens de fundo na região de 197 keV. Buscou-se, então, reduzir gradualmente a energia do feixe até que fosse estabelecida uma condição adequada de medida. Após tentativas com 12 e 6 MeV, a melhor condição foi alcançada com 4,2 MeV, o menor valor possível no acelerador Pelletron. Considerando a perda de energia nas folhas de kapton e no ar, a energia de incidência sobre a amostra foi calculada em aproximadamente 4 MeV. Para uma corrente de feixe de aproximadamente 50 nA e 1800 segundos de tempo de irradiação, obteve-se L_d=1,9 ppm e L_Q=5,9 ppm. A quantificação de 0,7 ppm com 10% de incerteza levaria 35 horas, o que também foi considerado inaceitável.

É interessante observar que a análise com feixe de 2,7 MeV propicia, para uma carga de feixe fixa, limites de detecção e determinação menores do que os obtidos com 4 MeV. A razão disso pode ser identificada na comparação das figuras 3.3 e 3.4, que mostram espectros gama de uma amostra de 10 ppm irradiada com as duas energias. Os limites obtidos com a energia mais alta são maiores por causa do significativo aumento das contagens de fundo sob o pico de 197 keV.

Embora a condição alcançada no LAMFI tenha sido mais favorável do que no Pelletron, ela não foi suficiente para possibilitar a análise de água de abastecimento fluoretada. Buscou-se, dessa forma, um método de pré-concentração das amostras.

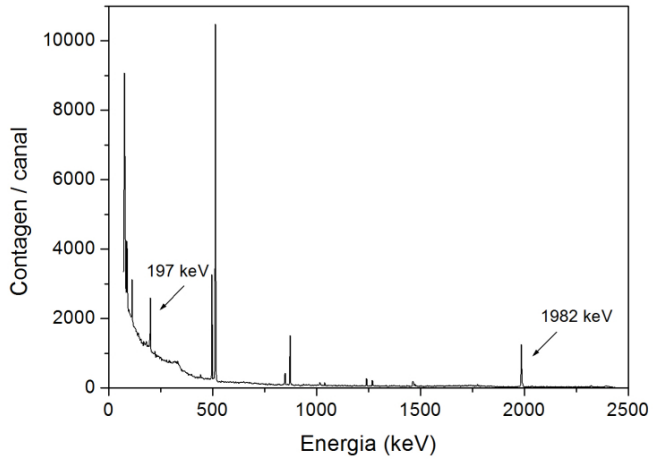

Figura 3.3: Espectro gama de uma solução de 10 ppm de flúor irradiada no LAMFI.

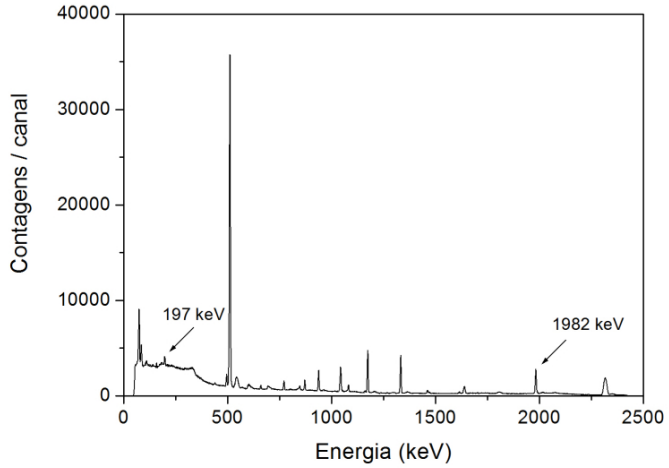

Figura 3.4: Espectro gama de uma solução de 10 ppm de flúor irradiada no Pelletron.

3.2 Tentativas mal-sucedidas de pré-concentração

O uso de métodos de pré-concentração para a análise de amostras com concentração abaixo dos limites de um determinado método é bastante comum nas ciências analíticas [Harris, 2005]. Entretanto, essa prática introduz a necessidade de se estabelecer uma *curva de pré-concentração* que permita relacionar as concentrações do analito na amostra pré-concentrada e na amostra original. A este "detalhe" nem sempre é dada a devida importância, como será mostrado a seguir.

3.2.1 Pré-concentração em sólidos - evaporação

Em um artigo publicado em 2002, Hoque e colaboradores se propõem exatamente ao mesmo objetivo deste trabalho: a análise de flúor em água de consumo pela técnica PIGE [Hoque et al., 2002]. Provavelmente cientes de que as concentrações de interesse não poderiam ser determinadas por meio de irradiações diretas da água, os autores fazem uso de um método de pré-concentração. O método consiste em misturar à água uma pequena quantidade de pó de celulose e em seguida levar a mistura a um banho térmico até que toda a água evapore. O objetivo é fazer com que os íons de flúor inicialmente dissolvidos na água se liguem aos grãos de celulose, formando um material com concentração de flúor suficientemente alta para que possa ser analisado quantitativamente pela técnica PIGE. Como o problema estudado por estes autores é exatamente o mesmo desta tese, será feita a seguir uma crítica pormenorizada do artigo.

Excetuada a falta de detalhamento sobre o procedimento experimental, tanto da preparação de amostras quanto da medida PIGE, o primeiro problema do artigo é aquele mencionado no primeiro parágrafo desta seção: a *calibração* entre as concentrações de flúor na celulose e na amostra original de água. Após a determinação da concentração na celulose por um procedimento semelhante ao da expressão 2.13[4], a concentração na água é calculada pelos autores a partir da hipótese de que *todos os átomos de flúor inicialmente em solução são incorporados pela celulose.* Essa hipótese é tomada como verdadeira sem qualquer sustentação experimental. O seguinte exemplo numérico ilustra o procedimento adotado. A 100 g de água, com concentração de flúor desconhecida, é adicionado 1 g de celulose. Após a evaporação, mede-se, com o uso de padrões, a concentração de flúor na celulose e chega-se ao valor de 100 μg/g (100 ppm). Assume-se então que os 100 μg de flúor presentes na celulose constituem *todo* o flúor inicialmente presente nos 100 g de água. Assim, determina-se a concentração de flúor na água em $100\mu g/100g = 1ppm$.

Este é um erro grave, que invalida todos os resultados obtidos pelos autores. São desconsideradas, sem qualquer justificativa ou comentário, as possíveis perdas de flúor por evaporação ou para as paredes do recipiente onde a água é evaporada. Um procedimento correto de calibração deveria ser feito tal como se segue. A partir de soluções-padrão de flúor de diferentes concentrações, seriam produzidas, pelo procedimento descrito no artigo, amostras pré-concentradas de celulose. A partir da irradiação destas

[4] Os autores determinam a concentração na celulose a partir de padrões de flúor em uma matriz de $CaCO_3$. Deveria ser feita, portanto, a correção pelo fator k da expressão 2.14, mas ela não é mencionada no artigo.

amostras, seria construída a *curva de pré-concentração*, relacionando a concentração de flúor originalmente em solução com a concentração na celulose. Esta curva poderia ser então usada para determinar a concentração em amostras de água desconhecidas, pré-concentradas da mesma maneira que as soluções-padrão.

Este método "corrigido" foi testado neste trabalho. Dentro de um béquer de polipropileno foram colocados 250 mL de água e 200 mg de pó de celulose. A mistura foi colocada em uma estufa a 60°C até que toda a água evaporasse. O pó de celulose foi então empastilhado e irradiado no LAMFI, no mesmo arranjo experimental descrito anteriormente. Nesta e em todas as outras medidas de amostras sólidas em feixe externo, a normalização do sinal analítico do flúor (área do pico de 197 keV no espectro gama) pela carga do feixe foi feita pelo sinal de raios-x de uma camada de ouro evaporada na janela de saída do feixe, conforme mencionado na seção 2.2.2[5]. Os resultados indicaram que a pré-concentração é de fato efetiva: uma pastilha de celulose preparada a partir de uma solução de 1 ppm de flúor proporcionou um pico de 197 keV bastante destacado no espectro gama. Entretanto, a distribuição de flúor na celulose revelou-se altamente não-uniforme. Irradiações em diferentes pontos da mesma pastilha proporcionaram rendimentos gama com variações de um fator 2. Mesmo com um intensivo processo de mistura do pó, as variações de rendimento ponto a ponto da amostra permaneceram inaceitavelmente altas.

Uma das hipóteses levantadas para explicar a variação na distribuição de flúor na celulose foi a insolubilidade desse material na água. Durante a evaporação, o pó permanecia acentado no fundo do béquer, formando já nesta etapa um sistema não homogêneo. No período final da evaporação o problema se tornava mais crítico, pois no fundo do béquer eram formadas algumas "ilhas" ´de celulose já seca em meio a outras regiões ainda imersas em água. Na tentativa de eliminar este problema, foi usado o polímero polietilenoglicol, solúvel em água, em substituição à celulose. O sistema em evaporação na estufa foi agitado periodicamente de maneira manual, para fins de homogeneização. No período final da evaporação o béquer foi inclinado para que todo o polímero fosse mantido agrupado na mesma região, evitando a formação de ilhas. Devido ao seu ponto de fusão relativamente baixo, ao término da evaporação, a 60 °C, o polímero encontrava-se na fase líquida. Levado à temperatura ambiente ele se solidificava, formando uma espécie de "casca" moldada ao fundo do béquer, com uma face côncava e outra convexa. A fim de investigar, nesta condição, a distribuição

[5]Deste ponto em diante, o termo *rendimento gama* passará a se referir ao número de raios gama *detectados* em uma irradiação, normalizado pela carga de feixe, e não ao número de raios gama *produzidos*, como definido na expressão 2.6.

de flúor no polímero, a casca foi destacada do fundo do béquer e, sem maiores manipulações, analisada. Buscou-se fazer um mapeamento da distribuição de flúor no material, irradiando-o em vários pontos. A figura 3.5 mostra um esquema indicando estes pontos, e a tabela 3.2 os rendimentos gama obtidos em cada um deles. O rendimento foi calculado pela área do pico de 197 keV normalizada pela área dos picos de ouro, ambas determinadas no mesmo espectro gama.

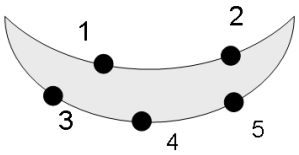

Figura 3.5: Esquema indicativo dos pontos de irradiação da amostra de polietilenoglicol.

Tabela 3.2: Rendimentos gama medidos na amostra de polietilenoglicol (ver figura 3.5).

Ponto de Irradiação	Y_γ (A_{197}/A_{Au})
1	0,958(24)
2	0,885(19)
3	9,1(3)
4	11,1(4)
5	7,60(23)

Um aspecto interessante dos resultados é que eles mostram uma clara tendência do flúor em se concentrar na face do polímero voltada para o fundo do béquer (face convexa). Por este mesmo motivo, no entanto, o problema de heterogeneidade se mostrou ainda maior do que na celulose, com variações de rendimento de mais de uma ordem de grandeza de um ponto para outro da mesma amostra. Novamente, tentou-se homogeneizar o polímero através de um intensivo processo de moagem e mistura, mas isso não foi suficiente para reduzir as variações a níveis aceitáveis.

