

“Enquanto penso que posso fazer melhor não dou por acabado”

Ariano Suassun

Agradecimentos

Esta dissertação, foi desenvolvida para a obtenção de grau de Mestre em Controlo da Qualidade e Ambiente no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Uma tese de mestrado, envolve um processo solitário, mas também resulta do contributo de várias pessoas, sem as quais a sua concretização não seria possível.

Ao Professor Doutor Jorge L. F. S. Costa Pereira, agradeço o apoio e incentivo, a disponibilidade, partilha de conhecimentos e as valiosas contribuições para este trabalho.

Ao Investigador Jorge Neiva Coutinho Marshall Corker, agradeço a disponibilidade e o apoio dispensado sempre que precisei.

Ao Engenheiro João Paulo Mouta Dias, agradeço a oportunidade e as condições que me disponibilizou para realizar este estágio no IPN.

Ao Mestre Nelson dos Santos Duarte, agradeço a orientação, constante disponibilidade e infinita ajuda em muitos momentos.

Um agradecimento muito especial ao Bruno Martins, porque tornou este projecto possível. Obrigada pela amizade*.

A todo o Grupo LED&MAT um muito obrigada pela simpatia, ajuda, auxílio de todos os dias, são amigos que ficam*

Ao José Lino, agradeço a enorme paciência, apoio, disponibilidade e carinho**.

Aos meus amigos e família mais próxima, em especial ao meu pai e ao meu irmão que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e a quem eu devo tudo o que sou.

A TODOS DEIXO O MEU SENTIDO RECONHECIMENTO

Objectivos

No desenvolvimento deste projecto foi realizado um estudo sobre a espectroscopia de fluorescência de raios-X para podermos utilizar esta técnica na análise prévia de amostras sólidas recebidas pelo LED&MAT. Interessava encontrar condições analíticas que permitissem uma análise simples e directa de amostras sólidas, com o mínimo de pré-tratamento possível, de modo a quantificar os seus componentes elementares.

O laboratório dispõem de um equipamento de quantificação elementar através da espectroscopia de absorção atómica que é um processo muito moroso, já que envolve a prévia solubilização das amostras, a utilização de lâmpadas de radiação específica, a realização de curvas de calibração diária e por fim, a quantificação. Caso o novo equipamento permitisse a quantificação directa dos componentes mais abundantes numa amostra sólida, seria uma enorme vantagem, dado que o processo de dissolução da amostra seria evitado e o tempo de resposta para o resultado seria também reduzido. Além disso, se a amostra tivesse as dimensões correctas, o processo analítico seria preservador, ou seja, a amostra no final da análise poderia ser reutilizada sem qualquer adulteração.

Resumo

O trabalho desenvolvido baseia-se na aplicação da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) no controlo da qualidade em amostras de argilas e ferros fundidos.

Numa fase inicial do trabalho foram inspeccionadas algumas amostras no sentido de se adquirir algum conhecimento relativo à sua composição, assim como o impacto das condições instrumentais sobre os respectivos espectros.

Grande parte do trabalho desenvolvido incidiu sobre o estudo de argilas e a preparação de padrões mistos que permitissem abranger uma gama analítica adequada, para a quantificação simultânea de quatro dos seus componentes maioritários, o alumínio, o silício, o titânio, e o ferro.

No tratamento e interpretação dos resultados obtidos, foram utilizadas algumas ferramentas estatísticas nomeadamente, a análise de variância para o estudo do efeito de factores e a calibração multivariada para minimizar o efeito de interferência espectral na quantificação de elementos com características muito similares.

A análise do efeito de factores (blindagem, variabilidade e temperatura) que poderiam influenciar a quantificação de elementos nas amostras de argilas, foi efectuada recorrendo à ferramenta ANOVA.

Com base na decomposição espectral em funções de sinal adequadas, desenvolveram-se estudos de simulação que permitiram complementar algumas conclusões sobre a quantificação de elementos em condições drásticas: diferentes níveis de ruído no sinal e diferentes níveis de proximidade de sinais.

Posteriormente, foram optimizadas as condições analíticas relativas à análise espectroscópica das amostras com diferentes concentrações destes elementos.

O presente estudo mostra que esta técnica é extremamente útil na identificação de elementos e que tanto as condições de análise como o tipo de amostra utilizada são determinantes para a fiabilidade dos respectivos resultados analíticos.

Os resultados mostram, que encontradas as condições óptimas para análise espectroscópica é possível, através da calibração multivariada, quantificar com rigor os elementos nas amostras de argila.

Abstract

This work is based on the application of the X-Ray Fluorescence technique (XRF) in the quality control of those clay and cast iron samples.

In the first stage of this work we inspected some samples in order to have some knowledge about its composition, as well as an overview of the impact of instrumental conditions on their spectra.

Much of this work was focused on the study of clays and on the preparation of mixed patterns, which can cover an adequate analytical range for the simultaneous quantification of four main components: aluminum, silicon, titanium, and iron.

In the processing and interpretation of the results, some statistical tools were used including the analysis of variance, to study the effect of some analytical factors and multivariate calibration to minimize the effect of spectral interference in the quantification of elements with very similar features.

The analysis of the effect of factors (shielding, variability and temperature) which could influence the quantification of the elements in the clay samples, was made resorting to the ANOVA tool.

Based on the spectral decomposition in signal appropriate functions, some simulation studies have been developed allowing some additional findings on the quantification of elements in drastic conditions: different levels of signal noise and different levels of signal proximity.

Subsequently, the analytical conditions related to the samples spectroscopic analysis were optimized with different concentrations of these elements.

This study shows that this technique is extremely useful in identifying the elements and that both the conditions of analysis as the type of sample used are crucial to the reliability of their analytical results.

The results show that once found the optimal conditions for the spectroscopic analysis is possible, through multivariate calibration, to quantify the elements accurately in the clay samples.

Lista de Abreviaturas

ANOVA - Analysis of variability

CV - Coeficiente de variação

CVr - Coeficiente de variação de repetibilidade

EAA - Espectrometria absorção atômica

EDFRX - Energia dispersiva fluorescência raios-X (Energy Dispersive X-ray Fluorescence)

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

FCTUC - Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade de Coimbra

FRX - Fluorescência raios-X (X-ray Fluorescence)

I&DT - Investigação e Desenvolvimento Tecnológico

IPN - Instituto Pedro Nunes

LABGEO - Laboratório de Geotecnia

LABPHARM - Laboratório de Estudos Farmacêuticos

LAS - Laboratório de Automação e Sistemas

LEC - Laboratório de Electroanálise e Corrosão

LED&MAT - Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais

LIS - Laboratório de Informática e Sistemas

MCA - Analisador multi-canal (Multi-channel analyzer)

PCA - Principal Component Analysis

PLSR - Partial Least Squares Regression

RM - Material de referência (Reference Material)

RSD - Desvio padrão relativo (Relative Standard Deviation)

RTFRX - Reflexão total de fluorescência de raios-X (Total Reflection X-Ray Fluorescence)

SPC - Processo de controlo de estatística (Statistical Process Control)

WDS - Wavelength Dispersive Spectrometry

Z - Número atómico

Índice

1. Introdução.....	3
1.1 Instituto Pedro Nunes.....	3
1.1.1 LED&MAT.....	4
1.2 Convenções.....	4
2. Fundamentação.....	7
2.1 Análise química.....	7
2.1.1 Aplicações da análise química.....	8
2.1.2 Amostragem.....	10
2.1.3 Tipos de análise.....	10
2.1.4 Técnicas Comuns.....	11
2.1.5 Factores que afectam a escolha dos métodos analíticos.....	11
2.2 Desenvolvimento histórico da espectroscopia de raios-X.....	12
2.3 Lei de Moseley.....	14
2.3.1 Fluorescência de raios-X.....	16
2.3.2 Espectrómetro de raios-X.....	20
2.3.3 Espectrómetros de dispersão.....	21
2.3.4 Espectrómetro de dispersão de comprimento de onda.....	21
2.3.5 Espectrómetros de dispersão de energia.....	22
2.3.6 Comparação entre EDS e WDS.....	23
2.4 Análise de um espectro.....	24
2.4.1 Análise qualitativa.....	24
2.4.2 Análise quantitativa.....	26
2.5 Análise por fluorescência de raios-X.....	27
2.5.1 Absorção da radiação X.....	28
2.6 Preparação de amostras.....	29
2.6.1 Metais.....	30
2.6.2 Pastilhas prensadas.....	30
2.6.3 Preparação de amostras fundidas.....	32
2.7 Ferros fundidos.....	32
2.8 Argilas.....	36
2.9 Análise estatística de resultados.....	39
2.9.1 Teste de Mandel.....	39
2.9.2 Intervalo de confiança do modelo.....	40
2.9.3 Teste t-student.....	40
2.9.4 Estudo do efeito de factores.....	40
2.9.5 Precisão.....	44

2.9.6 Repetibilidade.....	45
2.9.7 Reprodutibilidade	45
2.10 Calibração	47
2.10.1 Fases críticas da calibração.....	48
2.11 Métodos quimiométricos para a correcção de interferências espectrais na análise quantitativa por FRX	50
2.11.1 Métodos clássicos	53
2.11.2 Métodos quimiométricos	58
3. Parte experimental	64
3.1 Equipamentos genéricos.....	65
3.1.1 Balança analítica	65
3.1.2 Estufa de Laboratório	65
3.1.3 Máquina de corte.....	66
3.1.4 Polidora	66
3.2 Equipamentos específicos.....	67
3.2.1 Moinho de Bolas.....	67
3.2.2 Prensa	67
3.2.3 Espectrofotómetro de fluorescência de raios-X.....	68
3.3 Preparação das amostras	70
3.3.1 Amostras de argilas.....	70
3.3.2 Ferros fundidos	71
3.4 Purga	72
4. Resultados.....	77
4.1 Análise prévia de materiais	77
4.1.1 Argilas.....	77
4.1.2 Ligas metálicas.....	80
4.2 Análise de factores	85
4.2.1 Efeito da purga de gás	85
4.2.2 Análise da variabilidade	88
4.2.3 Efeito da Temperatura.....	90
4.3 Optimização de condições analíticas	95
4.4 Calibração e quantificação	96
4.4.1 Desconvolução de sinais.....	103
4.4.2 Calibração multivariada.....	111
4.4.3 Quantificação dos elementos	117
4.5 Simulação.....	121
4.5.1 Efeito do ruído ao nível do sinal	122
4.5.2 Ruído ao nível da variável independente	127

4.5.3 Interferência de sinais	128
4.5.4 Curva de calibração	131
5. Conclusões.....	138
Referências Bibliográficas	143
A1. Fluorescência típica dos elementos	A-1
A2. Composição dos materiais certificados	A-5
A3. Certificado de um dos materiais utilizados	A-9

Capítulo **1**

Introdução

1. Introdução

Neste capítulo é feita uma breve apresentação sobre o Instituto Pedro Nunes e os seus laboratórios, nomeadamente o LED&MAT, onde foi desenvolvido o presente trabalho.

1.1 Instituto Pedro Nunes

O Instituto Pedro Nunes (IPN), Associação para a Inovação e Desenvolvimento em Ciência e Tecnologia, foi criado por iniciativa da Universidade de Coimbra em 1991. Trata-se de uma instituição de direito privado, de utilidade pública, sem fins lucrativos.

O IPN (figura 1.1) tem como missão contribuir para transformar o tecido empresarial e as organizações em geral, promovendo uma cultura de inovação, qualidade, rigor e empreendedorismo, assente num sólido relacionamento universidade/empresa e actuando



Figura 1.1 - Instalações do Instituto Pedro Nunes.

em três frentes que se reforçam e complementam, tais como: investigação e desenvolvimento tecnológico, consultadoria e serviços especializados, incubação de ideias e empresas e finalmente, a formação especializada e divulgação da ciência e tecnologia.

Esta instituição dispõe de infra-estruturas tecnológicas próprias, dispondo de seis laboratórios de desenvolvimento tecnológico, como o LED&MAT (Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materias), o LIS (Laboratório de Informática e Sistemas), o LAS (Laboratório de Automação e Sistemas), o LEC (Laboratório de Electroanálise e Corrosão), o LABGEO (Laboratório de Geotecnia) e o LABPHARM (Laboratório de Estudos Farmacêuticos), para além de aceder a uma rede de investigadores do Sistema Científico e Tecnológico, em particular da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Através da sua Incubadora de empresas, o IPN promove a criação de empresas *spin-off*¹, apoiando ideias inovadoras e de base tecnológica proveniente dos seus próprios laboratórios, de instituições de ensino superior, em particular da Universidade de Coimbra, do sector privado e de projectos de I&DT em consórcio com a indústria.

Na Incubadora as empresas têm facilidade no acesso ao sistema científico e tecnológico e a um ambiente que proporciona a expansão de conhecimentos em matérias como a Qualidade, Gestão, *Marketing* e o contacto com mercados nacionais e internacionais.

A relação privilegiada com as Instituições de Ensino Superior da Região Centro, em particular com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, confere-lhe um elevado potencial de investigação, inovação e capacidade de transferência de tecnologia. Permite-lhe

¹ Termo utilizado para descrever uma nova empresa que nasceu a partir de um grupo de pesquisa de uma empresa, universidade ou centro de pesquisa público ou privado, normalmente com o objetivo de explorar um novo produto ou serviço de alta tecnologia.

também, posicionar-se como entidade dinamizadora junto do tecido empresarial português, cujo desenvolvimento passa pela capacidade de gerar o máximo de valor acrescentado e atingir impactos sócio-económicos e culturais positivos, e como catalisador junto da comunidade científica, colocando desafios que passam pela procura de soluções para problemas técnicos, em resposta às solicitações das empresas, quer no aperfeiçoamento de produtos e processos, quer na inovação e desenvolvimento tecnológico.

1.1.1 LED&MAT

O LED&MAT (Laboratório de Ensaios e Desgaste de Materiais) está vocacionado para a investigação e desenvolvimento tecnológico, prestação de serviços e consultadoria em diversas áreas relacionadas com o estudo e selecção de diversos tipos de materiais cerâmicos, metálicos e compósitos, integrando na sua acção igualmente a UGRAN (Unidade de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares), o LED&MAT visa essencialmente a prestação de serviços ao sector industrial e a participação em projectos de I&D na área da caracterização e desenvolvimento de materiais em áreas industriais tão distintas como as indústrias cerâmica, cimenteira, farmacêutica, alimentar, pasta e papel, tintas e polímeros, automóvel, moldes e plásticos e também, áreas mais específicas como a medicina, a ecologia e a tecnologia espacial.

O LED&MAT está fortemente equipado com material técnico-científico e instrumentação necessária à caracterização físico-química de matérias, com especial relevo para a avaliação de parâmetros de desgaste dos materiais e para a identificação e resolução de problemas relacionados (determinação de coeficientes de atrito, taxas de desgaste, alterações da estabilidade estrutural e de propriedades das superfícies). O estabelecimento de protocolos de utilização de equipamento e serviços com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, permite ainda ao LED&MAT a realização de vários tipos de análises, abrangendo no total ensaios como: micro e macro dureza, desgaste de inertes, desgaste de pavimentos, termogravimetria, calorimetria diferencial de varrimento, caracterização de revestimentos (dureza, espessura, adesão e resistência em ambientes agressivos), morfologia de superfície ou da face de fractura e propriedades mecânicas.

1.2 Convenções

Para simplificar a transferência de informação entre programas de cálculo e o texto redigido adoptamos o símbolo gráfico “.” como separador da parte decimal na representação dos números reais.

Com o intuito de simplificar a representação gráfica dos espectros obtidos foram, de um modo geral, omitidas as unidades dos respectivos eixos. Na falta de indicação em contrário, o eixo das abcissas representa a energia da radiação emitida e exprime-se em keV (kilo electrão volt). O eixo das ordenadas representa o número médio de cintilações captadas pelo detector durante o intervalo de tempo da aquisição do sinal e expressa-se sob a forma de cps (contagens por segundo).

Capítulo **2**

Fundamentação

2. Fundamentação

Neste capítulo, são abordados os conceitos teóricos relativos à técnica de Fluorescência de Raios-X, assim como o seu desenvolvimento histórico e os princípios subjacentes. São descritos também, os aspectos mais relevantes da etapa de preparação das amostras e as ferramentas estatísticas utilizadas no tratamento e interpretação dos resultados.

2.1 Análise química

A análise química é imprescindível em todas as actividades que envolvem pesquisa, produção e desenvolvimento.

Uma análise química consiste na determinação dos componentes de uma amostra. Quando esta análise tem por objectivo isolar e identificar os elementos, iões ou determinadas funções orgânicas ou inorgânicas que constituem uma substância, esta designa-se por análise qualitativa. Quando a finalidade é conhecer a proporção em que se encontram os diferentes componentes de uma amostra, designa-se por análise quantitativa. Na figura 2.1 encontra-se representado um esquema que resume as principais características do procedimento analítico relativo à análise química.

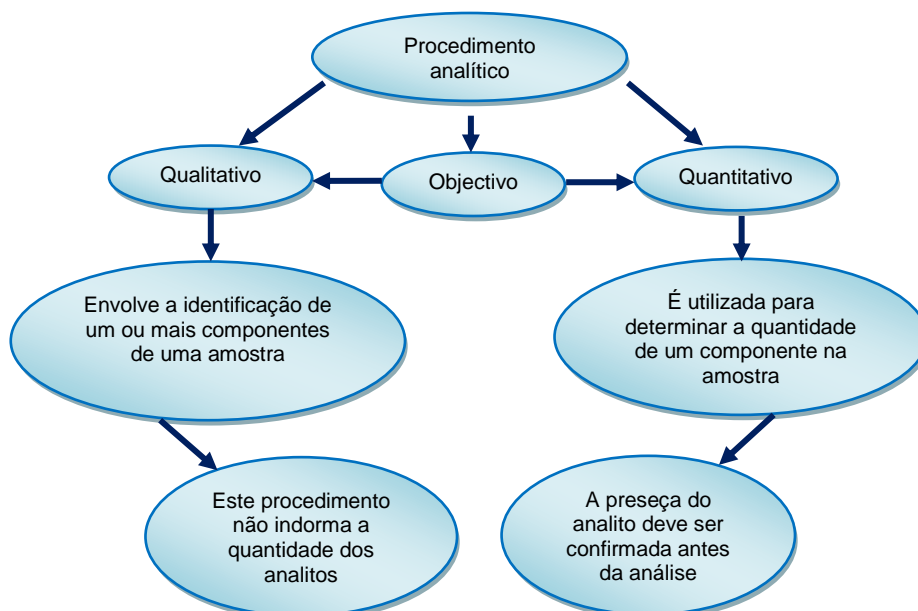


Figura 2.1 - Esquema representativo das características do procedimento analítico em análise química.