Como conclusão, os resultados obtidos com a celulose e o polietilenoglicol pareceram indicar que a pré-concentração de flúor em um material sólido, por meio de evaporação da água, não é adequada para a análise PIGE. Não foi possível produzir amostras suficientemente homogêneas para que fosse possível extrair uma relação minimamente bem definida entre o rendimento gama *médio* observado em diferentes pontos

dos sólidos irradiados e a concentração inicial de flúor em solução. Algumas hipóteses foram levantadas para explicar a origem da heterogeneidade na distribuição de flúor nos materiais. No caso da celulose, resultados posteriores, que serão descritos ainda nesta seção, indicaram que o material não adsorve[6] o fluoreto "espontaneamente". Os íons provavelmente ligam-se ao sólido apenas nas etapas finais da evaporação, quando já não existe quantidade suficiente de água onde possam permanecer dispersos. Isso reforça a idéia de que a formação das mencionadas "ilhas" de celulose no fundo do béquer seja uma importante origem de heterogeneidade na distribuição de flúor. Também significa que é provável que parte significativa dos íons fluoreto fiquem adsorvidos nas paredes do béquer, particularmente no fundo, após a evaporação[7]. Com relação ao polietilenoglicol, a origem da heterogeneidade provavelmente envolve outra explicação. Estando o material na fase líquida ao final da evaporação, a distribuição de flúor deveria ser, em uma primeira aproximação, uniforme. Entretanto, durante a solidificação, parece ocorrer algum fenômeno que faz o flúor se concentrar em camadas mais profundas, como indicam os resultados da tabela 3.2. O estudo aprofundado desse fenômeno, no entanto, constituiria um afastamento dos objetivos do trabalho.

3.2.2 Pré-concentração em sólidos - equilíbrio de adsorção

Com base nos resultados obtidos, decidiu-se procurar um outro método de pré-concentração. Descobriu-se que a adsorção de átomos e moléculas à superfície de sólidos constitui uma área de pesquisa consolidada dentro da físico-química[8]. Estudos de adsorção de fluoreto, em particular, são bastante numerosos na literatura, em função, principalmente, do interesse na *remoção* deste íon em sistemas de tratamento de água onde sua concentração é excessiva [Charbel, 1992], [Abe et al., 2004], [Mahramanlioglu et al., 2003], [Fan et al., 2003].

Um típico estudo de adsorção de fluoreto busca investigar a capacidade de um dado material, sólido e normalmente na forma de pó[9], "capturar" os íons inicialmente em solução. A metodologia experimental usual consiste em adicionar uma determinada quantidade do material, denominado *adsorvente*, a um determinado volume de uma

[6] *Adsorção* é o termo empregado para caracterizar a ligação de átomos, íons ou moléculas, inicialmente dispersos em fase líquida ou gasosa, à *superfície* de um material sólido.

[7] Um trabalho de Dhavile e colaboradores, lido posteriormente, confirmaria essa hipótese [Dhavile et al., 2007]. Este artigo será descrito em mais detalhes ainda neste capítulo.

[8] Essa descoberta foi feita em uma conversa com o professor Giancarlo Brito, do Departamento de Física Aplicada do IFUSP, que ajudou significativamente a dar um novo rumo ao trabalho.

[9] Como a adsorção é um fenômeno superficial, o uso de materiais em pó é feito para aumentar a área de superfície por unidade de massa do material.

solução de fluoreto de concentração conhecida. Mantendo-se o sistema sob agitação e temperatura constante, os íons inicialmente em solução passam a se ligar à superfície do adsorvente, diminuindo a concentração na solução e aumentando-a no sólido. O sistema evolui para um estado de equilíbrio, no qual as concentrações nas duas fases se mantêm constantes (o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido depende de diversas variáveis, e deve ser determinado experimentalmente em cada estudo). A concentração de fluoreto na solução é então medida e, a partir da *diferença* em relação à concentração inicial, calcula-se a concentração no adsorvente[10]. O procedimento é repetido para soluções com diferentes concentrações iniciais de fluoreto. A curva que relaciona as concentrações no sólido e na solução, *no estado de equilíbrio*, é denominada uma *isoterma de adsorção*. Esta curva pode ser descrita por diversos modelos, sendo os mais comuns as isotermas de Langmuir e Freundlich [da Rocha et al., 1997]. A partir dos dados experimentais podem ser extraídos parâmetros dos modelos, que fornecem informações a respeito dos processos físico-químicos envolvidos na adsorção.

Uma tendência observada nos trabalhos recentes sobre adsorção de fluoreto é o estudo da potencialidade de materiais de baixo custo para uso no tratamento de água em larga escala. Abe e colaboradores, em um estudo com osso carbonizado (*bone char*), reportam uma isoterma em que, para uma concentração em solução de 1 ppm, a concentração no adsorvente é de quase 1000 ppm [Abe et al., 2004]. Mahramanlioglu e colaboradores apresentam resultados da mesma ordem de grandeza (fator de concentração da ordem de 1000 para concentrações em solução da ordem de 1 ppm) para argilas ativadas [Mahramanlioglu et al., 2003]. Estes resultados encorajaram o uso da metodologia para pré-concentrar, em um material sólido, as amostras de água com concentração abaixo do limite de detecção da técnica PIGE. Inicialmente acreditou-se que a metodologia descrita nos estudos de adsorção poderia eliminar o problema da não-uniformidade na distribuição de flúor nos sólidos, uma vez que, durante todo o processo, o sistema adsorvente+solução permanece homogêneo, pelo menos em nível macroscópico, ao contrário das tentativas anteriores de evaporação.

Neste trabalho, diversos materiais foram testados como adsorventes de flúor: celulose, óxido de silício, carvão ativado, gesso e óxido de zircônio, todos de qualidade analítica e na forma de pó[11]. A escolha destes materiais foi feita com base na sua

[10] Novamente, esse cálculo parte da hipótese de que não há perda de flúor. Neste caso, no entanto, ela se justifica por dois motivos. Primeiramente, porque o sistema permanece fechado para o ambiente durante todo o processo. Em segundo lugar, porque os estudos são feitos normalmente em recipientes plásticos, onde a adsorção de fluoreto nas paredes é desprezível [Prado et al., 1992].

[11] Celulose para cromatografia de camada fina - VETEC; Sílica HDK T40 - Wacker Silicones; Carvão Ativado - Merck; Sulfato de cálcio dihidratado - Casa Americana; Óxido de Zircônio - Sigma-Aldrich.

disponibilidade e em algumas referências encontradas na literatura[12]. O primeiro passo para testar a nova metodologia foi investigar a existência de uma relação bem definida entre a concentração inicial de flúor em amostras de água e a concentração final de flúor nos adsorventes. Para cada material, buscou-se determinar essa relação tanto para soluções "puras" (isto é, soluções preparadas a partir da diluição de um composto de flúor em água deionizada) quanto para amostras de água comum, de abastecimento. O objetivo deste procedimento foi investigar se outras espécies químicas presentes na água comum poderiam interferir de alguma maneira na adsorção do fluoreto pelos materiais.

Assim, para o estudo da adsorção em uma matriz "limpa", foram preparadas soluções de ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) em água deionizada, com concentrações de fluoreto variáveis na região de 0,2 a 1,6 ppm. Para o estudo da adsorção em água comum, utilizou-se o método da *adição de padrão*. Uma amostra de água de abastecimento, coletada diretamente em uma torneira, foi dividida em quatro volumes de 49 mL. A cada um deles foi adicionado 1 mL de soluções de 0, 17, 34 e 51 ppm de fluoreto, respectivamente. Com isso, foram obtidas quatro amostras da água comum (exceto pelo acréscimo de 1 mL) com quantidades *adicionadas* de fluoreto equivalentes a 0, $0,34$, $0,68$ e $1,02$ ppm. A pré-concentração foi feita da seguinte maneira: aos 50 mL de cada amostra de água foram adicionados 50 mg do adsorvente, em tubos de polipropileno tipo Falcon. Os tubos foram mantidos em um agitador mecânico por pelo menos 5 horas[13] à temperatura ambiente, e em seguida levados a uma centrífuga para a separação do adsorvente. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta e o adsorvente, úmido, deixado em uma estufa a 50°C. Após a secagem, o pó foi misturado intensivamente com uma pequena espátula, colocado em um microtubo de plástico tipo eppendorf e levado a um agitador tipo vortex, onde permaneceu por alguns minutos para mais uma etapa de homogeneização. Os materiais foram colocados em porta-amostras como os da figura 3.6, para posterior irradiação.

[12]Um material que apresenta grande capacidade de adsorção de fluoreto é a alumina [Alvarinho and Martinelli, 2000]. Entretanto, a irradiação desse material produz um altíssimo número de raios gama em reações com o alumínio. As contagens Compton relativas a estas emissões aumentam significativamente o limite de detecção para o flúor, e por este motivo o material foi descartado. Este exemplo expõe claramente as particularidades da técnica PIGE e como elas limitam suas possibilidades de aplicação.

[13]O procedimento correto seria realizar um estudo cinético, determinando para cada adsorvente o tempo de equilíbrio. Por falta de tempo, isso não foi feito neste trabalho. No entanto, com base em dados da literatura que reportam tempos máximos de aproximadamente 2 horas, decidiu-se que um tempo de 5 horas provavelmente seria suficiente. Posteriormente, como será apresentado, os resultados indicaram que esse é o menos relevante dos problemas da metodologia.

Figura 3.6: Porta-amostras com carvão ativado.

Alguns dos materiais em pó utilizados não apresentam boa aglutinação, mesmo quando compactados sob alta pressão. Ao serem colocados em vácuo, a movimentação de ar no início do bombeamento pode fazer com que a amostra se desmanche (isso aconteceu neste trabalho). Por esse motivo, as irradiações foram feitas em feixe externo, no LAMFI, no mesmo arranjo experimental descrito para as medidas de água. A janela de kapton usada na saída do feixe foi recoberta com uma camada de 300 μg/cm^2 de ouro evaporado, cujo sinal de raios-X foi usado para normalização de carga dos espectros gama (como mencionado na seção 2.2). A energia primária do feixe de prótons foi de 3 MeV. Considerando a perda de energia na janela de saída e nos cerca de 3 mm de ar que a separavam da amostra, a energia de incidência do feixe sobre a amostra foi calculada em aproximadamente 2820 keV. Apenas as amostras de sílica, que possuem boa aglutinação, foram irradiadas em vácuo, com a energia de 3 MeV. Para estas amostras, a normalização de carga foi feita pela intensidade do pico de 1779 keV da reação $^{28}Si(p,p'\gamma)^{28}Si$.

A seguir, serão relatados sucintamente os resultados para cada adsorvente.

- *Celulose*: Não foi observado na celulose, em nenhuma das amostras, qualquer sinal de flúor. O material foi logo descartado por baixa capacidade de adsorção.

- *Gesso*: A irradiação deste material, tal como retirado da embalagem, mostrou que ele possui "naturalmente" uma grande concentração de flúor. Mais grave do que isso, essa concentração natural mostrou-se altamente variável. Duas amostras do mesmo lote foram irradiadas e apresentaram rendimentos gama diferentes em um fator 2. Por esse motivo, o material também foi logo descartado.

- *Sílica*: Embora em menor grau do que o observado anteriormente nas experiências com a celulose e o polietilenoglicol, as amostras de sílica também se mostraram heterogêneas. Ainda assim, decidiu-se levantar as curvas de rendimento gama em função da concentração original em solução a partir de valores *médios* dos rendimentos, determinados a partir da irradiação em dois pontos

diferentes de cada amostra. Para algumas amostras, os rendimentos nos dois pontos foram bastante próximos, com diferenças compatíveis com a incerteza experimental. Para outras, no entanto, foram observadas diferenças significativas. As curvas estão apresentadas nas figuras 3.7 e 3.8, para soluções puras e para a amostra de água comum, respectivamente. Pode-se observar nos gráficos que, em termos de valores médios, a concentração de flúor na sílica parece crescer linearmente com a concentração inicial em solução, tanto para soluções puras quanto para água comum. A diferença do coeficiente angular das duas retas, no entanto, mostra que a adsorção de fluoreto é inibida por outras espécies dissolvidas na água comum. A linearidade obtida nestes resultados encorajou o investimento de maiores esforços na homogeneização da sílica. Novas amostras foram preparadas e medidas. Os resultados, porém, continuaram revelando heterogeneidades. Em termos de valores médios, as amostras preparadas a partir de soluções puras reproduziram a linearidade observada nas figuras 3.7 e 3.8, como mostra a figura 3.9. Para as amostras preparadas a partir de água de abastecimento, no entanto, a heterogeneidade se mostrou ainda maior e a linearidade não foi reproduzida (provavelmente em função da própria heterogeneidade). A figura 3.10 mostra o espectro gama de uma amostra de sílica preparada a partir da água de abastecimento.

- O *carvão ativado*, a exemplo do gesso, também apresentou uma concentração natural de flúor variável de uma amostra para outra do mesmo lote. Ainda assim decidiu-se investigar o material mais detalhadamente. A exemplo do que ocorreu com a sílica, algumas amostras pré-concentradas se mostraram homogêneas e outras não. Algumas amostras feitas em replicata apresentaram rendimentos gama compatíveis entre si, outras não. Isso torna extremamente difícil tirar quaisquer conclusões quantitativas dos resultados. Não se pode nem afirmar se a heterogeneidade observada nas amostras pré-concentradas se deve ao processo de adsorção ou à variabilidade do teor natural de flúor no carvão. As figuras 3.11 e 3.12 mostram as curvas de rendimento gama em função da concentração de flúor em solução, para soluções puras e para a amostra de água comum. Apesar da variabilidade dos resultados em algumas amostras, pode-se afirmar com alguma segurança, comparando as escalas das figuras 3.11 e 3.12, que o carvão ativado adsorve significativamente mais flúor em água deionizada do que em água comum. A figura 3.13 mostra o espectro gama de uma amostra de carvão ativado preparada a partir da água de abastecimento.

- O *oxido de zircônio* não apresentou nenhum teor mensurável de flúor natural. A adsorção em soluções puras mostrou evoluir de maneira aproximadamente linear com a concentração inicial, como mostra a figura 3.14. Para a amostra de água comum, no entanto, os mesmos problemas de variabilidade se repetiram. A figura 3.15 mostra os resultados para esta amostra. Novamente, apesar destes problemas, foi possível concluir, pelos mesmos argumentos apresentados para o carvão ativado, que a adsorção de flúor é significativamente maior em água deionizada do que em água comum. A figura 3.16 mostra o espectro gama de uma amostra de óxido de zircônio preparada a partir da água de abastecimento.

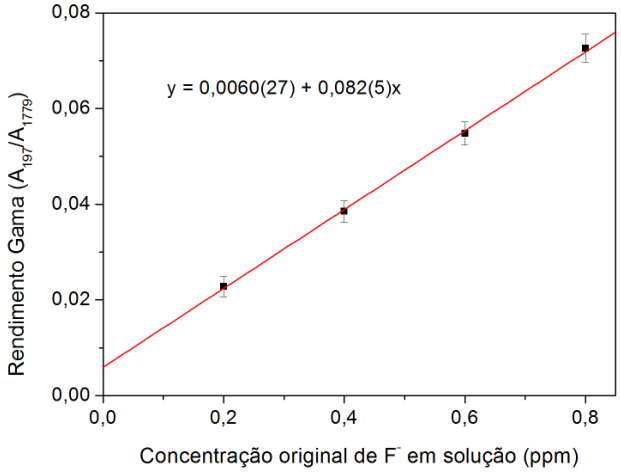

Figura 3.7: Adsorção de flúor em SiO_2 para soluções puras.

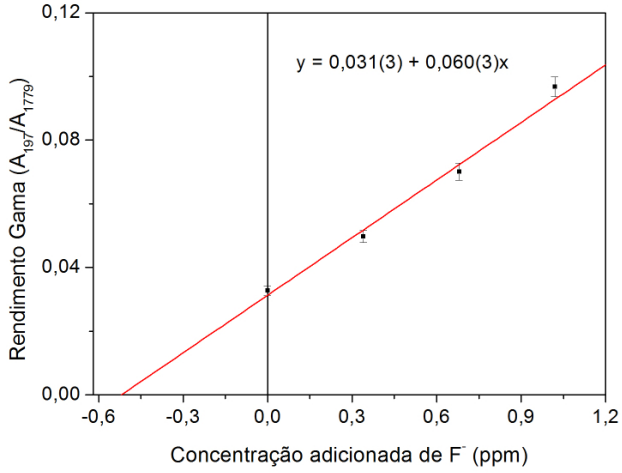

Figura 3.8: Adsorção de flúor em SiO_2 para água de abastecimento.

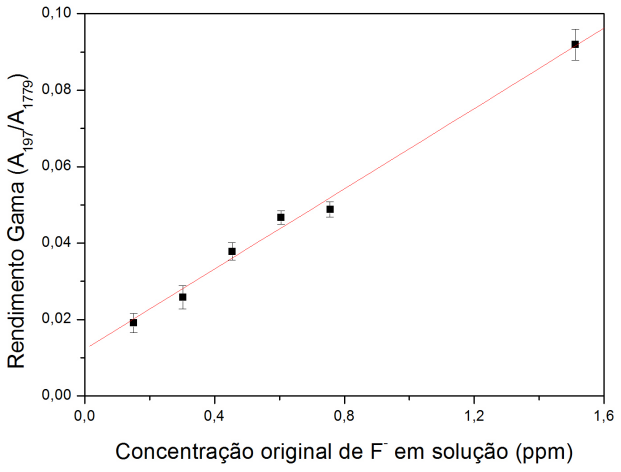

Figura 3.9: Adsorção de flúor em SiO_2 para soluções puras - segunda medida.

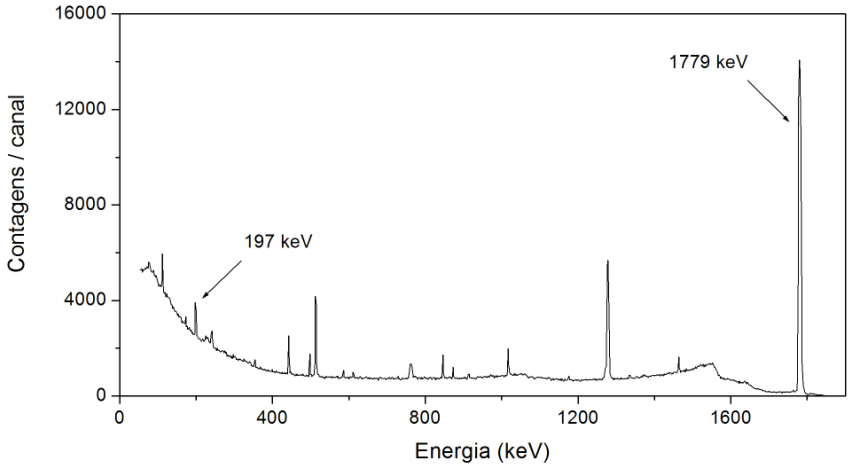

Figura 3.10: Espectro gama de uma amostra de sílica.

Uma das hipóteses formuladas para explicar a variabilidade dos resultados foi uma possível não-uniformidade dos grãos dos materiais, tanto em termos de tamanho quanto de porosidade. A figura 3.17 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de alguns grãos de sílica. Embora os grãos tenham dimensões significativamente diferentes, é possível que em solução, e sob agitação, os grãos maiores se dividam em grãos menores. Para investigar características de porosidade, foi feita uma imagem ampliada de um dos grãos. Esta imagem está apresentada na figura 3.18, onde nota-se que não foi possível obter a resolução necessária para observar estruturas de poros na superfície do material.

Em resumo, nenhuma das tentativas de pré-concentração em materiais sólidos pro-

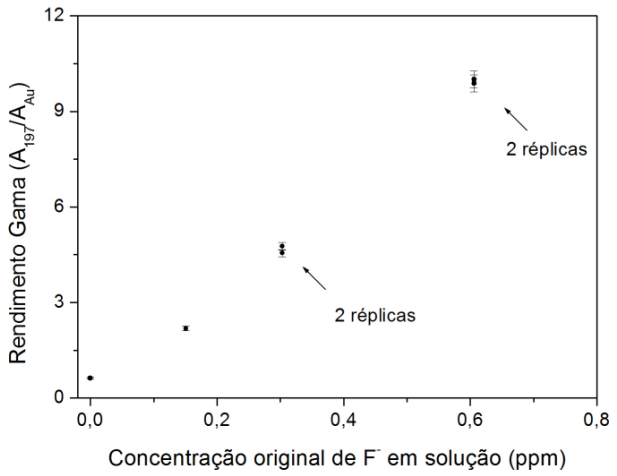

Figura 3.11: Adsorção de flúor em carvão ativado para soluções puras.

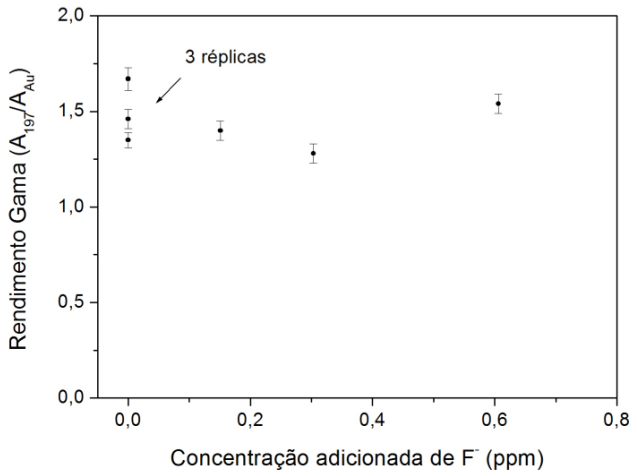

Figura 3.12: Adsorção de flúor em carvão ativado para água de abastecimento.

duziu resultados satisfatórios, no sentindo de possibilitar uma conversão precisa e confiável entre o sinal analítico (rendimento gama) e a concentração de flúor na amostra inicial de água. Diversas tentativas de mudança na preparação das amostras foram feitas, mas não foi possível, por nenhum método e com nenhum material, preparar duas amostras pré-concentradas "iguais". A heterogeneidade da distribuição de flúor nos materiais se mostrou o principal fator limitante para a análise quantitativa. Sem a garantia de resultados reprodutíveis, nenhum método analítico pode ser considerado satisfatório.

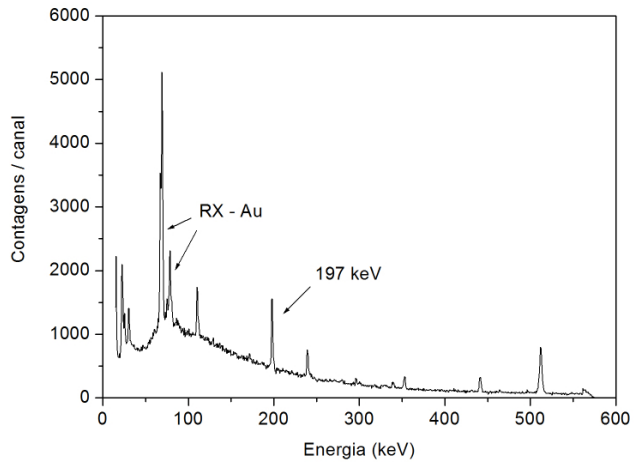

Figura 3.13: Espectro gama de uma amostra de carvão.