A análise química consiste, portanto, na resolução de um determinado composto químico nos seus elementos constituintes, assim como, na determinação de possíveis interferentes. Quando se apresenta a um analista uma amostra desconhecida, a primeira exigência é, geralmente, determinar quais as substâncias que nela estão presentes. Este problema surge, em alguns casos, para

identificar as impurezas presentes na amostra, ou talvez, para confirmar a ausência de algumas impurezas especificadas.

Uma vez identificada a natureza dos constituintes de uma dada amostra, o analista é então solicitado a determinar a quantidade de cada componente, ou de certos componentes presentes na amostra [1].

Todas as etapas e procedimentos utilizados na identificação e quantificação de um ou mais componentes numa amostra, é objecto de estudo da ciência analítica. Esta ciência trabalha com a determinação e identificação dos componentes de uma amostra, como demonstrado no esquema da figura 2.2.

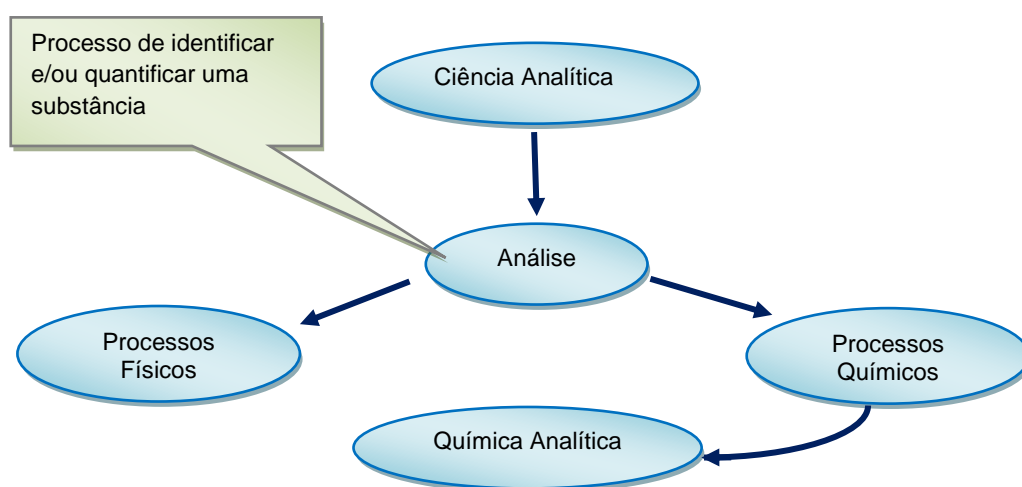


Figura 2.2 - Esquema representativo dos processos de identificação e quantificação dos componentes de uma amostra, em análise química.

Dependendo do analito de interesse o laboratório deverá ter um método específico ou então desenvolver um método especialmente para o fim desejado. O método deverá incluir os cálculos necessários e especificar tudo o que deve ser controlado, como por exemplo, a temperatura, o tempo de análise, a pressão, as concentrações de reagentes entre outros.

2.1.1 Aplicações da análise química

Numa sociedade moderna industrializada, a química analítica tem um importante papel a desempenhar. A maioria das indústrias de transformação confia na análise química qualitativa e quantitativa a fim de assegurar a obediência das matérias-primas utilizadas a certas especificações e também, para verificar a qualidade do produto final.

A análise das matérias-primas é realizada para confirmar a ausência de substâncias nocivas no produto final. Além disso, devido ao facto de o valor da matéria-prima ser determinado pela quantidade do ingrediente indispensável que contém, é efectuada uma análise quantitativa para

estabelecer a proporção do componente essencial. Este procedimento é denominado, muitas vezes, por ensaio de composição.

O produto final do processo é submetido a testes de qualidade de forma a assegurar que os seus componentes essenciais estão presentes dentro de um intervalo predeterminado de composição, enquanto as impurezas não excedem a certos limites especificados.

A indústria de semicondutores é um exemplo de uma indústria cuja própria existência depende da determinação rigorosa de substâncias presentes em quantidades extremamente pequenas.

O desenvolvimento de novos produtos (misturas), como por exemplo uma composição polimérica ou uma liga metálica é também objecto de estudo do químico analítico. É então necessário determinar a composição da mistura que apresentará as características óptimas para cumprir as finalidades para as quais o material está a ser desenvolvido.

Muitos processos industriais geram poluentes que podem constituir um problema sanitário. A análise quantitativa do ar, da água e em alguns casos de amostras do solo, podem vir a determinar o nível de poluição e estabelecer os limites seguros desses poluentes.

Na agricultura, a natureza e o nível da aplicação de fertilizantes estão baseados na informação que se obtém pela análise do solo, na qual se determina o seu conteúdo em nutrientes essenciais à planta (nitrogénio, fósforo, potássio) e os micronutrientes necessários para o seu desenvolvimento.

Nos hospitais, a análise química é largamente utilizada para auxiliar no diagnóstico de doenças e na determinação da condição dos pacientes [1].

2.1.2 Amostragem

Os resultados obtidos para a proporção de um certo constituinte numa dada amostra podem constituir a base para a estimativa do valor de um grande lote de mercadorias, a partir do qual a amostra foi extraída. Nestes casos é essencial assegurar que a amostra usada na análise é representativa do todo. Quando se trabalha com um líquido homogéneo, a amostragem apresenta poucos problemas, no entanto, se o material examinado fizer parte de uma mistura sólida, então é necessário combinar várias porções para se ter uma amostra representativa da amostra escolhida para a análise.

2.1.3 Tipos de análise

Dispondo de uma amostra apropriada, é necessário dedicar atenção à técnica, ou às técnicas mais apropriadas para efectuar as determinações. Uma das decisões principais, a ser tomada pelo analista é a escolha do procedimento mais eficiente de uma dada análise; para chegar à decisão correcta, o analista deve familiarizar-se com os detalhes práticos das diversas técnicas e com os princípios teóricos sobre os quais se baseiam. Devem conhecer também, as condições em que cada método é confiável, assim como ter consciência das interferências possíveis que podem ocorrer. O analista terá que ter atenção às questões relativas à exactidão e à precisão dos métodos e não desprezar factores como o tempo e o custo.

O método mais exacto para uma certa determinação pode ser muito demorado ou envolver o uso de reagentes caros.

A escolha de um método de análise apropriado depende de vários factores, nomeadamente, a natureza da informação que se procura, o tamanho da amostra disponível e a proporção do constituinte que será determinado.

A natureza da informação que se procura requer dados muito detalhados ou resultados de carácter geral.

Tomando agora como referência as informações que os diferentes tipos de análise química fornecem, estas podem ser classificadas como análise elementar, parcial ou completa. Na análise elementar determina-se a quantidade de cada elemento na amostra, sem preocupação em relação aos compostos efectivamente presentes na mesma. A análise parcial visa obter a determinação de certos constituintes da amostra. A análise completa procura determinar a proporção de cada componente da amostra.

2.1.4 Técnicas Comuns

Os principais métodos de análise quantitativa dependem de alguns requisitos fundamentais. Em primeiro lugar, se existir uma reacção química subjacente à quantificação é necessário que esta reacção seja estequiométrica, única e completa. Nestes casos, a quantificação envolve geralmente a medição do reagente necessário para completar a reacção ou a determinação da quantidade de produto obtido.

Quando a quantificação envolve a medição de uma propriedade físico-química relacionada com o comportamento do analito na amostra (propriedade eléctrica no caso da potenciometria, óptica no caso da espectroscopia, magnética na espectrometria, entre outros) é necessário que esta seja específica ou a mais selectiva possível, para que o sinal medido não apresente interferência de outros componentes presentes na matriz da amostra.

Em alguns casos, a quantificação envolve uma combinação de propriedades físico-químicas e uma reacção química quantitativa, como por exemplo, numa titulação potenciométrica.

A espectroscopia de absorção atómica envolve a atomização da amostra, muitas vezes pela pulverização de uma solução da amostra numa chama, seguida pela absorção da radiação emitida por uma lâmpada eléctrica que irradia o espectro do elemento a ser determinado.

Os métodos de emissão envolvem o tratamento da amostra pelo calor ou pela electricidade, de forma que os átomos são promovidos a estados excitados, que proporcionam a emissão de energia. A intensidade da energia emitida é medida através da técnica de espectroscopia de emissão, na qual a amostra é sujeita a um arco eléctrico onde se avalia a luz emitida (que pode chegar à região do ultravioleta), através da fotometria de chama, na qual uma solução da amostra é injectada na chama e também, por fluorimetria, na qual uma substância é excitada pela radiação visível ou ultravioleta.

2.1.5 Factores que afectam a escolha dos métodos analíticos

Existem vários factores que influenciam a escolha dos métodos analíticos, tais como: o tipo de análise pretendida, os problemas decorrentes da natureza do material em estudo, como por exemplo, substâncias radioactivas, substâncias corrosivas e substâncias contaminadas, a possível interferência de componentes do material, o conhecimento da concentração necessária, a exactidão exigida, as facilidades disponíveis, o tempo necessário para completar a análise, o número de análises do mesmo tipo que devem ser efectuadas, a natureza da amostra, o tipo de informação que se procura, ou a grandeza da amostra disponível [1].

2.2 Desenvolvimento histórico da espectroscopia de raios-X

Os raios-X são emissões eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. O seu comprimento de onda varia entre 0.05 ângstrom (5 pm) e centenas de angstroms (até cerca de 1 nm). Foram descobertos a 8 de Novembro de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Röntgen.

A energia dos fótons é da ordem do keV (kilo electrão-volt), entre alguns keV e algumas centenas de keV. A geração desta energia electromagnética deve-se à transição de electrões nos átomos, ou à desaceleração de partículas carregadas.

À semelhança de toda a energia electromagnética de natureza ondulatória, os raios-X sofrem interferência, polarização, refacção, difracção, reflexão, entre outros efeitos. Embora de comprimento de onda muito menor, a sua natureza electromagnética é idêntica à da luz.

Foi o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) quem detectou pela primeira vez os raios-X, que foram assim chamados devido ao desconhecimento, por parte da comunidade científica da época, da natureza dessa radiação. A descoberta ocorreu quando Röntgen estudava o fenómeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes², ilustrado na figura 2.3. Todo o aparato foi envolvido por uma caixa com um filme negro no seu interior e guardado numa câmara escura. Próximo à

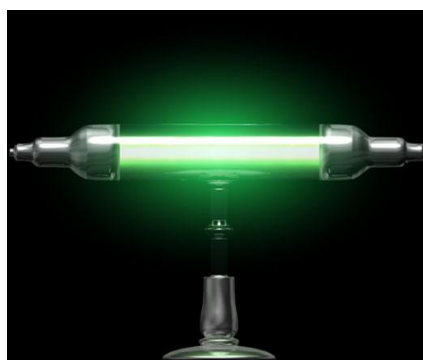


Figura 2.3 - Ilustração de um tubo de Crookes, descoberto por Röntgen (retirado de [2]).

caixa, havia um pedaço de papel recoberto de platinocianeto de bário. Röntgen percebeu que quando fornecia energia cinética aos electrões do tubo, estes emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica. Resolveu então colocar entre o tubo de raios catódicos e o papel fotográfico alguns



Figura 2.4 - Primeira radiografia da estrutura óssea interna da mão humana (retirado de [3]).

corpos opacos à luz visível. Desta forma, observou que vários materiais opacos à luz diminuam, mas não eliminavam a radiação que atingia a placa de platinocianeto de bário. Isto indicava que a radiação apresentava elevado poder de penetração. Após exaustivas experiências com objectos inanimados, Röntgen pediu à sua esposa que posicionasse a sua mão entre o dispositivo e o papel fotográfico. O resultado, representado na figura 2.4, foi uma fotografia que revelou a estrutura óssea interna da mão humana. Essa foi a primeira radiografia, nome dado pelo cientista à sua descoberta a 8 de Novembro de 1895. A chave para esta descoberta foi um dispositivo chamado tubo de *Coolidge*, que consistia num invólucro de vidro submetido a vácuo, com um elemento de um fio numa das extremidades designado por cátodo e um alvo de

² Consiste num tubo de vidro contendo um gás a baixa pressão, com dois eléctrodos (um cátodo e um ânodo). O cátodo (pólo negativo) quando aquecido, forma uma nuvem electrónica em torno dele. Aplicando alta tensão entre o cátodo e o ânodo (pólo positivo), o campo eléctrico arrastará os electrões em direcção ao ânodo formando um feixe de raios catódicos.

cobre na outra extremidade designado por ânodo. Quando era aplicada uma fonte de alta tensão aos electrodos, os electrões formados no cátodo eram acelerados em direcção ao ânodo e atingiam o cobre com energia elevada.

Posteriormente à descoberta do novo tipo de radiação, os cientistas perceberam que esta causava vermelhidão na pele, ulcerações e emolamento para quem ficasse exposto sem nenhum tipo de protecção. Em casos mais graves, poderia causar sérias lesões cancerígenas, necrose e leucemia, e por conseguinte a morte.

Depois de investigar este fenómeno, Röntgen concluiu que todos os materiais eram “transparentes” nessa radiação. No entanto, quanto maior a densidade de um material, menor era a sua “transparência” a estes raios.

Esta radiação ficou bastante famosa devido a algumas características ímpares tais como: a facilidade em atravessar a matéria, ficando marcada em placas fotográficas; a produção de luminescência em algumas substâncias, e o facto de não ser desviada por campos magnéticos. Esta última propriedade levou a concluir que os raios-X não eram constituídos por partículas carregadas.

A aplicação da teoria electromagnética aos raios-X e a confirmação experimental de que estes sofrem dispersão, difracção e interferência veio provar que a radiação X é uma forma de radiação electromagnética.

A radiação X tem elevada frequência (na ordem de $10^{17} - 10^{21}$ Hz) como é visível na equação 2.1, a relação entre frequência e energia é dada por:

$$E = hf \tag{2.1}$$

onde E é a energia da radiação; h a constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s); f é a frequência da radiação; c a velocidade de luz no vazio ($\approx 3 \times 10^8$ m.s⁻¹) e λ o comprimento de onda da radiação.

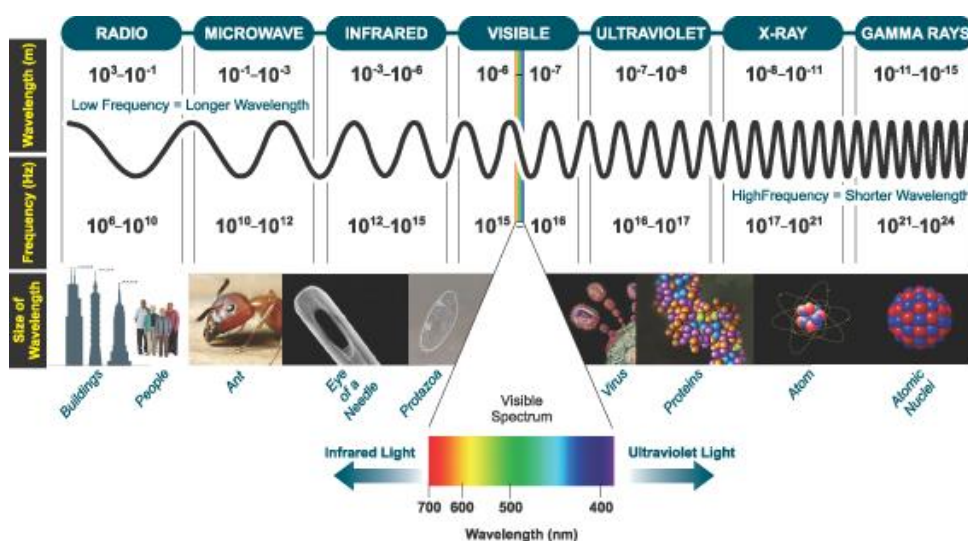


Figura 2.5 - Espectro de radiação electromagnética contendo as gamas de frequência características de cada tipo de radiação, onde a gama do visível se encontra compreendida entre $10^6 - 10^7$ e os raios-X na gama de $10^8 - 10^{11}$ (adaptado de [3]).

Em 1948, Friedman e Birks construíram o primeiro espectrómetro de fluorescência de raios-X (FRX). O seu aparelho foi construído em torno de um difractómetro, com um contador de Geiger³ para um dispositivo de detecção, mostrando-se relativamente sensível para uma boa parte da faixa de números atômicos. Notavelmente, os espectrómetros de FRX evoluíram ao ponto em que os elementos podem ser analisados desde a berílio até ao urânio.

Foram desenvolvidos dispositivos utilizando hélio ou vácuo, permitindo a detecção de elementos leves. Na década de 1960, os dispositivos FRX começaram a usar cristais de fluoreto de lítio por difracção e os tubos de ródio eram alvo de raios-X para excitar comprimentos de onda mais longos. Este avanço foi rapidamente seguido pelo desenvolvimento dos espectrómetros multicanal para a medição simultânea de muitos elementos. Nos anos 60 os dispositivos de FRX controlados começaram a ser utilizados.

Nos últimos 30 anos, o método de fluorescência de raios-X tornou-se num dos métodos mais valiosos para a análise qualitativa e quantitativa dos materiais.

Muitos métodos instrumentais de análise elementar estão disponíveis actualmente. Entre os factores que geralmente são considerados na escolha deste método são a exactidão, a gama de trabalho, o tempo de análise, o custo e a sensibilidade. Tendo em conta os dados da literatura, de um modo geral, o método de raios-X apresenta boas características de desempenho [1,3].