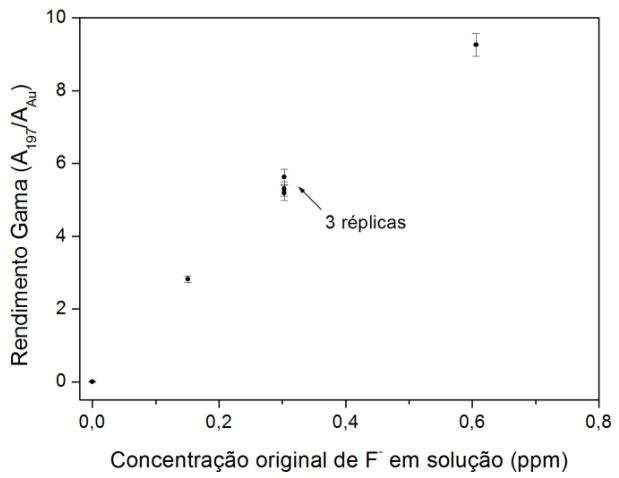

Figura 3.14: Adsorção de flúor em ZrO_2 para soluções puras.

3.3 Tentativa bem-sucedida de pré-concentração

Em uma pesquisa na literatura sobre métodos de pré-concentração de fluoreto em solução aquosa, teve-se contato com o artigo *Development of an In Situ Evaporation System for the Preconcentration of Anionic Impurities in High Purity Water* [Dhavile et al., 2007]. Neste trabalho, os autores se propõe a determinar traços de ânions em água deionizada, na região de concentrações de ng/L (ppt), pela técnica de cromatografia iônica. Como este valor está abaixo do limite de detecção da técnica, foi desenvolvido um método de pré-concentração. O método, bastante simples, consiste em evaporar, em um béquer de polietileno, 100 mL da amostra (água deionizada) até

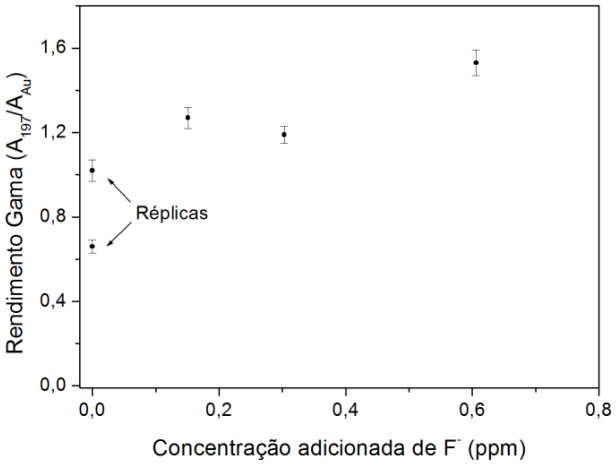

Figura 3.15: Adsorção de flúor em ZrO_2 para água de abastecimento.

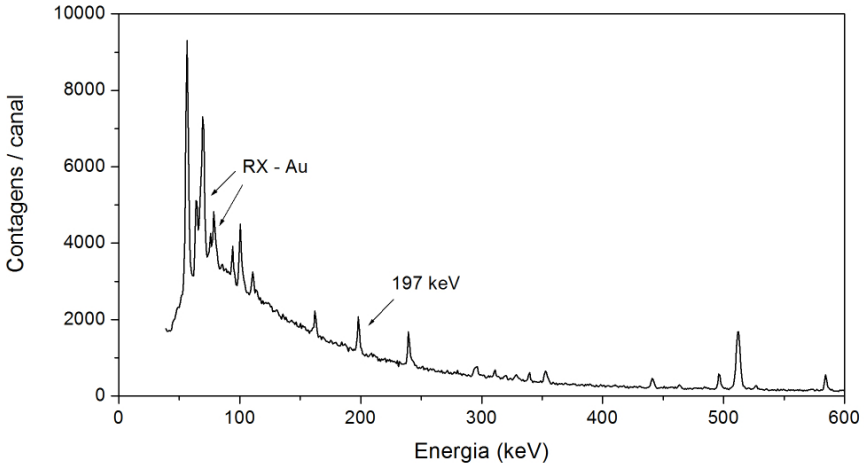

Figura 3.16: Espectro gama de uma amostra de óxido de zircônio.

a secagem[14]. Em seguida, o béquer é "lavado" com 0,5 mL da própria água deionizada. Este volume é então analisado no cromatógrafo. Se não houvesse perda de fluoreto no processo, a redução do volume de 100 mL para 0,5 mL proporcionaria um fator de concentração igual a 200. Para verificar isso, os autores realizam uma experiência de *recuperação*, adicionando uma quantidade conhecida de flúor em uma amostra inicial de água e analisando a amostra pré-concentrada. A conclusão é que a recuperação do fluoreto é compatível com 100%, isto é, a perda do íon em todo o processo pode ser considerada desprezível.

[14] O sistema de evaporação desenvolvido pelos autores tem, na verdade, alguns refinamentos. Para os obejtivos deste trabalho, no entanto, eles são irrelevantes.

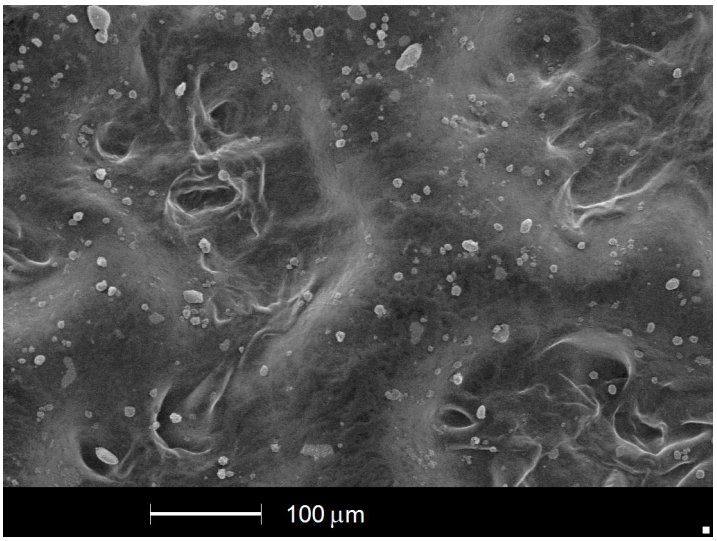

Figura 3.17: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de grãos de SiO_2.

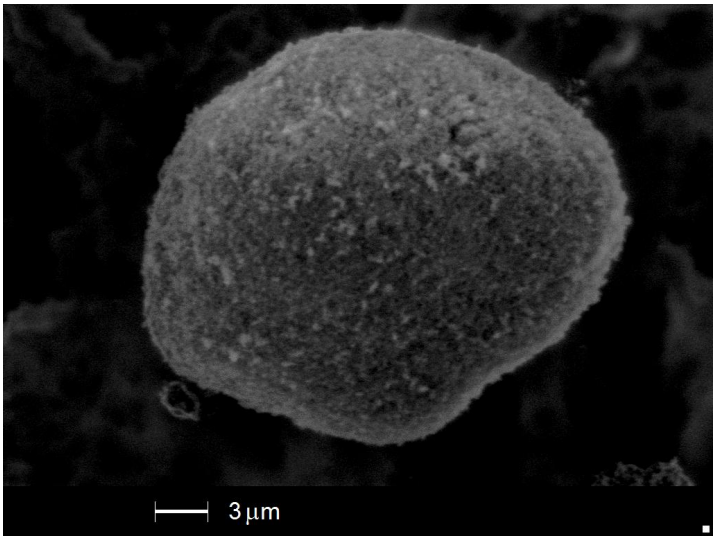

Figura 3.18: Imagem ampliada de um dos grãos de SiO_2.

Este método de pré-concentração foi considerado amplamente vantajoso em relação aos anteriores, principalmente pelo fato da amostra final encontrar-se na fase líquida. Isto elimina completamente, pelo menos em princípio, o problema de heterogeneidade. A fim de verificar se o método seria válido também para amostras de água comum, de abastecimento, foi feito um teste preliminar. Em um béquer de polipropileno, 500 mL de água comum, coletada na torneira, foram colocados em um banho térmico a 50 °C para evaporação. No entanto, ao contrário do procedimento adotado no artigo, o processo foi interrompido antes da secagem completa, quando o volume de água atingiu 66,5 mL. Uma alíquota de 5 mL desta solução pré-concentrada foi diluída em

água deionizada até um volume de 50 mL[15]. Assim, se não houvesse perda de fluoreto, a razão entre as concentrações de flúor nesta solução final e na solução original deveria valer $\frac{500}{66,5}\frac{1}{10} \approx 0,752$. Para verificar isso, as duas amostras foram analisadas no Instituto Adolfo Lutz, pela técnica do eletrodo íon-seletivo (uma alíquota da água coletada na torneira havia sido previamente separada). As concentrações medidas foram de 0,433 ppm (amostra pré-concentrada e diluída) e 0,573 ppm (amostra original)[16], resultando em uma razão de 0,755, em pleno acordo com o valor esperado. Isto demonstrou que também para água comum não há perda de fluoreto na evaporação. O método de pré-concentração mostrou-se, assim, adequado para os objetivos deste trabalho.

3.4 Procedimento experimental

3.4.1 Preparação de amostras

Foram analisadas cinco amostras de água provenientes de três sistemas de abastecimento da cidade de São Paulo. As amostras denominadas 1, 2 e 3 foram coletadas diretamente da torneira em locais servidos pelos sistemas de abstecimento Alto Cotia, Guarapiranga e Cantareira, respectivamente [SABESP, 2008]. As amostras 4 e 5 foram preparadas a partir de uma outra amostra do sistema Cantareira, denominada amostra x. A amostra 4 resultou da diluição da amostra x em 50% (isto é, um certo volume da amostra foi misturado a um volume igual de água deionizada). A amostra 5 resultou da adição de aproximadamente 0,5 ppm de fluoreto, na forma de H_2SiF_6, à amostra x. O objetivo da preparação destas duas últimas amostras foi testar o método em diferentes regiões de concentração de fluoreto.

A fim de verificar a validade do método desenvolvido neste trabalho, alíquotas das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 foram enviadas para os seguintes laboratórios, para um exame intercomparativo:

- Laboratório de Bioquímica Oral da Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP;
- Seção de Águas do Instituto Adolfo Lutz;
- Divisão de Alimentos da Secretaria Municipal de Abastecimento de São Paulo;

[15] A razão deste procedimento aparentemente ilógico de pré-concentração seguida de diluição ficará claro na próxima nota de rodapé.

[16] O objetivo da pré-concentração seguida de diluição foi que as duas amostras tivessem aproximadamente a mesma concentração, para serem medidas na mesma faixa de calibração do eletrodo íon-seletivo.

- Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e

- Laboratório de Materiais de Referência Inorgânicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

Nos três primeiros laboratórios a análise foi feita pela técnica do eletrodo íon-seletivo, enquanto os outros dois utilizaram a técnica de cromatografia de íons. Todas as amostras foram armazenadas e enviadas para os laboratórios em recipientes plásticos. O intervalo de tempo entre a coleta e a análise não ultrapassou cinco meses, período no qual a solução de fluoreto é estável [Prado et al., 1992].

Para a análise PIGE, as amostras foram pré-concentradas da maneira descrita a seguir. Partindo-se de um volume inicial de 250 mL, as amostras foram evaporadas até volumes finais de aproximadamente 15 mL. A evaporação foi feita em béquers de polipropileno de 150 mL, colocados em um banho térmico de glicerina com controle automático de temperatura por resistência elétrica. A temperatura da glicerina foi mantida em aproximadamente 90°C. A temperatura das amostras de água foi monitorada regularmente e permaneceu estável em torno de 60°C, com flutuações de 1 a 2 °C. O tempo total de evaporação foi de aproximadamente 24 horas. A figura 3.19 mostra o arranjo experimental. Algumas amostras foram evaporadas em uma estufa, à mesma temperatura de 60°C. Esta alternativa, no entanto, não se mostrou vantajosa, pois elevou o tempo de evaporação para cerca de 5 dias. A figura 3.20 mostra as amostras na estufa.