2.3 Lei de Moseley

Nos estudos que desenvolveu, Henry Gwin-Jeffreys Moseley descobriu, em 1913, uma relação entre o espectro de raios-X e o número atômico de alguns elementos químicos. Para executar a experiência utilizou uma ampola de gás de baixa densidade e um eléctrodo na parte frontal do ânodo. Os raios-X são emitidos pelos átomos que são excitados pelos electrões dos raios catódicos.

Este investigador usou um espectrómetro de raios-X baseado na concepção de W.H. Bragg.

Moseley publicou em 1913 o seu primeiro trabalho, relativo à ionização por raios-X, juntamente com Darwin (1962), neto de Charles Robert Darwin. No final de 1913, Broek (1926) sugeriu pela primeira vez, que o número atômico Z e a massa atômica A eram parâmetros independentes e que o número atômico Z devia marcar a posição do elemento na tabela periódica. Antes desta hipótese, a tabela periódica estava organizada pelos seus elementos atômicos.

Em 1914, Moseley conduziu as suas experiências a fim de testar a hipótese de Broek, considerada por Bohr como fundamental, na qual observou que os espectros de raios-X variavam entre elementos. Concluiu que as energias das linhas espectrais eram determinadas por transições envolvendo os electrões no interior das substâncias. A energia potencial de um electrão numa órbita de Bohr por um átomo de hidrogénio é proporcional ao quadrado do número atômico, de acordo com a equação 2.2,

³ Instrumento utilizado para medir certas radiações ionizantes (partículas alfa, beta ou radiação gama e raios-X).

(2.2)

onde n é o número quântico principal, R é a energia de Rydberg (13.6 eV). Assim, um fóton que resulta de uma transição entre dois níveis de energia de Bohr teria uma energia total que corresponde à diferença entre esses dois níveis,

(2.3)

onde n_i corresponde ao nível de energia inicial e n_f corresponde ao nível de energia final. Assim, a energia de um fóton de raios-X característico varia com o quadrado do número atômico do elemento alvo. Moseley concluiu que as frequências correspondentes a uma mesma risca de uma determinada série, nos espectros dos vários elementos, estão relacionadas com os respectivos números atômicos, Z , sendo essa relação:

(2.4)

onde ν é a frequência, Z o número atômico, e a e b as constantes.

Segundo Moseley, as frequências dos raios-X emitidos, possuem raízes quadradas, que são directamente proporcionais aos números atômicos, como representado na figura 2.6. A parcela resultante consiste em duas séries de linhas rectas, a série K e L.

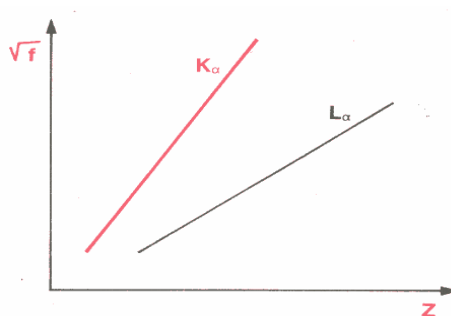


Figura 2.6 - Relação entre as frequências das riscas espectrais α das séries K e L dos raios-X característicos dos vários elementos, e o número atômico, Z , desses elementos (adaptado de [5]).

A lei de Moseley permite, portanto, afirmar que a raiz quadrada da frequência das riscas espectrais dos raios-X, no espectro de um elemento qualquer, é uma função linear simples do número atômico desse elemento. Fornece, assim, uma maneira de avaliar o número atômico.

Este trabalho teve um grande impacto histórico, porque foi o primeiro estudo a verificar que os elementos da tabela periódica devem ser ordenados de acordo com o número atômico Z [4,5].

Moseley verificou a existência de várias séries de riscas com comprimentos de onda determinados, ao realizar o estudo do espectro respectivo. Essas séries de riscas seriam designadas

por série K, série L e outras, de acordo com as transições de electrões. Por exemplo, a série K de riscas espectrais é emitida pelos átomos cujos electrões transitam directamente dos níveis de energia L, M, para o nível de energia K. A série L de riscas espectrais é emitida pelos átomos cujos electrões transitam directamente dos níveis de energia M, N e outras como representado na figura 2.7.

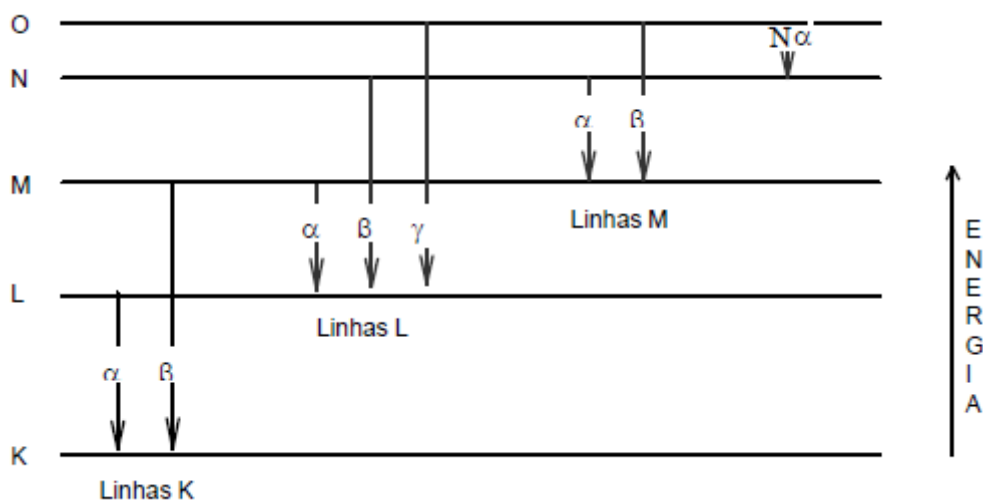


Figura 2.7 - Esquema de níveis de energia para a interpretação da formação de raios-X característicos de um elemento: transição de electrões para estados de níveis inferiores que tenham ficado vazios por deles terem sido desalojados electrões (adaptado de [20]).

São possíveis todas as riscas de qualquer uma das séries quando o fóton excitador possuir a energia necessária para arrancar ao átomo um electrão do nível K. Se o electrão bombardeante possuir energia para arrancar apenas um electrão do nível L, surgem apenas as séries L, M, N, correspondentes às transições energéticas de electrões de níveis superiores para os níveis inferiores vazios. Assim, considerando o esquema da figura 2.7, se um electrão localizado no nível L é deslocado para o nível de energia K, diz-se que é emitido um raio-X K_{α} . Por outro lado, se um electrão do nível M for deslocado para o nível K, diz-se que é emitido um fóton X K_{β} , cuja energia é ligeiramente superior a K_{α} . Estas transições de electrões podem ocorrer também para o nível de energia L e para outros níveis mais externos, designando-se então por K_{α} , K_{β} , e assim sucessivamente, consoante as transições se dão do nível M, N e outros [7].

2.3.1 Fluorescência de raios-X

Nos últimos anos, o conhecimento tem adquirido grandes dimensões e a ciência tem-se tornado uma actividade eminentemente multidisciplinar, fundamentada no trabalho conjunto de pesquisadores com elevado grau de especialização. Nestes grupos multidisciplinares, a química analítica tem ocupado um lugar de destaque, já que, dentro do contexto das ciências exactas, existe uma grande necessidade de contar com ferramentas analíticas para a determinação quantitativa e qualitativa de espécies químicas contidas numa ampla variedade de amostras. Desta forma, a química analítica tem contribuído para o estabelecimento de metodologias analíticas cada vez mais

sensíveis, selectivas e confiáveis. Esta procura por novas alternativas sendo responsável pelo desenvolvimento de muitas técnicas analíticas instrumentais, grande parte das quais, além de representar um sólido avanço da própria área, tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitos campos da ciência. Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) ocupa um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção rápida do perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável. Exemplos clássicos são as aplicações industriais [8], que frequentemente requerem rápidas rotinas analíticas para controlo de qualidade dos seus produtos, assim como as análises exploratórias utilizadas em áreas como a geologia [9,10], arqueologia [11], arte [11,12], ciência dos materiais [13,14] e até análises *in vivo* [15-18]. Grande parte destas determinações é extremamente facilitada por FRX, graças a um conjunto favorável de características [17] não usuais, das quais se destacam: a capacidade para a realização de determinações simultâneas multielementares (tipicamente, de sódio a urânio), a capacidade para análise qualitativa e quantitativa, a utilização de amostras sólidas e líquidas, o carácter não destrutivo e, também, a insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram.

A FRX pode ser classificada como uma técnica de emissão atómica, fundamentada no efeito fotoeléctrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, rádio-isótopos naturais, luz síncrotron⁴, entre outros), um electrão pode ser ejectado das camadas electrónicas mais internas. Para estabilização desta forma excitada, electrões das camadas electrónicas mais externos transitam rapidamente para as lacunas geradas, libertando a diferença de energia (DE) existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta forma, a energia da radiação emitida pode ser directamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é directamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos [19,20].

Uma representação esquemática dos níveis de energia atómicos, das transições possíveis e das suas respectivas denominações, é apresentada na figura 2.7.

A análise por fluorescência de raios-X é, assim, um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ($Z > 13$).

O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoeléctrico⁵, como representado na figura 2.8.

⁴ A luz de síncrotron corresponde à intensa radiação electromagnética produzida por electrões de elevada energia, através de um acelerador de partículas. Esta luz, abrange uma faixa do espectro electromagnético: raios-X, luz ultravioleta, infravermelho e luz visível.

⁵ O efeito fotoeléctrico corresponde à emissão de electrões por um material, geralmente metálico, quando exposto a uma radiação electromagnética (como a luz) de frequência suficientemente alta, que depende do próprio material. Este efeito pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, arrancando electrões da placa.

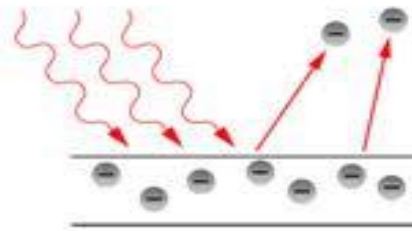


Figura 2.8 - Efeito fotoelétrico: A fonte de radiação X ioniza os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, na reorganização do átomo ao seu estado fundamental, este pode libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X (adaptado de [6]).

Na reorganização do átomo, correspondente ao retorno ao seu estado fundamental, este pode libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica de cada elemento.

A análise do espectro de fluorescência de raios-X permite a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da mesma.

A espectroscopia dispersiva de energia de fluorescência de raios-X (EDFRX) apresenta várias vantagens relativamente a outros métodos de análise, tais como, a simplicidade, uma vez que, o espectro de raios-X é relativamente simples de interpretar; é uma técnica não destrutiva, dado que, podem ser directamente analisadas amostras sólidas sem qualquer tratamento prévio; o material pode ser analisado em várias formas nomeadamente sólida, líquida, gasosa; a preparação da amostra é mínima, permitindo exemplares com vários tamanhos e formatos e sem qualquer contaminação; a capacidade de analisar vários elementos simultaneamente em tempo real; apresenta uma fonte de excitação simplificada, devido à elevada eficiência do sistema detector; o limite de detecção é baixo, na ordem de 1 $\mu\text{g/g}$; a técnica é pouco dispendiosa.

De acordo com a mecânica quântica, os electrões nos átomos, distribuem-se em níveis de energia, K, L, M, N. Cada nível só pode conter um certo número de electrões sendo este determinado por um dos números quânticos. Nestas condições, sempre que há uma ionização num nível interno, por exemplo no nível K, o átomo pode voltar ao estado fundamental através de dois processos: transições radioactivas ou transições não radioactivas.

Nas transições radioactivas ocorre a transferência de um electrão de um nível exterior que irá ocupar a lacuna do nível K, e assim sucessivamente, até a lacuna ficar no exterior do átomo, que por atracção coulombiana se liga a um electrão livre do meio, ficando o átomo no estado neutro, acompanhado da emissão de um fóton [21].

As transições não radioactivas são caracterizadas por uma reorganização do meio electrónico sem emissão de radiação X. Este processo não radioactivo é competitivo com o radioactivo, que tem particular interesse na Fluorescência de Raios-X.

As transições possíveis entre os níveis, como ilustrado na figura 2.9 obedecem a determinadas regras de selecção, que se referem às variações possíveis dos números quânticos correspondentes aos níveis envolvidos nas transições, não havendo transições entre níveis, proibidas pelas regras de selecção. Considerando que a cada nível corresponde uma determinada energia, a cada transição de um electrão entre dois níveis, está associada uma certa energia igual à diferença de energia entre os dois níveis.

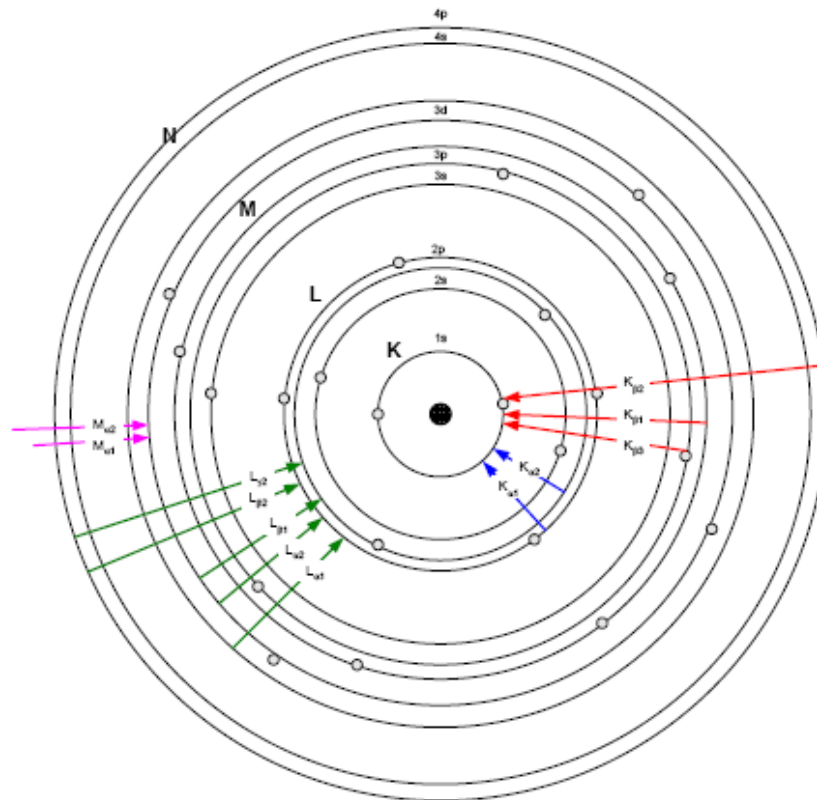


Figura 2.9 - Esquema representativo das transições possíveis entre os níveis de energia, de acordo com as regras de selecção relativas à variação dos números quânticos dos níveis envolvidos nas transições (retirado de [9]).

Esta energia pode ser emitida sob a forma de radiação constituindo uma radiação X característica do elemento. Se por exemplo, a lacuna do nível K for preenchida por um electrão do nível L, a energia do fóton, $E_{K\alpha}$, é dada pela expressão:

$$E_{K\alpha} = E_L - E_K \quad (2.5)$$

onde E_L é a energia de ionização do nível L e E_K a energia de ionização do nível K [22, 23].

No gráfico da figura 2.10 é possível observar a variação do rendimento de fluorescência do nível K, η_K , correspondente à probabilidade de o átomo se reorganizar por emissão de radiação e a variação do rendimento Auger, η_A , correspondente à probabilidade de reorganização por um processo não radioactivo. O rendimento de fluorescência é a probabilidade de o preenchimento de uma lacuna nas camadas K, L, resultar na emissão de um fóton X.

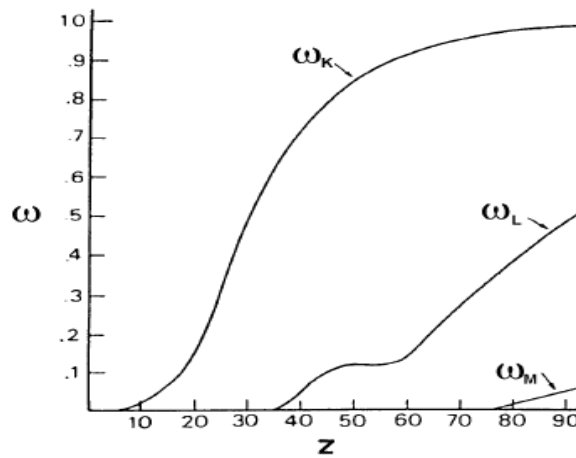


Figura 2.10 - Variação do rendimento de fluorescência do nível K, ω_K , correspondente à probabilidade de o átomo se reorganizar por emissão de radiação e a variação do rendimento Auger, correspondente à probabilidade de reorganização por um processo não radioactivo [11].

O gráfico da figura 2.10 mostra que o fenómeno não radioactivo é predominante para elementos de baixo número atómico, enquanto o processo radioactivo predomina para números atómicos elevados. Esta é a razão principal pela qual a técnica de fluorescência de raios-X só é aplicada à detecção de elementos com $Z > 13$.

Relativamente às transições radioactivas provenientes de transições de electrões para o nível L, a sua complexidade é muito superior à do nível K considerando que no nível L existem três subníveis, sendo o rendimento de fluorescência uma média do comportamento dos diferentes subníveis [24].

2.3.2 Espectrómetro de raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-X, como já referido anteriormente, é uma técnica de análise que permite obter informações sobre a composição elementar de um material particular. O resultado do espectro de FRX mostra a intensidade dos raios-X, geralmente em contagens por segundo (cps), como uma função da energia, em keV.

Na figura 2.11 encontram-se representados os componentes principais do espectrómetro de raios-X.

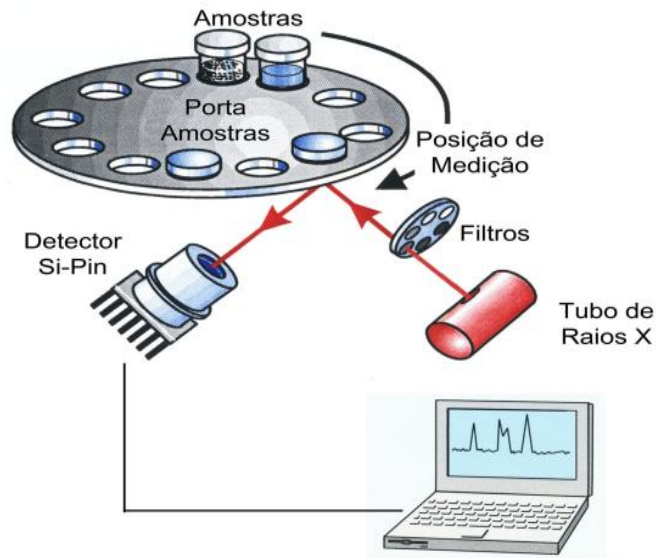


Figura 2.11 - Esquema representativo dos componentes de um espectrómetro de raios-X, a vermelho encontra-se representado um tubo de raios-X que emite um feixe de electrões que incidem na amostra, esta emissão passa pela amostra e na perpendicular atravessa o detector Si-Pin (retirado de [25]).

2.3.3 Espectrómetros de dispersão

Existem dois processos principais que permitem detectar e medir a radiação: a fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF⁶) e a fluorescência de dispersão em comprimentos de onda (WDXRF⁷). Neste trabalho foi utilizado o método de dispersão de energia. No entanto, a seguir encontra-se uma breve descrição de ambos os métodos.

2.3.4 Espectrómetro de dispersão de comprimento de onda

A dispersão de comprimentos de onda (WDXRF⁸) corresponde à determinação do espectro de comprimentos de onda dos fótons. É efectuada por difracção, aproveitando as propriedades ondulatórias dos raios-X.

Os espectrómetros de dispersão de comprimentos de onda utilizam a difracção de raios-X num cristal monocromador para a distribuição do espectro de raios-X emitidos a partir da amostra. Este processo encontra-se ilustrado no esquema da figura 2.12.

⁶ Do inglês, *Energy Dispersive X Ray Fluorescence*.

⁷ Do inglês, *Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence*.

⁸ Do inglês *Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence*

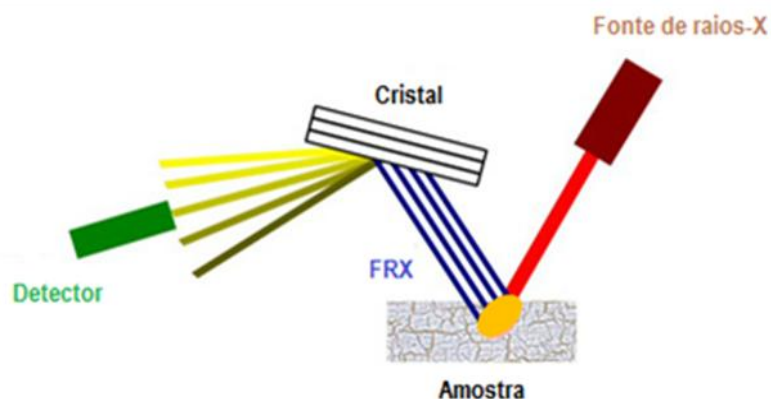


Figura 2.12 - Esquema geral do funcionamento de um espectrómetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimentos de onda. A difracção de raios-X é utilizada num cristal monocromador para a distribuição do espectro de raios-X emitidos a partir da amostra [26].

Neste processo, um sistema mecânico de precisão posiciona o cristal monocromador de modo a seleccionar, pelas condições da lei de Bragg⁹, os raios-X que emergem da amostra e atingem um detector que regista a sua intensidade.

O sistema mecânico é complexo e a sua geometria rigorosamente integrada no microscópio electrónico, permite analisar com cada cristal monocromador a radiação proveniente da amostra numa gama contínua de ângulos de incidência, testando uma larga gama de condições de difracção.

Cada espectrómetro compreende habitualmente dois ou quatro cristais monocromadores intermutáveis, com diferentes valores dos parâmetros de rede, que permitem a análise de um intervalo determinado de comprimentos de onda do espectro de emissão.

O detector de raios-X, é um contador de fluxo gasoso, utilizado em modo proporcional, de forma que funciona também, como analisador de dispersão de energias de baixa resolução. Este modo de operação, permite a separação dos fotões de comprimento de onda múltiplo, não resolvidos segundo a lei de Bragg, e complementa a acção do monocromador [26].

2.3.5 Espectrómetros de dispersão de energia

A dispersão de energia (EDS¹⁰) corresponde à determinação do espectro de energia dos fotões aproveitando as propriedades ionizantes da radiação, sendo realizada por medida directa da energia absorvida por um sistema detector. Este processo encontra-se ilustrado no esquema da figura 2.13.

Os espectrómetros de dispersão de energias baseiam o seu funcionamento em detectores que geram um impulso de corrente no circuito exterior, por cada fotão de raios-X absorvido, em

⁹ A Lei de Bragg refere-se à equação: $n\lambda = 2d \sin \theta$, usada para explicar o facto de as faces clivadas de cristais reflectirem feixes de raios-X em certos ângulos de incidência. A variável d é a distância entre camadas atômicas num cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e n é um número inteiro.

¹⁰ Do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*

resultado da acumulação da carga eléctrica gerada pela ionização do meio sensor. A amplitude do impulso de corrente é proporcional à energia do fóton absorvido, mas apresenta uma dispersão estatística determinada pelo ruído do sistema e pelo processo físico de base. Funcionam deste modo, os sistemas que utilizam cristais de silício (dopado com lítio), de germânio ou de iodeto de mercúrio, e os detectores de câmara gasosa. As características de resolução e sensibilidade, mas também a operacionalidade e o custo determinam a extensão da sua aplicação prática.

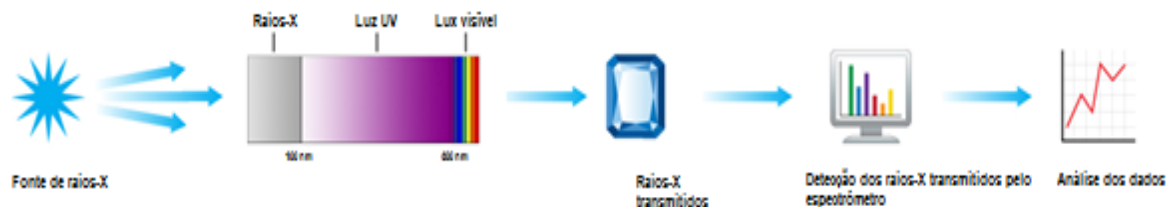


Figura 2.13 - Esquema geral do funcionamento de um espectrómetro de fluorescência de raios-X com dispersão de energia, (adaptado de [26]).

O espectrómetro de dispersão de energias de utilização mais generalizada em microanálise por raios-X, utiliza um detector de cristal semiconductor de Si (Li), silício dopado parcialmente com lítio, embora se verifique uma aplicação crescente de detectores de Ge, com particular interesse em aplicações de microscopia de transmissão, em virtude da sua maior resolução e maior sensibilidade para energias elevadas (dezenas de keV).

Em espectrometria de raios-X, os detectores de câmara gasosa têm aplicação em sistemas de baixa resolução e como contadores nos espectrómetros de dispersão de comprimentos de onda. Como é característico do seu modo de operação, estes espectrómetros analisam simultaneamente todo o espectro de raios-X emitido pela amostra, determinando continuamente a energia de cada fóton detectado. O sistema, controlado por computador, permite a visualização em tempo real do espectro global, registado na análise em curso, e o seu processo imediato [26].

2.3.6 Comparação entre EDS e WDS

A principal diferença entre fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDS) e de comprimento de onda (WDS) reside na energia realizável (espectral) de resolução.

O sistema WDS pode fornecer resoluções de trabalho entre 5 eV e 20 eV, dependendo de sua configuração, considerando que os sistemas EDS geralmente oferecem resoluções entre 150 eV e 300 eV, ou mais, dependendo do tipo de detector usado.

Quanto maior for a resolução da WDS maior serão as vantagens na redução de sobreposições espectrais, de modo que, as amostras complexas podem ser descritas de forma mais rigorosa. Além disso, as formações de alta resolução são reduzidas, proporcionando uma melhoria nos limites de detecção e na sensibilidade, como é visível nos espectros da figura 2.14.

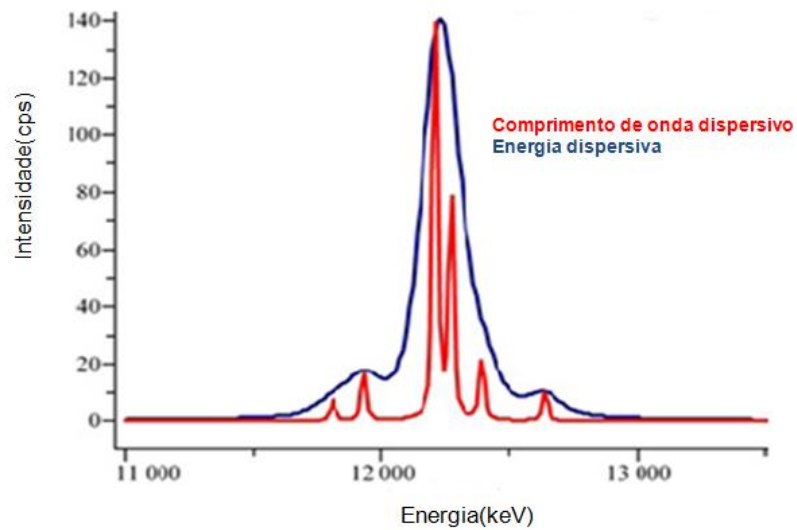


Figura 2.14 - Sobreposição e comparação de espectros EDS e WDS (adaptado de [26]).

A tabela 2.1 descreve algumas diferenças que caracterizam os métodos EDS e WDS.

Tabela 2.1 - Valores aproximados de parâmetros de espectrômetros para EDS e WDS (adaptado de [26]).

	EDS	WDS
Energia de resolução	140 eV	10 eV
Taxa de contagem máxima	3000 Counts/sec	50.00 Counts/sec
Tempo de aquisição de espectro	1 min	30 min
Limite de detecção	0.1%	0.005%
Pico de razão de fundo	50	1000

2.4 Análise de um espectro

Sendo a espectroscopia de raios-X uma técnica espectroscópica cujo fundamento físico-químico está relacionado com o número atômico do elemento que emite radiação, esta pode facilmente ser adoptada ao nível da análise qualitativa na identificação de elementos e da análise quantitativa na estimativa de teores dos respectivos componentes.

2.4.1 Análise qualitativa

O espectro da figura 2.15 representa um exemplo do resultado da análise qualitativa num espectrômetro de raios-X, que permite identificar cada sinal (em forma de pico) existente no espectro.

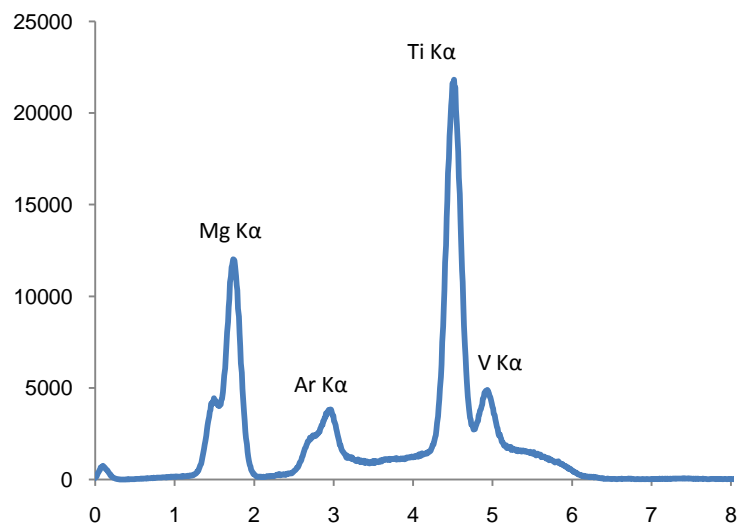


Figura 2.15 - Exemplo de um espectro resultante da análise por fluorescência de raios-X de uma argila, efectuada no laboratório (condições: 6.0 keV, 1000 μ A, filtro de *kaptan*, 300 s).

Em geral começa-se por identificar a risca mais intensa de cada grupo espectral ($K\alpha$ ou $L\alpha$). Uma vez identificada a risca mais intensa, verifica-se a existência de todas as outras riscas que compõem o grupo, com o auxílio da tabela A1.1 do anexo A1, na qual se pode consultar as energias características para cada elemento.

No entanto, surgem por vezes, complicações na interpretação dos espectros devido a artefactos instrumentais comuns nestes aparelhos. Existem situações em que uma simples análise qualitativa, como a identificação elementar presente na amostra, é suficiente para o estudo em questão, mas na maioria dos casos é necessário proceder-se a uma análise quantitativa, para uma completa identificação e caracterização da amostra.

A região intermédia do espectro contém os picos de interesse para análise da amostra, sobrepostos com a radiação de fundo.

Existem múltiplos processos físicos inerentes a esta técnica, que contribuem para esta radiação de fundo, limitando assim a detecção de elementos vestigiais.

A radiação de fundo resulta principalmente da (i) sobreposição dos picos de fluorescência característicos da amostra com a radiação excitadora, que é particularmente significativa quando a excitação se faz com um tubo de raios-X, pois a radiação contínua de drenagem constitui um fundo bastante intenso, (ii) contaminação com radiação correspondente à excitação dos materiais que constituem o espectrómetro e (iii) difusão da radiação excitadora na amostra.

A radiação difundida não é utilizada para a fluorescência mas é registada pelo detector, sobrepondo-se aos picos característicos, o que limita a sensibilidade do espectrómetro. Este efeito, é particularmente significativo quando a radiação excitadora não é absolutamente monocromática, dado que os componentes de energia mais baixa não provocam qualquer excitação na amostra, sendo apenas difundida por esta. Este efeito é bastante importante em amostras cuja matriz tenha um número atómico baixo [27].

2.4.2 Análise quantitativa

A determinação da intensidade de uma risca característica de raios-X, emitida pelo elemento presente na amostra, é o primeiro passo para a análise qualitativa de um espectro, envolvendo a localização e identificação dos picos. Para a análise quantitativa é necessário conhecer o número de contagens correspondente a cada pico (área). Este procedimento é realizado de uma forma indirecta, através de um programa de computador que ajusta uma fórmula matemática a cada um dos picos, obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Para isso, considera-se que a forma de cada risca de raios-X tem uma distribuição Lorentziana, como representado na figura 2.16.

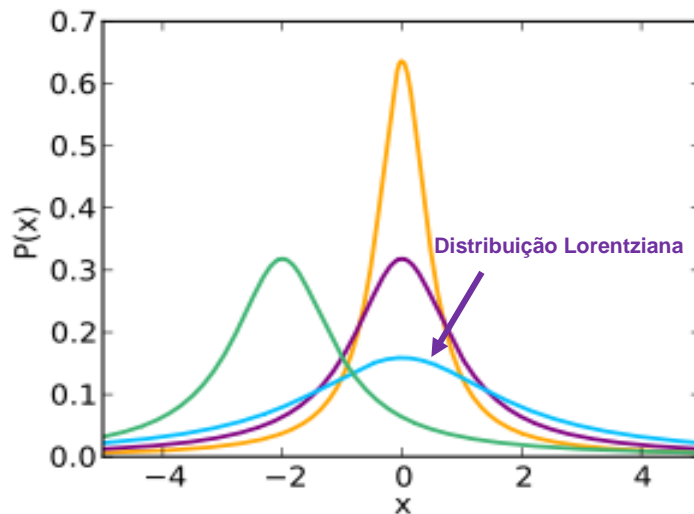


Figura 2.16 - Forma característica de cada risca (pico) de raios-X, semelhante a uma distribuição Lorentziana.

No entanto, o perfil dos picos observados com um detector de semicondutores é uma convolução desta distribuição com uma distribuição Gaussiana, correspondente à resposta do detector. Como a largura Lorentziana é da ordem de 10 eV para todos os elementos de número atómico inferior a 50 e o alargamento produzido pelo detector é da ordem de 160 eV, considera-se, normalmente, apenas a função Gaussiana para definir o perfil duma dada radiação [28].

Apenas para radiações do nível K dos elementos, tais como U e Th, a componente Lorentziana tem alguma influência e deve ser considerada na análise do espectro.

Sobreposto ao espectro característico, existe também um fundo contínuo resultante da radiação emitida pelos electrões ao embaterem no alvo do tubo de raios-X e aos vários processos de interacção da radiação na amostra [23].

A intensidade duma determinada radiação, obtida directamente através da integração da área do pico, está relacionada directamente com a concentração de um elemento na amostra através da relação;

(2.6)

Onde I_0 é a Intensidade inicial da radiação, I_1 é a Intensidade de uma radiação X característica do elemento, m é a massa da amostra (g/cm^2), k o factor de calibração experimental e C a concentração do elemento. Na figura 2.17 encontra-se representada um esquema da geometria associada à determinação às intensidades dos elementos.

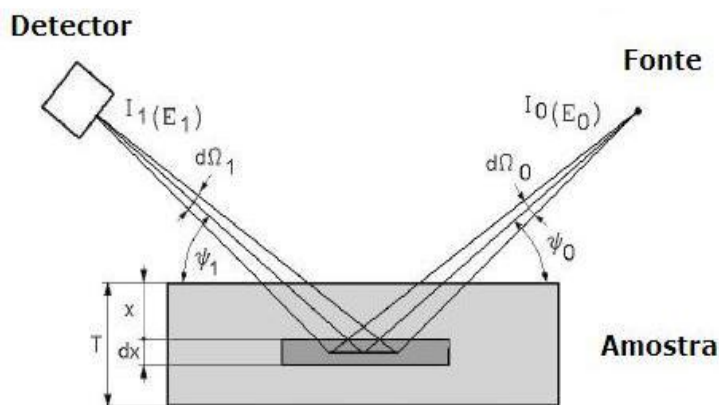


Figura 2.17 - Geometria associada à determinação das intensidades elementares, onde uma fonte emite um feixe de electrões na amostra e estes são captados por um detector (retirado de [10]).