Os 250 mL de cada amostra foram evaporados em pequenas frações. O béquer em nenhum momento foi preenchido com um volume de água maior do que 50 mL. O objetivo desse fracionamento foi limitar a área de contato da solução com as paredes do béquer, para evitar possíveis perdas de flúor por adsorção. Assim, quando o volume de água no béquer atingia cerca de 20 mL, o mesmo era preenchido com a amostra original até a marca de 50 mL. Ao final do processo, quando o volume inicial havia sido reduzido para cerca de 15 mL, os béquers eram retirados do banho térmico e agitados suavemente por alguns minutos. Este procedimento teve como objetivo "lavar" as paredes do béquer, isto é, recolocar em solução os íons que eventualmente estivessem nelas adsorvidos. A água foi então retirada do béquer e pesada em uma balança analítica, para uma determinação precisa do volume (o volume foi calculado, evidentemente, a partir da densidade da água).

Uma solução de fluoreto de 100 ppm foi preparada a partir da diluição de 110,5 mg de NaF (Carlo Erba reagents) em 500 mL de água milli-Q. Ela foi usada em

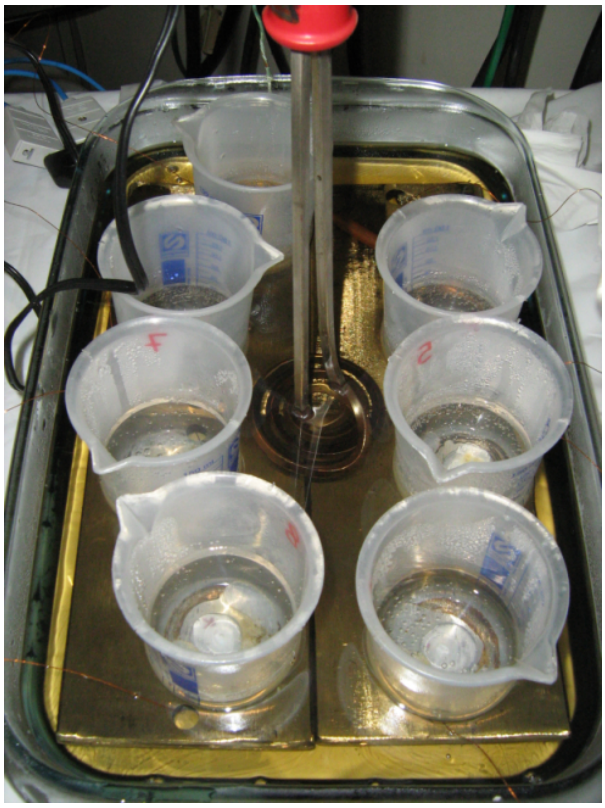

Figura 3.19: Amostras evaporando em um banho térmico de glicerina.

Figura 3.20: Amostras evaporando em uma estufa.

todas as diluições necessárias para as medidas, servindo como padrão de calibração em concentração.

3.4.2 Análise PIGE

Conforme mencionado na etapa de investigação dos limites de detecção, a irradiação de amostras de água com a energia de feixe do LAMFI (2,7 MeV) se mostrou mais vantajosa do que com a energia do Pelletron (4 MeV). Posteriormente, entretanto, foi identificado no LAMFI um problema com vazamento do gás SF_6, usado como isolante elétrico no tanque do acelerador. Este vazamento causou problemas críticos de contaminação de flúor nas amostras medidas no laboratório. Por esse motivo, todas as irradiações foram feitas no acelerador Pelletron, no mesmo arranjo experimental de feixe externo descrito anteriormente para a determinação do limite de detecção. O detector de raios gama (modelo Canberra com cristal de germânio de 50 cm^3) foi posicionado a aproximadamente 90° em relação à direção do feixe, cerca de 7 cm distante da amostra e envolto por uma blindagem de chumbo, como mostra a figura 3.21. A mesma energia primária de feixe de 4,2 MeV foi usada (4 MeV de incidência sobre a amostra, considerando a perda de energia nas folhas de kapton e no ar). Para isso o acelerador operou em uma condição atípica, com apenas 2 MV de tensão no terminal de carga. O diâmetro do feixe foi limitado por um colimador de tântalo de 5 mm de diâmetro, posicionado cerca de 12 cm antes da janela de saída. As amostras foram irradiadas com correntes de feixe de aproximadamente 60 nA, durante intervalos de tempo que variaram entre 10 e 25 minutos. Para a aquisição dos espectros gama, foi utilizada uma eletrônica bastante simples. O sinal do detector foi levado a um amplificador ORTEC 4026, e daí para um sistema de aquisição de dados CAMAC [Ribas, 2002].

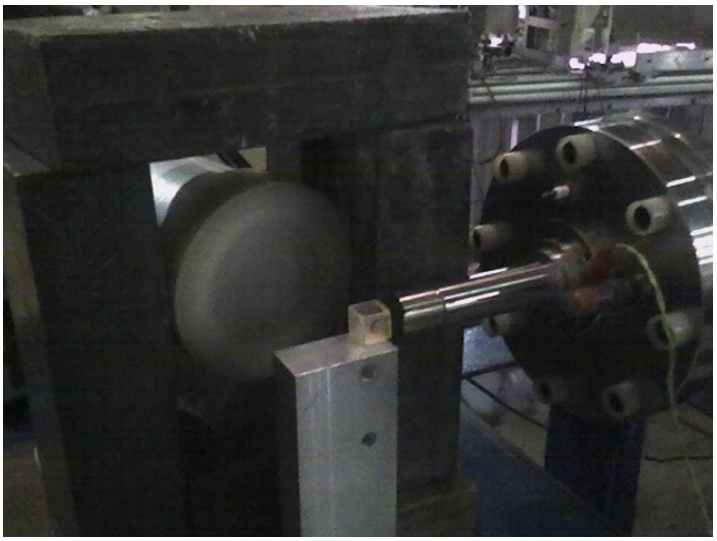

Figura 3.21: Arranjo experimental para as medidas no acelerador Pelletron.

Antes da irradiação de cada amostra, a cubeta de nylon era enxaguada duas vezes com a própria amostra a ser analisada. Para verificar alguma eventual contaminação do porta-amostras (por adsorção de flúor às paredes, por exemplo), irradiações periódicas de água deionizada eram feitas. Nenhuma contaminação foi observada. Um suporte fixo garantiu o posicionamento exato do porta-amostras a cada irradiação.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, os resultados da análise de flúor em água pela técnica PIGE são apresentados e discutidos. Em seguida estes resultados são confrontados com os dos laboratórios que participaram do exame intercomparativo. Na parte final do capítulo é feita uma avaliação do método proposto.

4.1 Resultados PIGE

Da solução-padrão de 100 ppm de fluoreto foram feitas diluições de 10, 20 e 30 ppm. A partir da irradiação destas amostras e de um branco (água deionizada), foi levantada uma curva de calibração entre o rendimento gama de 197 keV (Y_{197}) e a concentração de fluoreto em água. O resultado está apresentado no gráfico da figura 4.1.

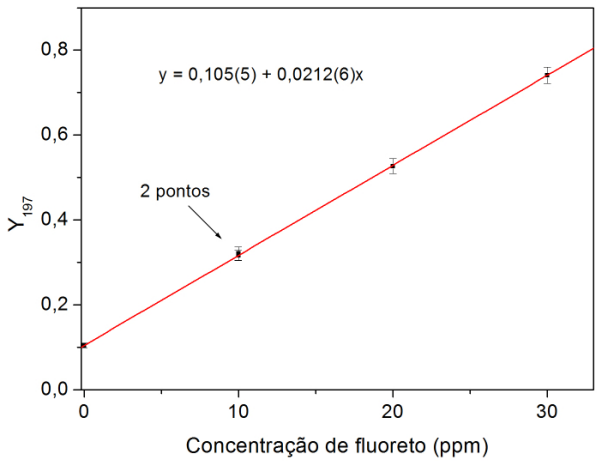

Figura 4.1: Calibração entre rendimento gama e concentração de flúor.

O rendimento apresentado está normalizado, como discutido nos capítulos anteri-

ores, pela intensidade do sinal gama de 1982 keV da reação $(p, p'\gamma)$ com o ^{18}O da água, isto é:

$$Y_{197} = \frac{A_{197}}{A_{1982}} \tag{4.1}$$

onde A_{197} e A_{1982} são as áreas dos respectivos picos no espectro gama. As áreas e suas incertezas foram calculadas a partir de um ajuste de mínimos quadrados (os picos foram ajustados por uma função gaussiana sobreposta a um fundo quadrático) [Bevington, 2003]. A reta de calibração, cuja equação aparece no gráfico, foi ajustada também pelo método dos mínimos quadrados. Foram levadas em conta no ajuste todas as incertezas envolvidas, inclusive as covariâncias entre as concentrações de 10, 20 e 30 ppm (as concentrações são covariantes pois foram todas preparadas a partir do mesmo padrão).

Logo chama a atenção nos resultados o coeficiente linear não nulo da reta de calibração. Isto é, a irradiação de um branco produz um rendimento gama significativo em 197 keV. Isto poderia indicar uma contaminação de flúor em alguma parte do arranjo experimental. Isso foi exaustivamente investigado e a hipótese de contaminação foi descartada. Os raios gama de 197 keV emitidos pelo branco são provenientes da reação (p, γ) com o ^{18}O da água. Conforme mencionado no capítulo 2, Grambole e colaboradores reportam que a intensidade deste sinal interferente equivale, para um feixe de 3,4 MeV, a um sinal de 6 ppm de flúor. Neste trabalho, a concentração equivalente foi calculada em 4,9(3) ppm, a partir da interceptação entra a reta ajustada e o eixo das abcissas. A diferença entre os valores deve-se à diferença da energia do feixe de prótons: entre 3,4 e 4,0 MeV (energia usada neste trabalho), o rendimento integrado da emissão de 197 keV da reação $^{19}F(p, p'\gamma)^{19}F$ é maior que o da reação $^{18}O(p, \gamma)^{19}F$.

A figura 4.1 mostra, como previsto pela equação 2.12, que existe uma relação linear muito bem definida entre o rendimento gama e a concentração de flúor em solução. No entanto, o real interesse da metodologia proposta neste trabalho é determinar a relação entre o rendimento de uma amostra pré-concentrada e a concentração da amostra *original*. Para isso, foram preparadas soluções de 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6 ppm de fluoreto em água deionizada. Partindo de volumes iniciais de 250 mL, estas amostras foram evaporadas até volumes finais entre 10 e 16 mL, de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior. As amostras pré-concentradas foram então irradiadas. A componente do flúor no rendimento gama de 197 keV foi obtida pela diferença entre os rendimentos totais (normalizados) da amostra e do branco, este último dado pelo coeficiente linear da reta da figura 4.1:

$$Y_F = \frac{A_{197}}{A_{1982}} - 0,105 \tag{4.2}$$

Como cada amostra foi evaporada até um volume final diferente[1], os rendimentos Y_F foram corrigidos pelo fator de redução de volume f_{rv}:

$$f_{rv} = \frac{V_f}{V_i} \tag{4.3}$$

onde V_f e V_i são os volumes final e inicial, em mL, de cada amostra evaporada (V_i=250 mL para todas elas). O gráfico de $Y_F \cdot f_{rv}$ em função da concentração original de fluoreto em solução está apresentado na figura 4.2. O ajuste da reta levou em conta as covariâncias entre os quatro valores de Y_F, originadas da subtração do valor comum $0,105$.