2.5 Análise por fluorescência de raios-X

Quando um material é irradiado pelo feixe de um tubo de raios-X, os seus átomos constituintes são excitados. Este fenómeno é conhecido por fluorescência.

Cada elemento da amostra emite radiação com uma intensidade directamente relacionada com a concentração desse elemento no material. Este fenómeno é a base da espectrometria de raios-X, que evoluiu para um dos métodos mais convenientes, preciso e exacto da análise elementar.

A fluorescência compreende fotões discretos de raios-X emitidos em vários níveis de energia. Os fotões de todas as energias são simultaneamente recebidos pelo detector do espectrómetro e convertido numa série de sinais eléctricos, que são amplificados electronicamente, processados e transformados em valores numéricos. Este processo encontra-se esquematizado na figura 2.18. Estes valores são armazenados num analisador multi-canal, que os separa de acordo com os diferentes níveis de energia dos fotões. O resultado é um "espectro" da amostra, que é posteriormente tratado pelo software que proporciona um resultado calculado directamente em termos de concentrações de elementos, ou outros derivados dos valores de concentração [28].

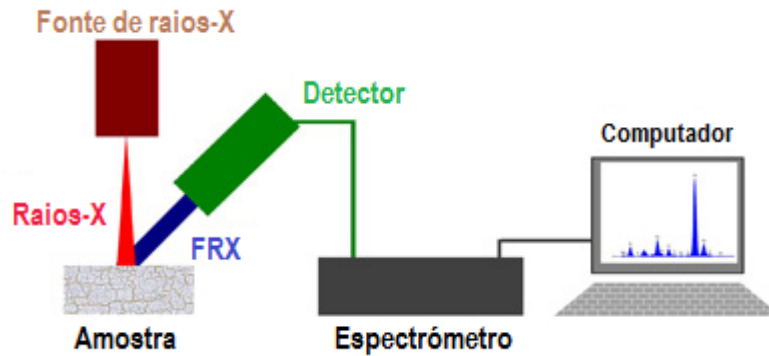


Figura 2.18 - Esquema representativo do funcionamento da técnica de FRX, correspondente à emissão de radiação-X em vários níveis de energia e à recepção da mesma pelo detector do espectrómetro, seguida do processamento e conversão dos sinais eléctricos em dados numéricos.

2.5.1 Absorção da radiação X

A radiação electromagnética é absorvida pela matéria e portanto, a intensidade inicial, I_0 , diminui ao atravessar um material. A relação entre a intensidade inicial e final é dada por,

$$(2.7)$$

onde I_0 e I representam a intensidade da radiação antes e depois de atravessar o material com a espessura x , sendo μ o coeficiente linear de atenuação desse material para um determinado comprimento de onda da radiação.

O coeficiente linear de atenuação μ , depende da quantidade de átomos por unidade volume, portanto, depende do estado físico do material, sendo preferível utilizar o coeficiente mássico de atenuação μ_m , independente do estado físico da substância atravessada, na qual,

$$\mu = \rho \mu_m \quad (2.8)$$

onde ρ é a densidade do material.

Verifica-se em geral, que a radiação é tanto mais absorvida quanto menor for a sua energia. Na ausência de descontinuidades de absorção, verifica-se que o coeficiente de atenuação é uma função crescente do comprimento de onda da radiação incidente e do número atómico do absorvente.

O coeficiente de absorção μ_a é a soma dos coeficientes correspondentes às várias possibilidades pela qual a radiação é absorvida.

$$\mu_a = \mu_{pe} + \mu_{sc} + \mu_{diff} \quad (2.9)$$

Correspondendo μ_{pe} ao coeficiente de absorção por efeito fotoeléctrico, μ_{sc} à produção de pares e μ_{diff} à soma dos dois tipos de interacção: difusão coerente e difusão incoerente, sendo o μ_{sc} correspondente ao coeficiente de absorção por difusão coerente e μ_{diff} ao coeficiente de absorção por difusão incoerente.

Normalmente a amostra (absorvente) é constituída por mais do que um elemento, correspondendo a cada um deles um valor do coeficiente de absorção diferente para a mesma radiação, dado que o coeficiente de absorção para uma dada radiação é característico de cada elemento, sendo C , a concentração de cada elemento e μ o coeficiente mássico de absorção respectivo [29].

2.6 Preparação de amostras

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma análise rápida, não destrutiva e ambientalmente amigável. É um método de análise com elevada precisão e reprodutibilidade. Todos os elementos da tabela periódica podem ser medidos qualitativamente e quantitativamente em pós, sólidos e líquidos.

Concentrações até 100 % são analisadas directamente, sem qualquer diluição, com reprodutibilidades na ordem de ± 0.1 %. Os limites de detecção típicos são na ordem de 0.1 a 10 ppm [30].

As amostras de FRX podem ser sólidos, como vidro, metal, cerâmica, pedra, carvão, plástico, ou ainda podem ser líquidos, como gasolina, óleos, tintas, soluções, fluidos biológicos ou até mesmo vinho.

O espectrómetro de FRX permite analisar quantidades muito pequenas de amostra, na ordem dos ppm e também concentrações muito elevadas, até 100 % sem qualquer processo de diluição. Com base nas suas exigências de preparação simples e rápida da amostra, a análise de FRX é um método universal, que tem sido amplamente aceite nos domínios da investigação e controlo de processos industriais. A FRX é particularmente eficaz para a análise ambiental e controlo da qualidade dos produtos intermediários e finais [25].

A qualidade da preparação da amostra para análise por FRX é pelo menos tão importante quanto a qualidade das medições.

Uma amostra ideal é preparada de forma que seja, representativa do material, homogénea e densa o suficiente para satisfazer as exigências de análise, sem apresentar irregularidades na superfície.

O pré-requisito principal para uma análise rigorosa e reprodutível é a existência de uma superfície de análise simples, homogénea e limpa. Para a análise de elementos muito claros, por exemplo, boro, berílio e carbono, a radiação de fluorescência a ser analisada é proveniente de uma camada, cuja espessura é apenas um átomo de camadas de alguns décimos de μm , que depende fortemente do material da amostra. Assim, uma preparação cuidadosa da amostra é extremamente importante para a análise de elementos leves.

A reprodutibilidade das amostras sólidas depende directamente do tamanho das partículas e da densidade da amostra preparada.

Em FRX, a intensidade de luz que é espalhada é um indicador para a quantidade do elemento. Se a amostra for muito densa, os raios-X são fortemente espalhados pelas partículas, o que leva a um aumento da intensidade, independentemente da quantidade real do elemento.

Portanto, é essencial que para análises quantitativas, o grau de homogeneização seja adequado e a distribuição de tamanho da amostra seja constante [28].

2.6.1 Metais

A preparação das amostras de metal deve ser simples, rápida e reprodutível. Normalmente, as amostras de metal são preparadas na forma de discos sólidos por métodos convencionais, tais como: o corte e o polimento. A moagem é utilizada no caso de ligas de materiais duros e quebradiços, como as cerâmicas.

Os polimentos abrasivos requerem uma camada muito fina para produzir uma superfície livre de riscos, necessária para a maioria das análises. O acabamento da superfície é de extrema importância porque a existência de estrias dá origem ao chamado efeito de blindagem, o que resulta numa diminuição na intensidade de fluorescência. Como esperado, a diminuição da intensidade é mais acentuada para os elementos mais leves quando a radiação primária é perpendicular às estrias e menos acentuada quando é paralela às mesmas.

Os espectrómetros modernos estão equipados com porta-amostras giratório de modo a suavizar a influência da orientação da amostra, conduzindo a intensidades observáveis nas amostras e a padrões que são reprodutíveis.

Na prática, as estrias com profundidades de 100 μm são aceitáveis para os elementos com linhas características de comprimentos de onda curtos. No entanto, as estrias com maiores profundidades podem reduzir significativamente a precisão da medição dos elementos Si, Al e Mg [29].

2.6.2 Pastilhas prensadas

O método mais rápido e simples de preparação de uma amostra para este tipo de análise, consiste em pressionar o pó directamente na forma de pastilhas de igual densidade. Geralmente, as partículas de pó inferiores a cerca de 50 μm de diâmetro, são pressionadas com cerca de 10 a 30 t. Quando as propriedades de auto-ligação do pó são pobres, a pressão exercida terá que ser maior e, em último caso, terá que se usar um agente de ligação. O aglutinante deve ser livre de elementos contaminantes significativos e deve apresentar baixa absorção. Além disso, deve ser estável sob condições de vácuo e a irradiação não deve introduzir interferências significativas. Do grande número de agentes de ligação que têm sido utilizados com sucesso, o mais utilizado é, provavelmente a celulose de cera. Na figura 2.19 encontra-se representado a estrutura de uma pastilha, na qual são evidentes as partes relativas à amostra e ao agente de ligação (celulose).

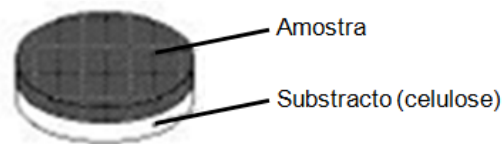


Figura 2.19 - Estrutura de uma pastilha contendo a amostra e o agente de ligação.

A análise dos pós é mais complexa que a análise das amostras de metal, porque além da existência de interferências e de heterogeneidade em macro escala, os efeitos de partículas também são importantes. Embora a ausência de homogeneidade e de tamanho da partícula, muitas vezes possa ser minimizada através de moagem, estes efeitos não podem ser completamente removidos, dado que os compostos mais comuns numa determinada matriz não são discriminados. Esses efeitos produzem erros sistemáticos na análise de materiais específicos, tais como os compostos de escórias siliciosas, e certos minerais.

Os dados analíticos para comprimentos de onda mais longos, podem ser melhorados se um determinado pó, finamente moído, é compactado a altas pressões (até cerca de 30 t). Estes pós podem ser pressionados em copos de alumínio ou de anéis de aço, como ilustrado na figura 2.20 [29].



Figura 2.20 - Exemplo de uma pastilha de argila prensada em anéis de aço.

2.6.3 Preparação de amostras fundidas

No processo de preparação de amostras fundidas, são utilizados auxiliares de fusão, tais como o tetraborato de lítio, metaborato de lítio ou uma mistura de ambos, em diferentes proporções.

A fusão do material possibilita a eliminação de uma série de problemas nas análises de fluorescência de raios-X, como é o caso do efeito da matriz. No entanto, é importante considerar que nem todos os materiais podem ser submetidos a este tratamento térmico, sem que ocorra degradação e portanto, perda das características do material [29,30].

2.7 Ferros fundidos

Apesar do rápido aumento na utilização de ligas metálicas leves, polímeros e cerâmicas, as ligas ferrosas continuam a ser os materiais estruturais predominantes, devido à relativa abundância da matéria-prima e ao desenvolvimento da tecnologia de processamento, que permite a produção de diferentes ligas. Este facto, dá origem a uma gama de propriedades tão diversificada, que não é coberta por qualquer outra família de materiais.

Os materiais ferrosos são essencialmente ligas de ferro e carbono, aos quais estão associados outros elementos, podendo ser divididos em aços (cujo teor de carbono vai até 2.1 %) e ferros fundidos (nos quais o teor em carbono varia entre 2.1 e 6.7 %) .

Os ferros fundidos são constituídos essencialmente de ferro e carbono e, geralmente, silício, manganês, fósforo e enxofre. São considerados como ligas de baixo ponto de fusão, sendo por isso, produzidos por fusão. As propriedades características destes materiais, tais como a elevada dureza, a boa resistência ao desgaste e à corrosão, são as principais razões da sua vasta aplicação. São ainda, na maioria, materiais pouco dispendiosos e de tecnologia acessível.

O carbono, como elemento principal, pode estar presente sob duas formas: grafite ou carbono livre e carboneto de ferro (Fe_3C) ou cementite. Além do carbono, diversos elementos de ligas estão presentes nos ferros fundidos, quer por natureza, quer pela adição intencional, com o objectivo de alterar a sua estrutura, propriedades e modo de processamento. Alguns dos elementos químicos são adicionados para obter a grafite.

Por ordem decrescente do seu poder de grafitização temos o silício, o fósforo, o alumínio, o níquel e o cobre. Em oposição a estes elementos existem outros que estabilizam a cementite e que se designam por antigrafitizantes e que formam carbonetos mais estáveis que a cementite, tais como manganês, crómio, molibdénio e vanádio.

Cada um destes elementos tem uma finalidade. O silício existe em teores que variam entre os 0.5 e os 3.5 %. A sua função principal é a de promover a formação da grafite (inibindo a formação de cementite) e de determinadas microestruturas. O teor em fósforo nos ferros fundidos está geralmente compreendido entre 0.05 e 1.2 %. A sua principal função é baixar a temperatura e promover a solidificação deste material, o que contribui para uma melhoria da vazabilidade (que cresce com o teor em ferro e carbono até um máximo de 4.5 a 4.7 % dos dois elementos, respectivamente). No entanto, aumenta a sua fragilidade e deste modo, o teor de fósforo normalmente não ultrapassa os 0.35 %. O teor de fósforo deve ser escolhido de modo a obter um ferro fundido com as propriedades desejadas para uma aplicação específica.

O manganês desempenha um papel importante por neutralizar a acção do enxofre existente no banho metálico, formando sulfureto de manganês. Como o enxofre é nocivo (tende a combinar-se com o ferro formando um sulfureto que se acumula nas fronteiras do grão, diminuindo a sua resistência mecânica). Alguns autores aconselham a não ultrapassar o máximo de 0.13 %, dependendo este valor da natureza da aplicação do ferro.

Outros elementos de liga típicos, tais como o cobre, o titânio, o alumínio, o estanho, e o boro, são adicionados para aumentar a dureza, a resistência à oxidação e ao desgaste, ou para melhorar determinadas propriedades mecânicas.

Estes materiais solidificam como ligas heterogéneas, apresentando várias microestruturas, que originam durezas diferentes e que dependem não só da composição química, mas também da velocidade de arrefecimento do sistema. Deste modo, existem diferentes tipos de ferro fundido que variam quanto à microestrutura, que é dependente da estrutura de carbono e da sua forma e, conseqüentemente, das suas propriedades. Podemos destacar, entre os vários tipos de ferro fundido, o ferro fundido branco, cinzento, maleável e nodular.

Os ferros fundidos cinzentos são obtidos pelo arrefecimento lento e a sua microestrutura é constituída por flocos de grafite numa matriz perlítica (agregados lamelares de ferrite e cementite).

Os ferros fundidos brancos podem ser obtidos pelo arrefecimento rápido, ou pela adição de traços de bismuto e telúrio, que permitem iniciar a solidificação a temperaturas inferiores ao habitual. O carbono apresenta-se na forma de carbonetos de ferro, que estão dispersos numa matriz de ferro de dureza reduzida, livre de carbono.

Os ferros fundidos maleáveis são produzidos a partir dos ferros fundidos brancos, sujeitos a um tratamento térmico, após o vazamento (de 800 a 1000 °C) para eliminação da cementite. Este

ferro fundido contém cerca de 0.6 % a 1 % de Si, para promover a decomposição da cementite durante o tratamento térmico, mas insuficiente para originar lamelas de grafite durante a solidificação.

Nos ferros fundidos dúcteis, o carbono aparece como grafite esferoidal. Esta estrutura é promovida pela adição de inoculantes, como por exemplo o magnésio.

Existem ainda ferros fundidos especiais, aos quais adicionamos intencionalmente elementos como níquel, crómio, molibdénio entre outros, em quantidades significativas para melhorar as suas propriedades.

A figura 2.21 exhibe a microestrutura característica de cada um dos materiais acima referidos.

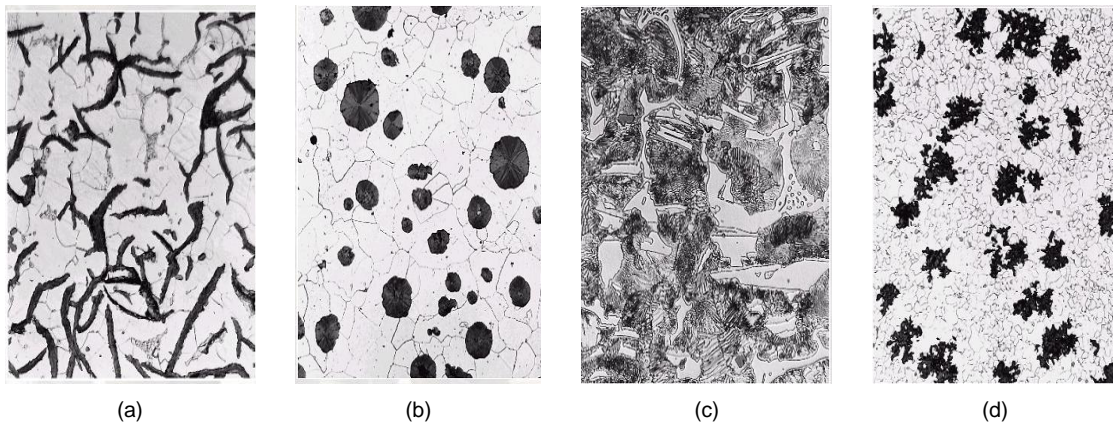


Figura 2.21 - Microestruturas típicas de diferentes tipos de ferro fundido: (a) cinzentos, apresentam matriz de ferrite e perlite e flocos de grafite, (b) dúcteis, constituídos na maioria por flocos de grafite (c) brancos, onde se visualiza ferrite e perlite e (d) maleáveis, grande presença de cementite (retirados de [31]).

A figura 2.22 descreve a influência das quantidades de carbono e silício na formação de um determinado tipo de ferro fundido. Como se pode observar nesta figura, existem zonas de sobreposição de composição química, onde as condições de processamento são essenciais na obtenção de determinados tipos de ferro fundido.