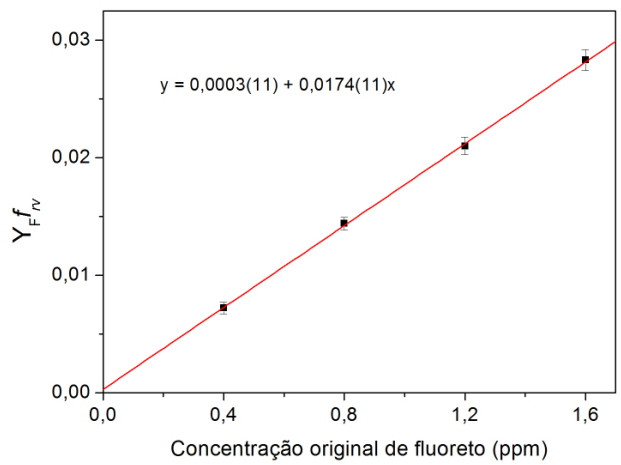

Figura 4.2: Curva de pré-concentração.

Os resultados mostram que também existe uma proporcionalidade bem definida entre as concentrações das amostras originais e pré-concentradas. Entretanto, o menor coeficiente angular desta reta ($a_2 = 0,0174 \pm 0,0011$) em relação ao da reta de calibração da figura 4.1 ($a_1 = 0,0212 \pm 0,0006$) indica que, para soluções de fluoreto *em água deionizada*, há perda de íons na evaporação. Com efeito, os coeficientes angulares de cada reta são dados por:

$$a_1 = \frac{Y_F}{C_F} \tag{4.4}$$

[1]Da maneira como a evaporação foi feita, não foi possível estabelecer um controle muito preciso do volume final da água nos béquers.

e

$$a_2 = \frac{Y_F f_{rv}}{C_{F_{original}}} \tag{4.5}$$

onde C_F e $C_{F_{original}}$ são, respectivamente, as concentrações de flúor na amostra irradiada e na amostra original ($C_F = m_F/V$, isto é, a massa de flúor por unidade de volume da solução). A razão entre os coeficientes angulares é, então, dada por:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{C_F f_{rv}}{C_{F_{original}}} = \frac{m_F}{m_{F_{original}}} \tag{4.6}$$

Portanto, se esta razão é menor do que 1, como os resultados indicam com pequena probabilidade de erro, então a massa de flúor na solução pré-concentrada é menor do que na solução original. Isto é, para as soluções de fluoreto *em água deionizada* usadas no levantamento da curva da figura 4.2, há perda de íons de flúor na evaporação. Embora tenha sido obtido em outra região de concentrações, este resultado parece se opor aos de Dhavile e colaboradores, já mencionados na seção 3.3, que asseguram que os íons de flúor não são perdidos na evaporação. Uma afirmação mais categórica, no entanto, exigiria um estudo com dados mais precisos.

Este problema da perda de fluoreto é de fundamental importância neste trabalho, pois disso depende a conversão entre a concentração da amostra pré-concentrada, determinada experimentalmente, e a concentração da amostra original, que é a quantidade de interesse. Se não há perda, o fator de conversão é simplesmente f_{rv}. Caso contrário, f_{rv} deve ser corrigido por um fator de perda de flúor, $\frac{m_F}{m_{F_{original}}}$, a ser determinado experimentalmente e que pode, em princípio, variar para cada amostra.

Para verificar se a perda de fluoreto acontece na evaporação de amostras de água comum, foram feitas medidas das amostras 2, 3 e 5 pelo método de adição de padrão[2]. De maneira semelhante ao que foi descrito na seção 3.2 para a pré-concentração por adsorção, cada amostra foi dividida em quatro alíquotas de 247 mL. À primeira alíquota foram adicionados 3 mL de água deionizada. Às outras três, foram adicionados 3 mL de soluções de fluoreto de $\frac{1}{3}100$, $\frac{2}{3}100$ e 100 ppm, que resultaram em concentrações *adicionadas* de 0,4, 0,8 e 1,2 ppm nas soluções finais. Estas amostras foram pré-concentradas e irradiadas. Como as medidas foram feitas em um outro dia, com uma energia de feixe e um posicionamento do detector em relação à amostra ligeiramente diferentes daqueles usados para o levantamento das curvas 4.1 e 4.2, foi levantada outra curva de calibração, com as mesmas soluções de 10, 20 e 30 ppm. Esta nova

[2]Embora o teste preliminar descrito na seção 3.3 já tivesse indicado que na água comum não há perda de fluoreto, decidiu-se checar novamente essa propriedade com outras amostras.

curva de calibração está apresentada na figura 4.3.

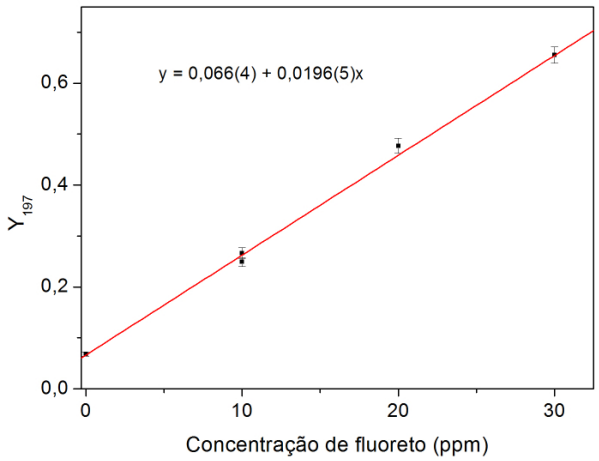

Figura 4.3: Segunda curva de calibração.

Os resultados das medidas das soluções pré-concentradas a partir das amostras 2, 3 e 5 estão apresentados nos gráficos das figuras, 4.4, 4.5 e 4.6. Os rendimentos Y_F foram calculados de acordo com a expressão 4.2, porém substituindo o valor 0,105 por 0,066, de acordo com o coeficiente linear da reta de calibração da figura 4.3, levantada no dia destas experiências.

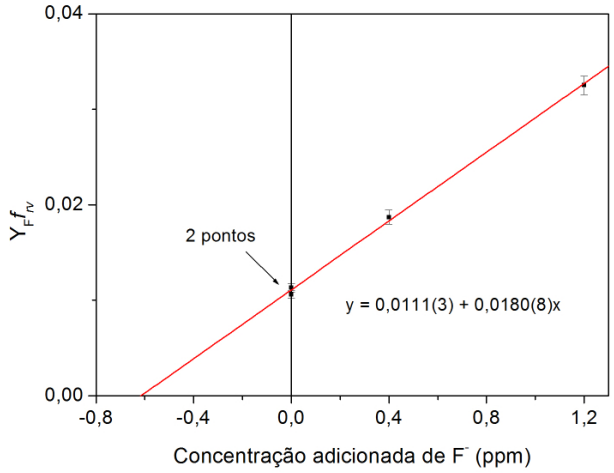

Figura 4.4: Análise da amostra 2 por adição de padrão.

Os coeficientes angulares das retas das figuras 4.4, 4.5 e 4.6 se mostraram compatíveis entre si e com o da reta da figura 4.3. Estes resultados, em conjunto com o teste preliminar descrito na seção 3.3, sustentam a hipótese de que, ao contrário do

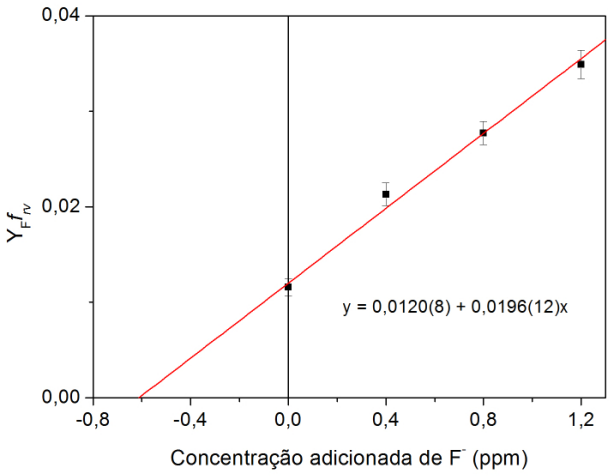

Figura 4.5: Análise da amostra 3 por adição de padrão.

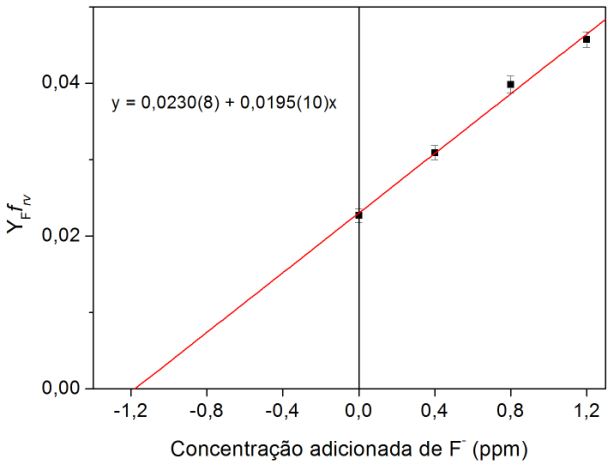

Figura 4.6: Análise da amostra 5 por adição de padrão.

que acontece em água deionizada, os íons fluoreto em água comum não se perdem na evaporação. Uma possível explicação para essa diferença de comportamento é que a interação com outros íons e moléculas presentes na água comum dificulte a passagem do flúor para o estado gasoso. Embora não seja objetivo deste trabalho aprofundar os aspectos físico-químicos envolvidos na evaporação do flúor, é importante chamar a atenção para o fato de que a presença de outros íons em solução é determinante no processo. Thangavel e colaboradores, em um trabalho que tem por objetivo analisar traços de fluoreto em ácidos, separam este íon da matriz justamente por destilação [Thangavel et al., 2005]. Isto é, em meio ácido, onde há abundância de íons H^+, o fluoreto tem maior facilidade de evaporar do que em meio neutro ou básico.

Das curvas 4.4, 4.5 e 4.6 é possível extrair o valor da concentração original de flúor nas amostras 2, 3 e 5, respectivamente. Se a e b são os coeficientes angular e linear de cada curva, a concentração original é dada simplesmente por:

$$c_{F_{original}} = \frac{b}{a} \cdot \frac{250}{247} \tag{4.7}$$

onde o fator 250/247 corrige a "diluição" resultante da adição de 3 mL sobre os 247 mL da amostra original. As concentrações obtidas por meio desta expressão para as amostras 2, 3 e 5 foram de 0,62(3), 0,62(7) e 1,19(10) ppm, respectivamente. As incertezas foram calculadas considerando as variâncias e covariâncias dos parâmetros a e b obtidos do ajuste das retas.

Uma vez verificada a ausência de perda de flúor na evaporação das amostras 2, 3 e 5, as amostras 1 e 4 foram pré-concentradas sem a necessidade do procedimento de adição de padrão. 250 mL de cada amostra foram evaporados até volumes de aproximadamente 10 mL. As duas soluções resultantes foram então irradiadas. A concentração original de flúor nas amostras 1 e 4 foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$c_{F_{original}} = \frac{Y_F f_{rv}}{\bar{a}} \tag{4.8}$$

O valor $\bar{a}$ foi calculado pela média dos coeficientes angulares das retas das figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6. Tanto a média quanto sua incerteza foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados. As concentrações para as amostras 1 e 4, calculadas pela expressão 4.8 foram de 0,67(3) e 0,29(3) ppm, respectivamente. As incertezas nas concentrações foram obtidas por propagação simples das incertezas nas variáveis da expressão 4.8.