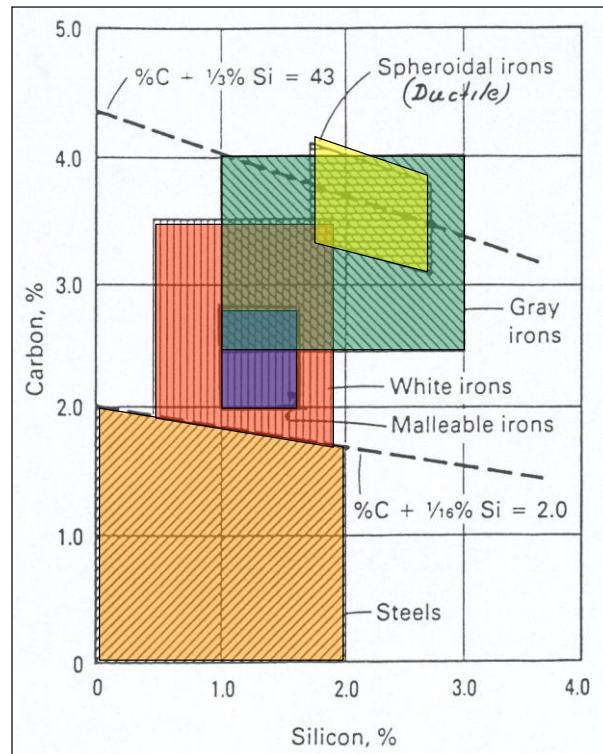


Figura 2.22 - Zonas de sobreposição correspondentes à composição química dos vários tipos de ferro fundido. As diferentes cores representam a composição química correspondente a cada tipo de ferro fundido. (adaptado de [31]).

Na tabela 2.2 encontram-se descritos os intervalos de composição química dos ferros fundidos mais comuns.

Tabela 2.2 - Intervalos de composição química dos ferros fundidos não-ligados (adaptado de [32]).

Elemento	Ferro fundido cinzento%	Ferro fundido branco%	Ferro fundido maleável%	Ferro fundido dúctil%
Carbono	2.5 – 4.0	1.8 – 3.6	2.00 – 2.60	3.0 – 4.0
Silício	1.0 – 3.0	0.5 – 1.9	1.10 – 1.60	1.8 – 2.8
Manganês	0.25 – 1.0	0.25 – 0.80	0.20 – 1.00	0.10 – 1.00
Enxofre	0.02 – 0.25	0.06 – 0.20	0.04 – 0.18	0.03 máx.
Fósforo	0.05 – 1.0	0.06 – 0.18	0.18 máx.	0.10 máx.

Um dos factores a ter em conta neste tipo de materiais, são as microsegregações que correspondem a distribuições heterogêneas de elementos da liga e impurezas dentro da estrutura do material.

As macrosegregações ocorrem ao longo de uma estrutura. Por exemplo, elementos estabilizadores de carbonetos, tais como Ti, V, Cr, Mg e Mo dissolvem-se preferencialmente nos carbonetos de ferro, enquanto os elementos grafitizantes de Si, Mn e Cu predominam na matriz ferrosa. O fósforo com concentrações de 0.1 % é solúvel no ferro, mas em concentrações superiores conduz à formação de fosfato de ferro, que é o último constituinte a solidificar e é segregado nas fronteiras de grão do material.

O enxofre encontra-se normalmente na forma de sulfato de manganês, que precipita como partículas individuais ou como sulfato de ferro.

Devido ao facto de um dos factores que possibilitam a produção de determinado tipo de ferro fundido, ser a sua composição química, é necessário efectuar uma correcta determinação dessa composição. Deste modo, várias técnicas de análise química, tais como ICP¹¹, espectrometria por emissão óptica e fluorescência de raios-X, são utilizadas de modo a obter a composição química destes materiais.

Uma das técnicas mais comuns é a análise por fluorescência de raios-X, dado que permite uma análise rápida, multielementar, de muitos constituintes metálicos e não metálicos, característica que é muito importante na indústria e no controlo da qualidade de produtos.

A possibilidade de análise de uma grande área, associado à possibilidade de rotação da amostra durante a análise, reduz o efeito das microsegregações no resultado final. Devido ao facto de ser uma técnica de superfície, é necessário ter especial cuidado na preparação desta superfície, de forma a evitar alterações na estrutura destes materiais. Atendendo ao facto de que, neste tipo de materiais, a intensidade de cada linha espectral, é afectada pelo acabamento de superfície (devido principalmente à absorção de raios-X), estas devem ser analisadas depois de polidas. Dois dos factores de grande importância nesta técnica e que se devem ter sempre em consideração, são o efeito da matriz e a sobreposição de riscas espectrais [32].

2.8 Argilas

A argila é um dos recursos naturais geológicos mais utilizados em inúmeras aplicações relacionadas com as indústrias cerâmica, alimentar, farmacêutica e cosmética.

A elevada percentagem de sílica e alumínio presente nas argilas confere-lhes a capacidade ligante, tornando-as moldáveis quando misturadas com água. Além disso, esta composição também é responsável pelas suas propriedades físico-químicas ao actuarem como cicatrizantes e anti-inflamatórios.

Por definição, a argila é uma rocha sedimentar constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo conter outros minerais, não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas.

A argila caracteriza-se fisicamente por possuir um conteúdo elevado de partículas com diâmetro inferior a dois micróns (2 µm), pelas suas características plásticas, quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada e pela consistência que apresenta após a secagem, tornando-se mais rígida a uma temperatura de 1000 °C.

Estas rochas derivam em geral de rochas base do tipo cristalina e eruptiva como os feldspatos, granitos e basaltos, que num processo longo e lento de decomposição, por efeito de agentes de meteorização (como o vento, chuva, variações de temperatura) e erosão pelas partículas

¹¹ Do inglês, *Inductively Coupled Plasma*

de areia, que carregadas pelo vento provocam a fragmentação da rocha maciça em grãos de vários tamanhos.

As argilas classificam-se em argilas primárias e argilas secundárias ou sedimentares. Por serem formadas no mesmo local da rocha mãe e terem sido pouco degradadas pelos agentes atmosféricos, as argilas primárias possuem geralmente partículas mais grosseiras e uma coloração mais clara, assim como um índice de plasticidade inferior. Porém, apresentam elevada pureza e refratariedade. Por outro lado, as argilas secundárias são formadas em depósitos sedimentares geralmente afastados das rochas originais, resultantes da acção de vários agentes de transporte, como a água, o vento, entre outros. Estas rochas possuem frequentemente uma granulometria mais fina, maior plasticidade e menor índice de pureza, ao qual geralmente se encontra associado um maior conteúdo em matéria orgânica.

As argilas correspondem a cerca de 75 % das rochas sedimentares do planeta, sendo fundamentalmente formadas por minerais argilosos do grupo dos alumino-silicatos hidratados. Estes minerais possuem geralmente uma composição química base comum (2SiO_2 , Al_2O_3 e $2\text{H}_2\text{O}$), embora exista uma grande variedade de materiais possíveis de classificação neste grupo, com composição semelhante sujeita a pequenas variações. Geralmente, os cristalinos e os silicatos hidratados que constituem os minerais argilosos podem conter catiões, tais como, alumínio (Al), magnésio (Mg), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K) e outros que estruturalmente se apresentam em camadas.

Num mineral argiloso os elementos mais frequentes, como oxigénio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio, no estado iónico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Estas esferas constituem as unidades base dos minerais argilosos e o seu arranjo pode fazer-se segundo sete modelos diferentes. Cada um destes grupos compreende várias espécies, sendo actualmente conhecidas cerca de cinquenta, cujo número se deve em particular à substituição atómica isomórfica, muito comum nos minerais argilosos. Por exemplo, o Al(III) pode substituir o Si(IV) e o Mg(II) pode substituir o Fe(II) ou o Al(III).

Os resultados das análises químicas proporcionam informações valiosas para a caracterização e também para a previsão e entendimento do comportamento das argilas em certas aplicações. No entanto, estes dados, por si só, podem ser insuficientes se as características cristaloquímicas das espécies minerais presentes, assim como as suas quantidades relativas, não forem conhecidas. Por esta razão, os resultados das análises químicas devem ser analisados em paralelo com os resultados provenientes da aplicação de outras técnicas, tais como, a difracção de raios-X, as análises térmicas, a microscopia óptica e electrónica, as análises espectroscópicas, entre outros.

Devido à sua simplicidade, rapidez e precisão, a FRX é uma técnica que é cada vez mais utilizada na análise química de argilas e minerais argilosos.

Na análise de FRX dos elementos químicos maiores que entram na composição de uma argila existem fortes limitações quanto à precisão, no que respeita ao Na e ao K, e menos limitações para o Mg e o Al.

Os equipamentos de FRX disponíveis actualmente permitem analisar todos os elementos químicos com número atómico superior a 9 em concentrações compreendidas entre 100 % e poucos ppm.

Neste contexto, a base técnica de FRX, representada na figura 2.23 é a seguinte: todos os elementos químicos presentes numa amostra, são excitados por um feixe policromático de raios-X com energia conveniente, emitindo radiações características secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas pelos detectores.

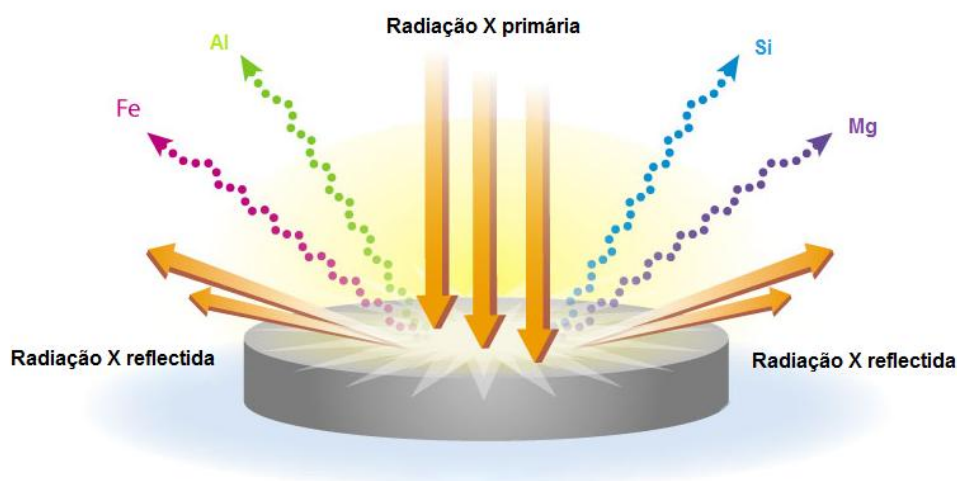


Figura 2.23 - Análise de uma amostra por FRX. Cada elemento presente na amostra emite o seu próprio espectro de fluorescência de raios-X [33].

A análise química de argilas por FRX apresenta algumas dificuldades relacionadas com a homogeneização da amostra e com a interferência entre elementos (efeitos da matriz). Só uma camada muito fina da amostra é interferida pelos raios-X primários pelo que essa camada deve ser representativa do material a analisar. Sendo por natureza um material heterogéneo, com formas e tamanhos de grão diversos, para os diferentes componentes, estes factores podem ter uma influência marcante sobre as intensidades das linhas de fluorescência. Enquanto o problema da homogeneidade da amostra pode ser atenuado ou mesmo suprimido através da fusão do material com o auxílio de agentes de fusão ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Na_2CO_3) a diminuição ou realce das linhas de fluorescência de determinados elementos por influência de outros elementos presentes, só pode ser colmatado pelo uso de padrões internos.

No método do padrão interno a intensidade da linha de fluorescência do elemento a quantificar é comparada com a linha de fluorescência de um elemento de referência ou padrão interno, originalmente ausente da amostra, reduzir, tanto quanto possível, o efeito da matriz. Assim, os métodos que utilizam FRX não são métodos analíticos absolutos.

A concentração de um elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica respectiva e a intensidade da mesma linha na amostra de referência, que contém o elemento em quantidades conhecidas.

A curva de calibração no método do padrão interno é construída relacionando o quociente do elemento na amostra e do elemento considerado como padrão interno, nas amostras de referência, com as quantidades conhecidas do elemento nestas amostras [33].

2. 9 Análise estatística de resultados

Os resultados experimentais que mais se afastam dos valores previstos pelo modelo podem ser eventuais *outliers*, ou seja, valores que não pertencem à distribuição dos dados.

Dado a sua insensibilidade a valores discrepantes, a regressão robusta pode ser útil para detectar estes *outliers*.

Os eventuais valores discrepantes da curva de calibração podem ser testados através de um teste baseado na distribuição F de Fisher, o teste de Mandel, através da estimativa do intervalo de confiança dos valores previstos pelo modelo e/ou através de um teste do tipo t-student.

2.9.1 Teste de Mandel

O teste de Mandel serve para averiguar, por via estatística, se um determinado ponto ou conjunto de pontos deve ou não ser considerado como pertencente a uma determinada curva de calibração. Baseia-se na comparação do aumento da variabilidade residual ao incluir o valor suspeito da curva de calibração com uma estimativa de erro puramente aleatório.

Compara-se o aumento na variância do ajuste ao introduzir o valor dúbio no conjunto dos pontos da curva de calibração, com uma estimativa de erro puramente aleatório que resulta da variância do ajuste com $(n - 1)$ valores experimentais.

(2.10)

onde n representa o número de parâmetros, n o número de valores experimentais (amostras), s^2 a variância do ajuste e s_0^2 a variância puramente aleatória.

Se este valor exceder o valor crítico, isso indica que a hipótese nula (H_0 : o valor em questão também pertence à curva de calibração ou seja, não afecta significativamente a qualidade do ajuste) tem uma probabilidade inferior a $100 \cdot \alpha$ % de não ser válida, sugerindo a rejeição deste valor como precaução estatística, no sentido de não cometer erros sistemáticos na calibração e de reduzir a incerteza na estimativa da concentração das amostras.

2.9.2 Intervalo de confiança do modelo

O teste de *outliers* pode ainda ser efectuado com base no intervalo de confiança dos valores previstos pelo modelo.

O intervalo de confiança para os valores previstos pela curva de calibração, ao nível de confiança de $100(1 - \alpha)\%$ é dado por,

$$\frac{\eta(x?) \pm t_{\alpha/2, n-1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x? - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} s^2}}{\quad} \quad (2.11)$$

onde $\eta(x?)$ é o valor previsto pelo modelo referente ao valor da variável independente ($\eta(x?)$) quando se despreza esse ponto dúbio ($x?$) do conjunto de padrões que constitui a curva de calibração.

O valor de t refere-se à distribuição centrada (bilateral) ao nível de confiança de 99 % e com $(n - 1 - p)$ graus de liberdade.

Se o valor ($y?$) estiver fora desse intervalo de confiança, isto indica que, há uma probabilidade superior a $100.\alpha$ % de este valor não pertencer ao conjunto de pontos da curva de calibração.

2.9.3 Teste t-student

A detecção de *outliers* pode também ser efectuado através do teste *t-student* através do qual se compara a proximidade do valor experimental em causa ($y?$) com o respectivo valor previsto pela curva de calibração $\eta(x?)$, em relação à dispersão dos valores da curva de calibração sobre o modelo.

$$\frac{y? - \eta(x?)}{\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x? - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} s^2}} \quad (2.12)$$

Caso sejam detectados *outliers* na curva de calibração esta deverá ser repetida para evitar que as estimativas obtidas com as amostras não sejam afectadas por erros sistemáticos [34].

2.9.4 Estudo do efeito de factores

A análise de variância (ANOVA¹²) é uma ferramenta estatística importante para distinguir as diversas contribuições sobre a variância total observada.

A ANOVA permite distinguir dentro da variabilidade total de diversos conjuntos de valores experimentais as contribuições puramente aleatória e a contribuição sistemática entre amostras. Deste modo, permite verificar se as amostras (ou factores) exercem um efeito significativo fazendo

¹² Do inglês, *Analysis of Variance*

com que estes se sobreponham à componente aleatória contribuindo para diferenças significativas entre si.

A ANOVA permite comparar em simultâneo várias médias (níveis diferentes do factor) e estimar as diversas contribuições de variabilidade: a puramente aleatória (estimada dentro de cada amostra), a variabilidade entre amostras, entre outros.

Como pressupostos assume-se que as distribuições em causa são normais e independentes e que existe homogeneidade de variância (variabilidade interna).

A ANOVA é algo insensível à falta de homogeneidade da variabilidade interna, contudo, por motivos de melhor racionalização dos valores em análise deve ser sempre efectuado previamente um teste de homogeneidade.

A análise de variância apresenta inúmeras aplicações, nomeadamente, na amostragem, limite de repetibilidade e de reprodutibilidade, planeamento experimental e análise de factores, estudo de interferentes, robustez e coerência e na validação do modelo de calibração.

2.9.4.1 ANOVA factor único

O valor medido, y_{ij} , refere-se à réplica j ($j = 1, 2, \dots, r$) do nível i ($i = 1, 2, \dots, k$) do factor em estudo.

Assim, um determinado valor pode ser encarado como

(2.13)

A componente puramente aleatória ($\epsilon_{ij} \sim N[0, \sigma^2]$) é apenas responsável pela dispersão dos valores experimentais enquanto que o efeito do factor faz-se sentir através da componente sistemática (μ_i), responsável pelo enviesamento das medidas em relação ao valor correcto ou mais provável (μ)

(2.14)

que em termos de ANOVA é estimado através da média global.

Em termos matriciais, o primeiro índice indica o número da linha (cada linha representa um determinado nível do factor em causa) enquanto que o segundo índice está associado ao número da coluna (neste caso, a réplica).

A variância interna de cada nível do factor (variabilidade dentro das amostras) é estimada através de

(2.15)

em que \bar{y}_i representa o valor médio de cada nível.

A variância dentro dos n grupos (variabilidade interna média dos diferentes níveis do factor) é dada pelo somatório das variâncias internas de todos os grupos,

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2 \quad (2.16)$$

No caso de o número de réplicas ser idêntico, ,

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2 \quad (2.17)$$

Esta variância estima o erro puramente aleatório que existe dentro de todos os n níveis do factor.

A variância entre amostras (entre os diferentes níveis do factor em causa , factor A) é dada pela dispersão das médias de cada um dos níveis em relação à media global ,

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (2.18)$$

A hipótese nula (H0) pressupõe que o factor em estudo (factor A) não influi de modo significativo, e ambas as dispersões (dentro dos níveis e entre níveis do factor) são estimativas da variância da componente aleatória. A hipótese alternativa (H1) pressupõe que o factor influi de modo significativo, isto é, a dispersão devida ao factor A () torna-se maior que a componente puramente aleatória ().