4.2 Intercomparação

A tabela 4.1 apresenta as concentrações de fluoreto nas amostras 1 a 5, em ppm, determinadas pelos laboratórios participantes do exame intercomparativo. Embora alguns laboratórios tenham feito medidas em replicata das amostras, os valores da tabela são resultados de **uma única medida**, escolhida aleatoriamente no conjunto de replicatas. Isto foi feito para que os resultados de cada laboratório pudessem ser comparados em "igualdade de condições" (seria inadequado comparar um valor determinado em uma única medida com outro determinado em uma média de várias medidas). As demais medidas em replicata, no entanto, foram usadas posteriormente para calcular os valores de referência para as concentrações de cada amostra.

Tabela 4.1: Resultados do exame intercomparativo (valores em ppm).

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Laboratório A	0,657(5)	0,637(5)	0,667(5)	0,330(5)	1,199(5)
Laboratório B	0,670(5)	0,640(5)	0,630(5)	0,320(5)	1,180(5)
Laboratório C	0,653(5)	0,654(5)	0,673(5)	0,326(5)	1,248(5)
Laboratório D	0,557(9)	0,544(9)	0,551(9)	0,275(9)	1,067(9)
Laboratório E	0,600(25)	0,600(25)	0,620(25)	0,390(25)	1,100(25)
PIGE	0,67(3)	0,62(3)	0,62(7)	0,29(3)	1,19(10)

Antes de proceder à analise intercomparativa, algumas observações a respeito das incertezas nos valores da tabela 4.1 são necessárias. As incertezas nos valores PIGE foram calculadas de maneira rigorosa, de acordo com procedimentos já descritos. Contribui para esse rigor o fato da principal fonte de incerteza, as contagens no espectro gama, ter sua distribuição de probabilidades, a distribuição de Poisson, conhecida *a priori*. Por outro lado, os laboratórios A-E forneceram apenas os valores das medidas de cada amostra. Para uma estimativa da incerteza nesses valores, solicitou-se a cada laboratório que fosse realizada uma série de 5 medidas em replicata de uma das amostras. O desvio padrão dessa série foi usado como incerteza das medidas, mas este certamente não é um procedimento rigoroso. Em primeiro lugar, o desvio padrão da série de replicatas não incorpora fontes de incerteza como o erro da solução-padrão usada para levantar a curva de calibração. Em segundo lugar, o desvio padrão pode variar significativamente de uma medida para outra. Isso foi observado nos resultados de alguns laboratórios que mediram replicatas de mais de uma amostra. Portanto, as incertezas apresentadas nos valores dos laboratórios A-E são estimativas de ordem de grandeza. Essa questão das incertezas voltará a ser discutida adiante.

O primeiro ponto que chama a atenção nos resultados da tabela 4.1 são os valores do laboratório D, sistematicamente mais baixos do que os demais por uma fração aproximadamente constante. Uma possível explicação para isso é um erro na concentração da solução-padrão usada para levantar a curva de calibração. Este problema foi discutido com o responsável técnico pelo laboratório, que confirmou a hipótese de erro no padrão. Assim, os resultados do laboratório D não foram considerados na determinação dos valores de referência das cinco amostras.

O conjunto de valores mais coerentes entre si na tabela 4.1 parece ser o dos laboratórios A, B e C. Os valores do laboratório E também parecem subestimados em relação a estes, exceto o da amostra 4, que está superestimado. No entanto, sem esti-

mativas mais precisas das incertezas, é difícil fazer um teste estatístico para verificar se estes valores são compatíveis com os demais. Ao contrário do laboratório D, não foi encontrado um motivo suficientemente forte para desconsiderar os dados do laboratório E. Decidiu-se, assim, tomar como a melhor estimativa do *valor verdadeiro* da concentração de cada amostra, isto é, o valor de referência, a média aritmética dos resultados dos laboratórios A, B, C e E[3]. Para o cálculo do valor de cada laboratório, foram consideradas todas as medidas de cada amostra (incluindo as replicatas). A tabela 4.2 mostra esses valores médios. As incertezas apresentadas foram calculadas a partir do desvio padrão da média dos quatro valores. Os resultados obtidos pela técnica PIGE também são apresentados, para facilitar a comparação.

Tabela 4.2: Valores de referência para as amostras 1 a 5.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Média de A, B e C	0,645(16)	0,632(11)	0,648(13)	0,341(17)	1,18(3)
PIGE	0,67(3)	0,62(3)	0,62(7)	0,29(3)	1,19(10)

Para as cinco amostras analisadas, os valores obtidos neste trabalho pela técnica PIGE são compatíveis com os valores de referência (médias dos laboratórios A, B, C e E). Isto demonstra que o método de análise desenvolvido pode ser considerado *exato*, no sentido do termo usado para validação [Barros, 2002]. Os erros sistemáticos, se existirem, são desprezíveis frente aos erros estatísticos das medidas. Este é um resultado extremamente importante, uma vez que a exatidão "*constitui a chave para o propósito de validação*" [Brito et al., 2003]. É a ausência de erros sistemáticos que assegura que os resultados de um método são corretos, dentro de critérios probabilísticos estabelecidos pelo erro estatístico.

Além da exatidão, um quesito importante para a validação de um método analítico é a sua *precisão*, avaliada normalmente em termos do desvio padrão de uma série de medidas em replicata de uma amostra homogênea [Barros, 2002], [Brito et al., 2003]. As precisões dos resultados PIGE neste trabalho foram da ordem de 5 a 10%. Estes números refletem basicamente a incerteza nas áreas dos picos gama de 197 e 1982 keV, particularmente do primeiro. A influência de f_{rv}, a outra variável experimental relevante, na precisão final da concentração é desprezível quando comparada à das áreas de pico, em função da grande precisão das medidas na balança analítica. Comparada aos valores estimados para os laboratórios A, B, C, D e E, a precisão dos resultados

[3]Um cálculo mais sofisticado da média, como o de mínimos quadrados, não foi feito por falta de estimativas precisas das incertezas de cada valor.

PIGE é significativamente menor[4]. Entretanto, uma análise cuidadosa dos valores da tabela 4.1 revela discrepâncias entre alguns resultados destes laboratórios, as quais indicam ou a existência de erros sistemáticos ou a subestimação da precisão das medidas. Por exemplo, os resultados do laboratório C para a amostra 5, do laboratório B para a amostra 3 e do laboratório E para a amostra 4 indicam diferenças para o valor de referência que não podem ser atribuídas somente à flutuação estatística. Portanto, ou a precisão real desses resultados é menor do que a estimada pelo desvio padrão da série de medidas em replicata ou as metodologias de análise contêm erros sistemáticos. Deste ponto de vista, as incertezas dos resultados PIGE, embora maiores, podem ser consideradas mais confiáveis do que as estimadas para os outros laboratórios. Algumas possibilidades de redução dessas incertezas serão discutidas a seguir.

4.3 Avaliação do método proposto

De acordo com a discussão feita na seção anterior, o método de análise desenvolvido neste trabalho se mostrou adequado em relação ao critério fundamental de *exatidão*. A precisão, por outro lado, ainda é baixa para que o método possa se tornar "competitivo" com outros já bem estabelecidos para a análise de flúor em água, como o eletrodo íon-seletivo ou a cromatografia de íons. Entretanto, existem algumas perspectivas para melhorar essa característica do método. Conforme mencionado, o principal fator limitante para a precisão dos valores finais de concentração é a área do pico de 197 keV. Uma das maneiras de aumentar a precisão nessa variável é através do simples aumento do número de contagens no pico. Isso pode ser feito tanto pelo aumento da carga de feixe quanto pelo aumento da concentração das amostras pré-concentradas. A carga pode ser aumentada com irradiações mais longas e/ou com maior corrente de feixe (o valor de 50 nA usado neste trabalho certamente pode ser maior). A concentração, por sua vez, pode ser aumentada por meio da evaporação das amostras originais de água até volumes menores. O limite para a pré-concentração é uma questão aberta. Neste trabalho, as amostras foram concentradas em um fator de 15 a 20, mas no já mencionado trabalho de Dhavile e colaboradores esse número chegou a 200 [Dhavile et al., 2007].

Outra possibilidade para reduzir a incerteza na área do pico gama é a redução das contagens de fundo. Já na etapa de determinação dos limites de detecção foi observado

[4]A qualificação do termo *precisão* pode dar origem a ambiguidades. Neste caso, uma precisão menor significa uma incerteza estatística relativa maior. Em outra palavras, aumentar a precisão significa melhorar a análise.

que a energia de feixe usada no acelerador do LAMFI (2,7 MeV) é mais favorável para a análise de flúor em água do que os 4 MeV usados no acelerador Pelletron. A principal razão disso é a significativa redução das contagens de fundo produzidas pelo feixe de energia mais baixa. Uma vez resolvido o problema de vazamento de SF_6, as irradiações no LAMFI poderão fornecer dados mais precisos do que os obtidos neste trabalho no Pelletron. Uma perspectiva de trabalho interessante é a realização de um estudo sistemático com energias de feixe entre 2,7 e 4 MeV, a fim de determinar aquela que minimiza a incerteza na área do pico (para uma carga fixa). Este problema de otimização da energia do feixe é exatamente o mesmo discutido na seção 2.3.2 no contexto de limites de detecção. Ainda em relação à diminuição do fundo, o uso de um detector de raios gama com cristal menos espesso do que o usado neste trabalho pode reduzir significativamente a componente Compton das contagens de fundo na região de 197 keV, sem perda significativa de eficiência para o fotopico do flúor.

Em resumo, a precisão da análise pelo método proposto neste trabalho pode ser melhorada de diversas maneiras. A investigação de cada uma das possibilidades apresentadas é uma perspectiva concreta para trabalhos futuros.

Outra característica avaliada em um processo de validação de um método é a *robustez*, associada à idéia de estabilidade das medidas. *"A robustez do método é a medida da sua capacidade de permanecer inalterado sob pequenas, mas estudadas variações nos parâmetros do método e prover indicação da sua dependência durante o uso normal"* [Brito et al., 2003]. A medida PIGE propriamente dita (irradiação e aquisição do espectro gama) é extremamente estável, no sentido de que depende de um número muito pequeno de parâmetros. Essa estabilidade está diretamente associada ao fenômeno analítico no qual a técnica se baseia. Em uma amostra homogênea, a produção de raios gama em reações nucleares depende apenas da energia do feixe, a qual pode ser controlada nos aceleradores com grande precisão. Os parâmetros que eventualmente podem influenciar de forma significativa a medida PIGE, com os quais se deve ter particular atenção, são os posicionamentos *(i)* do porta-amostras em relação à saída do feixe e *(ii)* do detector de raios gama em relação ao porta-amostras. Uma vez fixados este parâmetros, a medida PIGE é extremamente robusta, possivelmente mais robusta do que as das técnicas químicas tradicionais (eletrodo íon-seletivo e cromatografia de íons, por exemplo).

A *especificidade*, que "*define a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz*" [Brito et al., 2003] é um outro critério de validação em relação ao qual a técnica PIGE apresenta características satisfatórias. O único sinal que interfere com o sinal do flúor em uma irradiação de amostras

de água é o da reação $^{18}O(p,\gamma)^{19}F$. Entretanto, como a abundância isotópica do ^{18}O é, com muito boa aproximação, constante em qualquer amostra de água, a intensidade do sinal interferente pode ser estimada com grande acurácia através da irradiação de brancos (água deionizada).