Deste modo, pode ser calculado o teste F para comparar as dispersões,

$$F = \frac{s_b^2}{s_a^2} \quad (2.19)$$

Este valor teste deve ser comparado com o valor crítico da distribuição cumulativa de Fisher unilateral para um certo nível de confiança , com e graus de liberdade.

No caso do valor calculado exceder o valor crítico para 99 % diz-se que, ao nível de confiança 100.(1 -)%, há uma diferença significativa entre níveis do factor em estudo, e a hipótese nula () deve ser excluída em detrimento da hipótese alternativa (): a dispersão originada pelo factor é estatisticamente superior à estimada para o erro aleatório.

2.9.4.2 ANOVA de dois factores

Com este tipo de tratamento procura-se estudar o efeito simultâneo de dois factores sobre os resultados observados.

Qualquer valor experimental pode ser expresso como

(2.20)

A dispersão total (SS_T) pode ser decomposta em três contribuições distintas: uma que traduz a variabilidade puramente aleatória (SS_{pe}) e duas que dão conta do efeito individual de cada factor (SS_A e SS_B)

(2.21)

Para tal têm que ser previamente calculadas três tipos de estimativas: média de cada linha (nível do factor A, $\bar{y}_{i.}$), média de cada coluna (nível do factor B, $\bar{y}_{.j}$) e a média global,

(2.22)

em que os graus de liberdade correspondentes são $n - 1$, $n - 1$, e $n - 1$ respectivamente.

A ANOVA compara o efeito de cada factor com a estimativa de erro puramente aleatório assumindo como hipóteses:

H_0 : o factor não influi significativamente ($\mu_i = \mu_j$)

H_1 : o factor apresenta uma contribuição sistemática que supera a variabilidade aleatória ($\mu_i \neq \mu_j$) sendo para tal calculado o quociente de variâncias.

(2.23)

que tem de ser comparado com o valor crítico da distribuição cumulativa de F unilateral referente ao nível de confiança de $100 \cdot (1 - \alpha)\%$. Caso não exceda este valor não há motivo para considerar que o factor altera a variabilidade dos resultados.

2.9.4.3 ANOVA de dois factores com réplica

Neste caso, estamos também interessados em estudar dois factores, mas cada nível ij contém um conjunto de k réplicas. Considerando a situação anterior, este novo estudo consiste em

fazer com que cada analista efectue um conjunto de pesagens (réplicas) sendo cada valor medido () referenciado com o índice ijk referente à réplica k ($k = \{1, \dots, Q\}$) obtida na balança j (factor B, $j = \{1, \dots, M\}$) pelo analista i (factor A, $i = \{1, \dots, N\}$) que participam no estudo.

Em termos matriciais os elementos são ordenados por linhas (factor A) e colunas (factor B) em que cada célula da tabela contém as k réplicas. Neste caso, estimam-se três médias: a média de cada nível do factor A (média de cada linha, $\bar{y}_{i..}$), a média de cada nível do factor B (média de cada coluna, $\bar{y}_{.j.}$) e a média global. Devido à introdução das réplicas em cada célula para permitir uma boa estimativa da variabilidade interna, a dispersão total pode agora ser decomposta em quatro parcelas distintas

$$(2.24)$$

em que μ_i e μ_j traduzem o efeito individual de cada factor em estudo e o termo ϵ_{ijk} exprime a interacção dos factores.

Desenvolvendo as somas de quadrados obtém-se

$$(2.25)$$

em que o número de graus de liberdade de cada termo é:

$$df_A = N - 1, \quad df_B = M - 1, \quad df_{AB} = (N - 1)(M - 1)$$

Um factor influi de modo significativo se a dispersão devida a esse factor (SS_A ou SS_B) superar a componente puramente aleatória (SS_{ϵ}).

Existe efeito combinado dos dois factores se a dispersão combinada (SS_{AB}) exceder o valor previsto para a estimativa puramente aleatória (SS_{ϵ}).

2.9.5 Precisão

A precisão do método analítico indica o grau de proximidade relativa dos valores obtidos através da repetição dos ensaios analíticos.

A imprecisão de uma medida está relacionada com a dispersão dos valores obtidos e pode ser quantificada através de estimativas paramétricas, como o desvio padrão (*standard deviation*),

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (2.26)$$

e o coeficiente de variação (%CV) (*Relative Standard Deviation, %RSD*)

$$\%CV = \frac{S}{\bar{y}} \times 100 \quad (2.27)$$

A precisão é geralmente indicada sob a forma de desvio padrão (medida da imprecisão dos resultados obtidos) [34].

2.9.6 Repetibilidade

A repetibilidade (precisão entre ensaios) refere-se à dispersão dos resultados do método operando num curto intervalo de tempo e nas mesmas condições (mesma amostra, mesmo analista, mesmo equipamento, mesmo método).

Regra geral, a repetibilidade é estimada com base em ensaios interlaboratoriais, mas em casos particulares, esta também pode ser obtida através de um estudo interlaboratorial.

O número mínimo de réplicas para efectuar um teste de repetibilidade deve ser superior a 10 e estas devem cobrir a gama de trabalho [34].

2.9.6.1 Limite de repetibilidade

O limite de repetibilidade é o valor máximo admissível para a diferença absoluta entre dois ensaios obtidos em condições de repetibilidade, calculada para o nível de confiança de 95 %.

$$L = 2.8 \cdot s \quad (2.28)$$

em que s é o número de réplicas utilizadas para o cálculo do desvio padrão referente à repetibilidade estimada. Para comparar médias que resultam de n valores distintos, o limite de repetibilidade será

$$L = 2.8 \cdot s = 2.8 \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{n} \quad (2.29)$$

2.9.6.2 Coeficiente de repetibilidade

O coeficiente de variação da repetibilidade (C_v) indica a ordem de grandeza relativa esperada para a imprecisão dos valores em condições de repetibilidade

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.30)$$

em que \bar{x} representa o valor médio da gama analítica do método ou, alternativamente, o nível de concentração a que se refere esta estimativa [34].

2.9.7 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à dispersão de resultados do método obtida com estudos interlaboratoriais e reflecte erros aleatórios de quantificação à escala mundial.

Permite avaliar a concordância dos resultados entre ensaios dependentes e/ou independentes sobre a mesma amostra e/ou padrão em condições operacionais muito bem definidas.

A reprodutibilidade traduz a precisão do método quando se efectuam vários ensaios sob a mesma amostra, em condições diferentes tais como: diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos, e/ou diferentes períodos.

É uma medida da imprecisão global do método analítico dado que é obtida através dos resultados publicados por diversos laboratórios independentes que executam esse mesmo método, em condições operacionais similares, efectuando análises sobre o mesmo conjunto de amostras.

Esta medida de imprecisão geralmente vem descrita no relatório de validação do método e é estimada através de ensaios interlaboratoriais.

O valor da variância associada à reprodutibilidade é calculado com base na análise de variância (ANOVA).

Considerando o estudo interlaboratorial em que participam N laboratórios aos quais são fornecidas M réplicas da mesma amostra, a reprodutibilidade referente a cada nível de concentração estudada, em que σ^2 é a dispersão devida ao factor laboratório.

(2.31)

As dispersões são comparadas através o valor teste

(2.32)

que deve apresentar uma distribuição F de Fisher. A hipótese nula pressupõe que o factor laboratório não apresenta contribuição significativa. A hipótese alternativa pressupõe que o laboratório apresenta contribuição significativa, ou seja, deve ser efectuado o teste unilateral a 95 % de confiança.

No caso de haver efeito significativo deste factor, a imprecisão intermédia devida ao factor laboratório pode ser estimada através de

(2.33)

2.9.7.1 Limite de reprodutibilidade

O limite de reprodutibilidade (L) é a diferença máxima aceitável, estimada para a diferença em valor absoluto de valores obtidos num ensaio interlaboratorial

(2.34)

em que n representa o número de valores utilizados para a estimativa da reprodutibilidade.

2.9.7.2 Coeficiente de reprodutibilidade

O coeficiente de reprodutibilidade () é dado por

$$\text{---} \quad (2.35)$$

onde é a concentração média de cada nível testado [34].

2.10 Calibração

Calibrar os instrumentos de medições químicas e controlar todos os valores fixados usados no processo de medição, por meio de referências apropriadas, é fundamental para se ter certeza de que todas as medições efectuadas nas diferentes etapas do procedimento analítico sejam rastreáveis a referências reconhecidas.

Este processo envolve a escolha do método, a escolha do modelo de calibração, a análise de valores discrepantes, a validação de resultados e do modelo de calibração. São avaliados os factores de desempenho do método analítico e feita a caracterização da resposta instrumental, relativamente à sensibilidade, zona de trabalho, limites de decisão, detecção e de quantificação.

A calibração instrumental consiste em relacionar a concentração do padrão utilizado com o respectivo sinal instrumental,

$$(2.36)$$

Para se proceder à quantificação é necessário inverter a função de calibração por forma a que o sinal da amostra (y_i) possa ser convertido na respectiva concentração

$$(2.37)$$

Estabelecer uma curva de calibração é um processo crítico pois este irá condicionar a qualidade das estimativas na quantificação das amostras em termos de exactidão e precisão.

Para que a modelação esteja correcta tem que ser assumido um determinado conjunto de pressupostos: (i) ausência de erro sistemático, (ii) ausência de *outliers*, (iii) variável independente não estocástica, (iv) variável dependente sujeita a erro aleatório aditivo com distribuição normal e independente e (v) modelo correcto.

(i) ausência de erro sistemático

A modelação é um processo estatístico adequado para compensar o erro aleatório normal e independente sendo incapaz de suprimir erros sistemáticos. Estes terão que ser posteriormente avaliados e corrigidos caso seja necessário.

(ii) Ausência de outliers

Sendo a modelação um processo de estimativa paramétrica por mínimos quadrados, esta é extremamente sensível a valores discrepantes provocando enviesamento nessas estimativas.

(iii) Variável independente não estocástica

A variável independente não deve ter erro aleatório associado ou, no caso de este existir, ele deve ser insignificante quando comparado com o erro associado à variável dependente.

(iv) Erro aleatório aditivo e com distribuição normal e independente

Os métodos de mínimos quadrados são adequados para lidar com o erro normal e independente (não correlacionado). Os métodos geralmente assumem que a variável independente é não estocástica e que apenas a variável dependente possui erro aleatório aditivo.

(v) Modelo correcto

Para se proceder à calibração é necessário em primeiro lugar estabelecer, com base em critérios estatísticos, o modelo correcto uma vez que este irá afectar os resultados das estimativas.

2.10.1 Fases críticas da calibração

Se excluirmos o problema do erro sistemático com o qual a estatística não pode lidar, verifica-se que o estabelecimento de uma correcta calibração enfrenta três passos críticos que irão posteriormente condicionar a qualidade das estimativas efectuadas: (i) a representatividade dos valores na curva de calibração (teste da homogeneidade da variância), (ii) a escolha do modelo e (iii) a deteção de outliers. Por esta razão, estes testes devem ser efectuados ao nível de confiança de 99 % ($\alpha = 0.01$).

A representatividade dos valores está relacionada com os pesos estatísticos de cada valor experimental.

Em termos estatísticos os valores mais imprecisos (com maior variância) devem ter menor influência sobre as estimativas dos parâmetros do modelo. Para tal, são construídos pesos estatísticos com base no inverso da variância dos valores

$$\text{---} \tag{2.38}$$

Para que os pesos estatísticos traduzam uma probabilidade eles podem ser convertidos através de

$$\text{---} \tag{2.39}$$

Os métodos de modelação que recorrem a pesos são denominados de métodos ponderados (*Weighted Least Squares - WLS*) enquanto os outros dizem-se não ponderados ou apenas convencionais (*Ordinary Least Squares - OLS*). Em WLS a função de mérito do modelo é dada por

(2.40)

que deve apresentar uma distribuição qui-quadrado com $(N - 1)$ graus de liberdade.

(i) A escolha do modelo

É necessário recorrer a testes e critérios estatísticos que auxiliem a decidir qual o modelo mais adequado para proceder à calibração da resposta instrumental. Podemos recorrer ao teste de Mandel que se baseia em comparar o efeito da inclusão/exclusão de um parâmetro adicional na equação do modelo e verificar o seu efeito sobre a variância do ajuste.

Os modelos baseados em polinómios da variável independente com grau inteiro estão estatisticamente bem determinados quanto às estimativas paramétricas obtidas. Atendendo a este facto e ainda às características lineares da resposta instrumental, em geral, pretende-se que a curva de calibração seja traduzida por um polinómio de baixo grau (de preferência 1 ou 2).

(ii) Preparação da curva de calibração

A preparação dos padrões da curva de calibração deve ser efectuada atendendo ao máximo de rigor analítico para que a sua fonte de erro associado seja desprezável quando comparado com o erro proveniente da variável dependente.

Os padrões a utilizar devem obedecer a um conjunto de requisitos, tais como, elevada pureza, homogeneidade na sua composição, representatividade (com propriedades físico-químicas similares aos analitos a utilizar), elevada estabilidade, boas condições de armazenamento (o padrão não deve ser afectado pelo recipiente nem pelas condições de armazenamento).

No caso de ser usado um padrão intreno, este deve: possuir elevada pureza (ausência de matriz) e estabilidade, não estar presente nas amostras a analisar, ser um composto análogo ao analito, quanto às propriedades físico-químicas em observação, não interferir na quantificação do analito e permitir o seu uso directo, sem pré-tratamento, diluição, entre outros.

Para a construção da curva de calibração recomenda-se: a utilização de dez padrões de concentração bem definida ($N = 10$), equiespaçados ao longo da gama analítica de interesse; o branco deve ser incluído na curva calibração e constar em replicado ($m_0 = 10$), para se poder avaliar os limites inferiores da curva de calibração; o menor padrão deve possuir uma concentração superior ao X_{LQ} do método [34].

2.11 Métodos quimiométricos para a correcção de interferências espectrais na análise quantitativa por FRX

Em função das características favoráveis mencionadas anteriormente, a utilização da FRX em rotinas de análise química deveria ter experimentado um crescimento muito mais significativo do que é possível verificar na literatura recente. A técnica oferece indiscutíveis vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas (como por exemplo a Espectrometria de Absorção Atómica (AAS) e a Espectrometria de Emissão de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP), especialmente naqueles casos em que, em função das características físicas da amostra (sólido ou líquido muito viscoso), as técnicas concorrentes precisam de operações preliminares de tratamento. Em situações nas quais se pretende analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de FRX também se mostra mais vantajosa, pois permite uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz [35].

Existem, no entanto, dois factores de grande importância que se constituem como os principais limitantes para a definitiva consolidação da técnica de FRX convencional: a baixa sensibilidade da técnica e as denominadas interferências de matriz.

Uma vez que a técnica envolve a participação de electrões das camadas mais internas, tanto a energia como a intensidade da radiação emitida são insensíveis à forma química em que o elemento se encontra. Esta característica, apesar de impedir a especiação química de elementos, contribui para a ausência de interferências químicas, factor que diferencia bastante a FRX de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de electrões de valência. Nestes casos, a forma química em que o elemento de interesse apresenta é que define a natureza da interacção com a radiação. Em geral, a técnica de FRX é susceptível a três tipos de interferências: (i) estrutura da matriz [36], (ii) espectral e (iii) efeito da matriz.

Como em todas as técnicas analíticas, grande parte dos problemas de interferência relativa à estrutura da matriz é resultado de amostras pouco homogéneas. No caso da FRX, este fenómeno é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogénea, gerando um escurecimento nas partículas menores, quando estas se encontram nas proximidades de partículas significativamente maiores. No entanto, este tipo de interferência pode ser minimizado recorrendo a processos de trituração e posterior homogeneização da amostra.

A interferência espectral é representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de FRX. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal de outro elemento presente na matriz. Em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios-X e das características do sistema instrumental, os problemas derivados deste tipo de interferência são normalmente pouco numerosos [17]. Em geral, a técnica permite a determinação simultânea de misturas bastante complexas difíceis de serem determinadas através de outras técnicas espectroscópicas, em função do elevado grau de semelhança nas propriedades químicas destas espécies. Quando este tipo de interferência se manifesta, várias alternativas podem ser utilizadas para contornar os seus efeitos. De entre as mais importantes destacam-se: a) selecção de uma linha espectral alternativa, b) processos de separação

química, c) métodos matemáticos como a deconvolução espectral [36] e a calibração multivariada [37].

O efeito da matriz [38] deve-se à existência de fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a matriz da amostra.

O efeito de absorção pode manifestar-se de duas maneiras, denominadas primária e secundária. Em ambos os casos, a quantidade de radiação absorvida por cada espécie interferente é uma função da capacidade particular de cada elemento, representada pelo coeficiente de absorção de massa. A absorção primária é decorrente da absorção de fótons provenientes da fonte primária, por todos os elementos que compõem a matriz da amostra. Assim, a distribuição intensidade vs comprimento de onda dos fótons disponíveis para a excitação do elemento de interesse pode ser modificada pela competição com outros elementos presentes na matriz.

Uma representação esquemática deste processo de interferência é apresentada na forma de diagramas de intensidade vs comprimento de onda [38]. Na figura 2.24a, encontra-se representada a distribuição de fótons primários disponíveis para a excitação dos elementos A e B (área destacada), as curvas de absorção destas espécies (linhas contínuas) e as suas respectivas linhas de emissão (linhas onduladas). Na figura seguinte (2.24b), representa-se a porção da radiação primária disponível para excitação da espécie A. Obviamente que, em função da significativa absorção por parte da espécie B, a radiação disponível é menor que o contínuo fornecido originalmente pela fonte primária. A situação análoga para o elemento B é apresentada na figura 2.24c.

O processo de absorção primária reduz a intensidade do subsequente processo de emissão, provocando uma significativa diminuição na intensidade da radiação fornecida pela fonte primária para excitação do elemento de interesse.

O efeito de absorção secundária está relacionado com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse, por parte de outros elementos presentes na matriz.