Embora tenham sido avaliados alguns dos critérios usados em um processo de validação (exatidão, precisão, robustez e especificidade), certamente não é objetivo deste trabalho validar "oficialmente" o método desenvolvido para a análise de flúor em água. Os resultados obtidos, entretanto, mostram de maneira contundente que o método tem potencial para ser validado. Caso a precisão seja levada a valores próximos a 1 ou 2%, o método poderá atingir o mesmo patamar de outros considerados de referência para a análise de flúor em água.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método desenvolvido para análise de flúor em água pela técnica PIGE é exato. As concentrações determinadas para todas as amostras analisadas se mostraram compatíveis com os valores de referência, determinados através de um exame intercomparativo com laboratórios que realizam a análise por técnicas químicas. Conforme já mencionado, a exatidão é o requisito fundamental, embora não o único, para um método ser considerado adequado para um determinado tipo de análise.

Embora a precisão nos valores obtidos neste trabalho, entre 5 e 10%, seja significativamente menor do que a obtida por métodos como a cromatografia iônica e o eletrodo íon-seletivo, foram apontadas propostas concretas para aumentá-la em medidas futuras. Essa é a perspectiva de estudo mais imediata para a continuação deste trabalho. Caso se consiga chegar a valores da ordem de 1 ou 2%, o método terá potencial para se tornar uma referência para a análise de água fluoretada.

As tentativas de pré-concentração por adsorção esbarraram no problema da não-uniformidade da distribuição de flúor nos adsorventes. A explicação definitiva sobre a origem da variabilidade observada ainda é um problema aberto. Em termos qualitativos, foi possível observar que tanto o carvão ativado quanto o óxido de zircônio têm alta capacidade de adsorção em relação aos outros materiais estudados. Ambos demonstraram adsorver significativamente mais flúor em água deionizada do que em água de abastecimento, o que indica um efeito de interferência de outras espécies químicas no processo. Um estudo mais sistemático e aprofundado da adsorção de flúor nestes materiais é também uma perspectiva interessante de pesquisa.

Em relação aos valores encontrados para a concentração de flúor na água da cidade de São Paulo, todas as amostras coletadas situaram-se no intervalo considerado adequado pela SABESP. É importante, no entanto, ressaltar que alguns laboratórios que

prestam serviços de análise de água (laboratórios A-E do exame intercomparativo) reportaram valores com erros sistemáticos. É possível que estes erros não sejam relevantes do ponto de vista da Saúde Pública, isto é, não comprometam os benefícios da fluoretação da água. Do ponto de vista metrológico, porém, é importante que os mesmos sejam identificados e corrigidos. Para isso, exames intercomparativos por métodos independentes desempenham um papel fundamental.

Bibliografia

[Abe et al., 2004] Abe, I., Iwasaki, S., and Tokimoto, T. (2004). *Journal of Colloid and Interface Science*, 275:35–39.

[Alvarinho and Martinelli, 2000] Alvarinho, S. B. and Martinelli, J. R. (2000). *Cerâmica*, 46(298):104–114.

[Anttila et al., 1981] Anttila, A., Hanninen, R., and Raisanen, J. (1981). *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 62(1-2):293–306.

[Barros, 2002] Barros, C. B. (2002). *Biológico*, 64(2):175–177.

[Bevington, 2003] Bevington, P. R. (Mc-Graw Hill, 2003). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences.*

[Boni et al., 1988] Boni, C., Cereda, E., Marcazzan, G. M. B., and Tomasi, V. D. (1988).

[Brito et al., 2003] Brito, N. M., Junior, O. P. A., Polese, L., and Ribeiro, M. L. (2003). *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 13:129–146.

[Caciolli et al., 2006] Caciolli, A., Chiari, M., Climent-Font, A., Fernández-Jiménez, M. T., García-López, G., Lucarelli, F., Nava, S., and Zucchiatti, A. (2006). *Nuclear Instruments and Methods B*, 249:98–100.

[Cangussu et al., 2002] Cangussu, M. C. T., Narvai, P. C., Fernandez, R. C., and Djehizian, V. (2002). *Cadernos de Saúde Pública*, 18(1):7–15.

[Charbel, 1992] Charbel, M. Y. (1992). *Estudo para a Remoção de Fluoreto em Águas e Efluentes. Tese de doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*

[Coote, 1992] Coote, G. (1992). *Nuclear Instruments and Methods B*, 66:191–204.

[Currie, 1968] Currie, L. A. (1968). *Analytical Chemistry*, 40(3):586–593.

[Cury, 2002] Cury, J. A. (Santos, 2002). *Uso do Flúor e Controle da Cárie como Doença. In: Baratieri LN, Monteiro Junior S, Andrada MAC, Vieira LCC, Ritter AV, Cardoso AC, et al. Odontologia restauradora.*

[da Rocha et al., 1997] da Rocha, M. S., Iha, K., Faleiros, A. C., Corat, E. J., and Suárez-Iha, M. E. V. (1997). *Journal of Colloid and Interface Science*, 185:493–496.

[Deconninck, 1978] Deconninck, G. (Elsevier, 1978). *Introduction to Radioanalytical Physics.*

[Demortier and Hoffelt-Fontaine, 1976] Demortier, G. and Hoffelt-Fontaine, G. (1976). *Clays and Clay Minerals*, 24:69–78.

[Dhavile et al., 2007] Dhavile, S. M., Thangavel, S., Dash, K., Rao, S. V., and Chaurasia, S. C. (2007). *Chromatographia*, 66:819–821.

[Ene et al., 2006] Ene, A., Popescu, I. V., Badica, T., and Besliu, C. (2006). *Romanian Journal of Physics*, 51(5-6):595–602.

[Ezzo et al., 1997] Ezzo, J. A., Johnsson, C. M., and Price, T. D. (1997). *Journal of Archaeological Science*, 24:447–466.

[Fan et al., 2003] Fan, X., Parker, D. J., and Smith, M. D. (2003). *Water Research*, 37:4929–4937.

[Geer, 2004] Geer, L. D. (2004). *Applied Radiation and Isotopes*, 61:151–160.

[Gilmore and Hemingway, 1995] Gilmore, G. and Hemingway, J. D. (Wiley, 1995). *Practical Gamma-ray Spectrometry.*

[Grambole et al., 2000] Grambole, D., Neelmeijer, C., Noll, K., and Herrmmann, F. (2000). *Nuclear Instruments and Methods B*, 161-163:269–274.

[Harris, 2005] Harris, D. C. (LTC, 2005). *Análise Química Quantitativa.*

[Helene and Vanin, 1991] Helene, O. A. M. and Vanin, V. R. (Edgar Blucher, 1991). *Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental.*

[Hoque et al., 2002] Hoque, A. K. M. F., Khaliquzzaman, M., Hossain, M. D., and Khan, A. H. (2002). *Fluoride*, 35(3):176–184.

[Hávranek et al., 2004] Hávranek, V., Kucera, J., Randa, Z., and Vosecek, V. (2004). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(2):325–329.

[IBANDL, 2008] IBANDL (2008). *http://www-nds.iaea.org/ibandl/. Acesso em setembro de 2008.*

[Ishii and Morita, 1988] Ishii, K. and Morita, S. (1988). *Nuclear Instruments and Methods B*, 34:209–216.

[Jesus et al., 2000] Jesus, A. P., Braizinha, B., and Ribeiro, J. P. (2000). *Nuclear Instruments and Methods B*, 161:186–190.

[Kaplan, 1963] Kaplan, I. (Addison-Wesley, 1963). *Nuclear Physics.*

[LAMFI, 2008] LAMFI (2008). *http://www2.if.usp.br/ lamfi/. Acesso em setembro de 2008.*

[Lederer, 1978] Lederer, C. M. (John Wiley and Sons Inc, 1978). *Table of Isotopes.*

[Lindh and Tveit, 1980] Lindh, U. and Tveit, A. B. (1980). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 59(1):167–191.

[Mahramanlioglu et al., 2003] Mahramanlioglu, M., Kirbaslar, S. I., and Kizilcikli, I. (2003). *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(12):1483–1491.

[Mando, 1994] Mando, P. A. (1994). *Nuclear Instruments and Methods B*, 85:815–823.

[Mateus et al., 2007] Mateus, R., Jesus, A. P., Fonseca, M., Luís, H., and Ribeiro, J. P. (2007). *Nuclear Instruments and Methods B*, 264:340–344.

[Mateus et al., 2004] Mateus, R., Jesus, A. P., and Ribeiro, J. P. (2004). *Nuclear Instruments and Methods B*, 219-220:519–523.

[Mosbah et al., 1991] Mosbah, M., Metrich, N., and Massiot, P. (1991). *Nuclear Instruments and Methods B*, 58:227–231.

[Narvai, 2000a] Narvai, P. C. (2000a). *Ciência e Saúde Coletiva*, 5(2):381–392.

[Narvai, 2000b] Narvai, P. C. (2000b). *Revista Brasileira de Odontologia Em Saúde Coletiva*, 2(2):50–56.

[NIST, 1993] NIST (1993). *NIST Special Publication 260-100: Handbook for SRM Users.*

[Pelletron, 2008] Pelletron (2008). *http://www.dfn.if.usp.br/pagina-lafn/index.html. Acesso em setembro de 2008.*

[Prado et al., 1992] Prado, I. A. T., Brevillieri, C. M., and Narvai, P. C. (1992). *Revista Gaúcha de Odontologia*, 40(3):197–199.

[Raisanen, 1984] Raisanen, J. (1984). *Nuclear Instruments and Methods B*, 3:220–223.

[Ramires et al., 2006] Ramires, I., Maia, L. P., Rigolizzo, D. S., Lauris, J. R. P., and Buzalaf, M. A. R. (2006). *Revista de Saúde Pública*, 40(5):883–889.

[Ribas, 2002] Ribas, V. R. (2002). *Nuclear Instruments and Methods A*, 483(3):830–832.

[Roelandts et al., 1996] Roelandts, I., Roabye, G., Delbrouck-Habaru, J. M., and Weber, G. (1996). *Talanta*, 43:439–449.

[SABESP, 2008] SABESP (2008). *http://www.sabesp.com.br. Acesso em setembro de 2008.*

[Sastri and Schelhaas, 1982] Sastri, C. S. and Schelhaas, K. P. (1982). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 321(8):739–747.

[Savidou et al., 1999] Savidou, A., Aslanoglou, X., Paradellis, T., and Pilakouta, M. (1999). *Nuclear Instruments and Methods B*, 152:12–18.

[SES, 2000] SES (2000). *Secretaria de Estado da Saúde: Recomendações sobre o uso de produtos fluorados no âmbito do SUS/SP em função do risco de cárie dentária.*

[Shroy et al., 1978] Shroy, R. E., Kraner, H. W., Jones, K. W., Jacobson, J. S., and Heller, L. I. (1978). *Nuclear Instruments and Methods*, 149:313–316.

[SS293, 1996] SS293 (1996). *Secretaria de Estado da Saúde: Resolução Estadual SS293/96.*

[Thangavel et al., 2005] Thangavel, S., Dash, K., and Dhavile, S. M. (2005). *Journal of Chromatography A*, 1074:229–233.

[Tylenda et al., 2003] Tylenda, C. A., Jones, D., Ingerman, L., Sage, G., and Chappell, L. (2003). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine.*

[Vanin and Gouffon, 1996] Vanin, V. R. and Gouffon, P. (Laboratório do Acelerador Linear, 1996). *Tópicos Avançados em Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental.*

[WHO, 2008] WHO (2008). *http://www.who.int/water_sanitation_health/oralhealth/en/index2.html. Acesso em setembro de 2008.*

[Williams, 1992] Williams, W. S. C. (Oxford University Press, 1992). *Nuclear and Particle Physics.*

[Ziegler et al., 1985] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., and Littmark, U. (Pergamon Press, 1985). *The Stopping and Range of Ions in Solids.*