O fenômeno de absorção secundária fica claramente ilustrado no esquema apresentado na figura 2.24a. Se for considerado que, nesta mistura, o elemento A representa a espécie de interesse e o elemento B o interferente, é possível verificar que grande parte da emissão de A será absorvida pela espécie B. Nesta situação, a interferência poderá inviabilizar a determinação. Na situação inversa a interferência não é muito significativa, uma vez que o coeficiente de absorção de massa de A é praticamente desprezável no comprimento de onda da emissão de B.

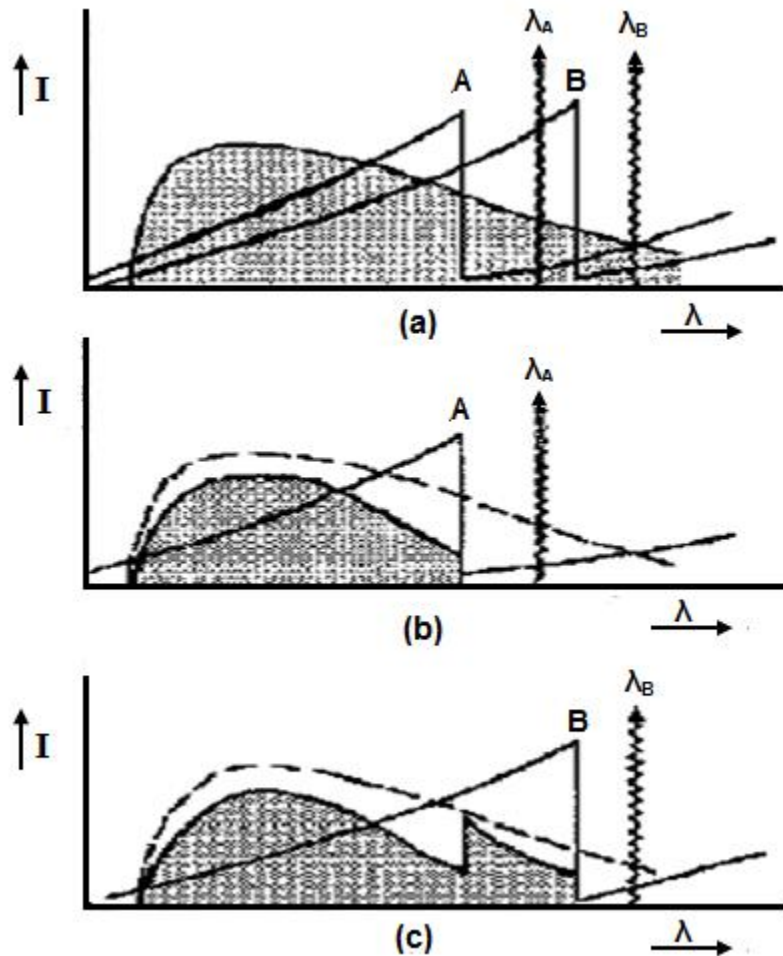


Figura 2.24 - Espectro primário total disponível para excitação: (a) distribuição de fótons primários disponíveis para a excitação dos elementos A e B (área sombreada), (b) porção da radiação primária disponível para excitação da espécie A, (c) porção da radiação primária disponível para excitação da espécie B (retirado de [38]).

Ao contrário do fenômeno de absorção, a intensificação da fluorescência contribui com o aumento do sinal de emissão do elemento de interesse. Este fenômeno é produzido quando elementos presentes na matriz podem emitir radiação de energia igual ou superior à necessária para a excitação do elemento de interesse. No exemplo apresentado na figura 2.24, fica evidente que a emissão do elemento A, por corresponder a uma energia muito próxima ao máximo de absorção do elemento B, poderá contribuir significativamente com a excitação do mesmo. Sendo assim, a possibilidade de ocorrer um incremento no sinal de emissão de B, em relação à sua emissão na ausência de A, é muito provável. Interferências deste tipo podem envolver mais do que um elemento interferente. Um esquema representativo do processo, envolvendo a ausência deste fenômeno, como também a participação de um e dois interferentes, é apresentado na figura 2.25.

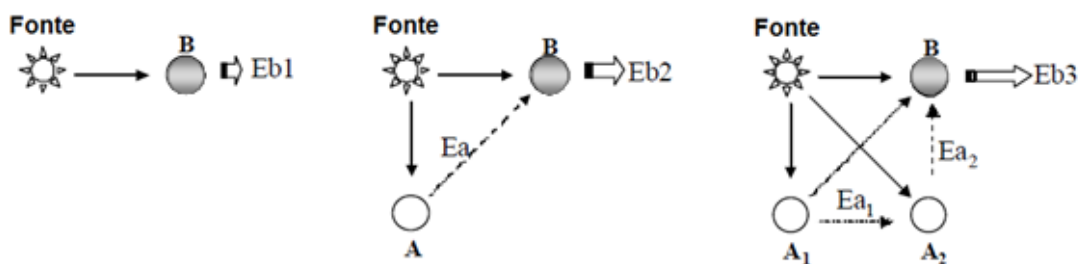


Figura 2.25 - Representação do fenômeno de intensificação de fluorescência. A: elementos interferentes; B: elemento de interesse; Ea: emissão de A com energia suficiente para excitar B e intensificar o sinal do analito; Eb: emissão do analito ($Eb1 < Eb2 < Eb3$).

Em seguimento dos efeitos de matriz citados anteriormente, é muito comum que a medida de intensidade de emissão de raios-X característica de um elemento de interesse não se correlacione linearmente com a sua concentração. Como os efeitos interelementares são sistemáticos e previsíveis na análise por FRX, inúmeras metodologias para correção foram propostas desde a década de 50 [39]. De entre as mais importantes destacam-se: a) sistemas de adição e diluição de padrão [40], b) métodos baseados no espalhamento da radiação [41,42], c) sistemas de calibração [43] com padrões certificados de composição similar às amostras, d) métodos matemáticos (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais). Para compreensão de alguns dos métodos matemáticos citados, são usados como exemplos, trabalhos publicados com a análise de um sistema clássico que apresenta fortes efeitos interelementares, ou seja, a análise quantitativa de ligas de Fe-Ni-Cr.

2.11.1 Métodos clássicos

Em 1955, Sherman [44] propôs equações matemáticas baseadas em parâmetros fundamentais e instrumentais que permitiam o cálculo das intensidades de raios-X emitidas pelos elementos que compunham uma determinada amostra de composição conhecida, quando irradiada com um feixe de raios-X policromático. No entanto, em decorrência da elevada complexidade das equações teóricas propostas e da não disponibilidade de ferramentas computacionais, o método tornou-se impraticável para os analistas da época [45]. Procurou-se então condensar o efeito interelemento total numa simples constante, denominada como coeficiente de influência (CI). Assim, entre os anos de 1950 e 1980 surgiu uma série de novos algoritmos matemáticos, os quais podem ser classificados como [45,46]: a) Fundamental: coeficiente definido e derivado explicitamente em termos de parâmetros fundamentais e instrumentais, b) Semi-Empírico: coeficiente definido teoricamente e derivado de aproximações das equações fundamentais, c) Empírico: coeficiente definido experimentalmente (análise de regressão) e derivado de aproximações das equações fundamentais.

O grande avanço nos métodos matemáticos surgiu em 1968, ano em que Criss e Birks [47] propuseram a técnica de Parâmetros Fundamentais (PF), metodologia que foi considerada como o estado da arte para correção dos efeitos de matriz.

De entre outros factores, a utilização de cálculos matemáticos iterativos e a não necessidade de utilização de padrões, foram pontos fortes que incentivaram e ampliaram a sua aplicação. A sua principal deficiência, no entanto, está localizada nas incertezas presentes nos coeficientes de absorção de massa e rendimentos fluorescentes do analito, dados necessários para o desenvolvimento da equação fundamental [45,48].

2.11.1.1 Coeficiente de Influência Empírico

Este método está baseado na determinação de coeficientes numéricos capazes de corrigir o efeito de cada elemento da matriz, na resposta do elemento de interesse. Assim, se o efeito de matriz do elemento interferente j noutro elemento da amostra i puder ser expresso como uma constante, a_{ij} , é possível escrever a seguinte correlação de intensidade (I) como função de concentrações (C) [49]:

$$\text{_____} \tag{2.41}$$

A validade desta equação depende basicamente de 3 considerações (aproximações): a) a amostra é homogénea, com espessura infinita (espessura da amostra a partir da qual não há transmissão) e superfície plana, b) a radiação primária é monocromática (se o feixe for policromático, poderá ser considerado como equivalente a uma radiação primária monocromática de alguns comprimentos de onda específicos), c) o efeito de intensificação de fluorescência secundária dentro da amostra é considerada como absorção negativa [39,49].

As duas últimas considerações são fisicamente incorrectas, mas são aceitáveis se o conjunto de coeficientes de influência é determinado utilizando-se padrões com uma faixa pequena de concentração e composição bastante próxima da amostra de interesse [49].

Estes coeficientes podem ser determinados a partir da equação 2.42, resolvendo-se um conjunto de equações simultâneas. Neste ponto, o número de incógnitas (a_{ij}) deve ser igual ou inferior ao número de equações do sistema. Para evitar qualquer tipo de problema e garantir que o sistema tenha solução, é necessário ter um número de padrões igual ou superior ao número de elementos que se deseja quantificar [49].

Para um sistema contendo dois analitos (A e B) podem ser determinados quatro coeficientes de influência (a_{AA} , a_{AB} , a_{BB} , a_{BA}), utilizando-se os dados de concentração e sinal analítico de dois padrões (1 e 2).

$$\tag{2.42a}$$

$$\tag{2.42b}$$

(2.42c)

(2.42d)

A análise da amostra desconhecida pode então ser obtida a partir da mesma equação 2.42 escrita de uma outra forma, utilizando a resposta instrumental e os quatro coeficientes determinados.

(2.43a)

(2.43b)

(2.43c)

Um novo sistema de equações é obtido e, como as equações 2.43a 2.43b não são mutuamente independentes, é necessário deduzir uma outra relação válida para o problema. Sabendo que a amostra de interesse é constituída apenas por dois elementos, a equação 2.43c pode ser considerada. É importante destacar que as constantes calculadas intrinsecamente carregam informações de parâmetros instrumentais em que foram obtidos os espectros (fonte de raios-X ou alvo, voltagem e tipo de espectrómetro). Obviamente, qualquer modificação instrumental introduzida poderá implicar na necessidade de uma nova determinação destes coeficientes empíricos.

Apesar das dificuldades e aproximações impostas pelo método de correcção por coeficientes empíricos, o seu fundamento básico proporcionou e continua a proporcionar a criação de um elevado número de novos algoritmos. Este facto, tem contribuído para gerar confusão quanto ao conceito e à nomenclatura dos coeficientes de influência (sejam eles empíricos ou teóricos).

Criss e Birks [47] demonstraram a viabilidade da determinação quantitativa de ligas de Fe-Ni-Cr através da metodologia de coeficientes de influência empíricos. Como estes coeficientes foram determinados pela solução de um conjunto de equações simultâneas, o número de amostras para a etapa de calibração foi igual ao número de analitos de interesse.

2.11.1.2 Parâmetros Fundamentais

A composição analítica de uma amostra pode ser determinada a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e de valores tabelados de três parâmetros fundamentais:

distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoeléctrico e de massa), e rendimento de fluorescência [39]. O coeficiente de absorção (μ) é uma constante que relaciona a perda de intensidade de fluorescência quando a radiação atravessa uma amostra, dividido pela espessura da mesma. No entanto, o coeficiente de absorção de massa (μ_m) que é uma função de μ dividido pela densidade do material (elemento), é uma constante mais útil [20,49].

A equação 2.44 mostra a expressão matemática necessária para a aplicação do processo de parâmetros fundamentais, considerando-se a excitação da amostra através de radiação monocromática. Utilizando-se uma fonte policromática na análise de amostras multicomponentes, a expressão torna-se bastante complexa, o que leva à utilização de recursos computacionais [17].

(2.44)

Onde I_A é a intensidade da linha do analito A; I_0 a Intensidade do feixe primário em comprimento de onda λ ; λ_0 é comprimento de onda efectivo do raio-X primário; λ_A o comprimento de onda da linha do analito A; η_A o rendimento de fluorescência do elemento A; f_A o valor fraccional da linha do analito na sua série; μ_A a razão do bordo de absorção do elemento A; μ_m o valor fraccional do raio-X fluorescente dirigido ao detector; C_A a concentração do elemento A; μ_m o coeficiente de absorção de massa de A para λ ; μ_m o coeficiente de absorção de massa da matriz para λ ; μ_m () o coeficiente de absorção de massa da matriz para λ ; ϕ o ângulo de incidência do feixe primário; ψ o ângulo de saída do feixe fluorescente.

Em contraste com o método de correcção por coeficientes empíricos, o método por parâmetros fundamentais apenas assume que a amostra é homogénea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana.

Apesar da possibilidade de analisar amostras sem a utilização de padrões, o método ganha maior confiabilidade se os diversos parâmetros que fazem parte da expressão matemática são obtidos a partir de padrões adequados.

O cálculo envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a previsão. Na primeira etapa, a equação de parâmetros fundamentais é utilizada para prever a intensidade das linhas características do padrão de calibração. Os cálculos são realizados especificamente para o espectrómetro em que as medidas estão a ser realizadas, uma vez que a equação de parâmetros fundamentais considera aspectos de geometria, fonte e condições instrumentais. As intensidades teoricamente calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo esta última corrigida para cada linha característica. Esta correcção é feita representando-se graficamente as intensidades experimentais vs intensidades calculadas, sendo que a inclinação da curva corresponde ao factor proporcional que deve ser utilizado na correcção [48].

Na etapa da previsão é necessário estimar, em primeiro lugar, uma composição aproximada da amostra. Isto é geralmente conseguido considerando-se a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente na matriz e assumindo que o total emitido

corresponde a uma composição de 100 % (ou algum outro total se os constituintes menores forem ignorados) [49].

A partir desta equação, são calculadas as intensidades que deveriam ser observadas para a suposta composição. Estas são comparadas com os valores medidos, a composição é ajustada e o novo conjunto de intensidades esperadas é calculado.

Este processo de iteração é repetido automaticamente até que a composição suposta dê uma intensidade de raios-X que corresponde ao valor medido dentro de algumas faixas de erro. A composição que satisfaz esta relação é mostrada como o resultado da análise [39].

Criss e Birks [47] aplicam a técnica de parâmetros fundamentais para as amostras de ligas Fe-Ni-Cr com o intuito de comparar os resultados de ambas as metodologias aplicadas (coeficientes empíricos e parâmetros fundamentais), na correção dos problemas de interferência de matriz. Os autores optaram pela não utilização de padrões (que seria teoricamente a pior situação de análise) e mesmo assim, obtiveram para Fe (1.2 %) e Ni (1.5 %) uma exactidão melhor que o método de coeficientes empíricos. A excepção ocorreu para a quantificação do Cr (7.0 %), cujo resultado foi explicado justamente pelas incertezas presentes nos coeficientes de absorção de massa e rendimentos fluorescentes do analito.

Christensen e Pind [50] propuseram algumas aproximações no método de parâmetros fundamentais para a análise de ligas de Fe-Ni-Cr usando equipamento de fluorescência de raios-X de energia dispersiva, com excitação por alvo secundário. A primeira aproximação realizada considerou que a fonte instrumental era monocromática e, posteriormente, para incluir no modelo as contribuições da intensificação de fluorescência terciária, os autores utilizaram uma aproximação sugerida noutro trabalho [51] (ambas as considerações facilitam os cálculos). Foram analisadas seis amostras certificadas de ligas e, de acordo com os resultados apresentados, é possível verificar que, para a quantificação de Fe, Ni e Cr, a influência do processo de intensificação de fluorescência terciária é pouco representativa. A exactidão do método fica em 5 % para a maior parte dos elementos (tanto para os componentes maioritários como minoritários).

A literatura mais recente [21] mostra uma diversificada aplicação da metodologia de parâmetros fundamentais na análise de matrizes complexas via FRX.

Este processo, além de constituir uma boa alternativa para contornar os problemas devidos a absorção, permite, na maioria dos casos, minimizar significativamente as interferências devidas à intensificação. Talvez, um dos poucos pontos fracos desta proposta esteja representado pela sua incapacidade na correção de interferências espectrais. Este tipo de interferência, embora não seja muito comum para amostras simples determinadas via FRX, pode manifestar-se significativamente em matrizes mais complexas.

2.11.2 Métodos quimiométricos

Os métodos de calibração multivariada [51] têm sido cada vez mais utilizados em química analítica, principalmente quando os componentes presentes numa mistura necessitam ser determinados, mas a informação analítica disponível não apresenta selectividade. Isto é, quando numa mistura não é possível identificar os componentes individuais, a partir da resposta instrumental.

A base da calibração multivariada é estabelecer uma relação entre duas matrizes (ou blocos) de dados químicos, quando houver uma dependência entre as propriedades que descrevem cada uma delas. A calibração multivariada consiste basicamente em duas fases: a calibração e a previsão.

Na fase de calibração, “n” espectros para um conjunto de amostras com composição conhecida são obtidos em “p” valores de energia diferentes, formando uma matriz X , com “n” linhas e “p” colunas. Também uma matriz C com os valores de concentração pode ser formada contendo “n” linhas, correspondendo às diferentes amostras, e “q” colunas, indicando o número de diferentes metais presentes nas amostras. O próximo passo é desenvolver um modelo matemático apropriado (determinando o vector dos coeficientes de regressão, b) que melhor possa reproduzir C a partir dos dados da matriz X (equação 2.45). Este modelo é utilizado na fase de previsão (com um conjunto teste) para estimar as concentrações (C) dos constituintes de novas amostras, a partir dos seus espectros (X) (equação 2.46).

Como estas metodologias trabalham com matrizes de dados, o processo de isolar o factor da equação 2.45 para obtenção da equação 2.46, implica a utilização da matriz transposta de X , ou seja,

$$(2.45)$$

$$(2.46)$$

Os dados para a calibração multivariada podem ser organizados conforme é mostrado na figura 2.26. Os valores de emissão dos espectros, a cada valor de energia, são as variáveis independentes, e as concentrações dos metais nas amostras, as variáveis dependentes.

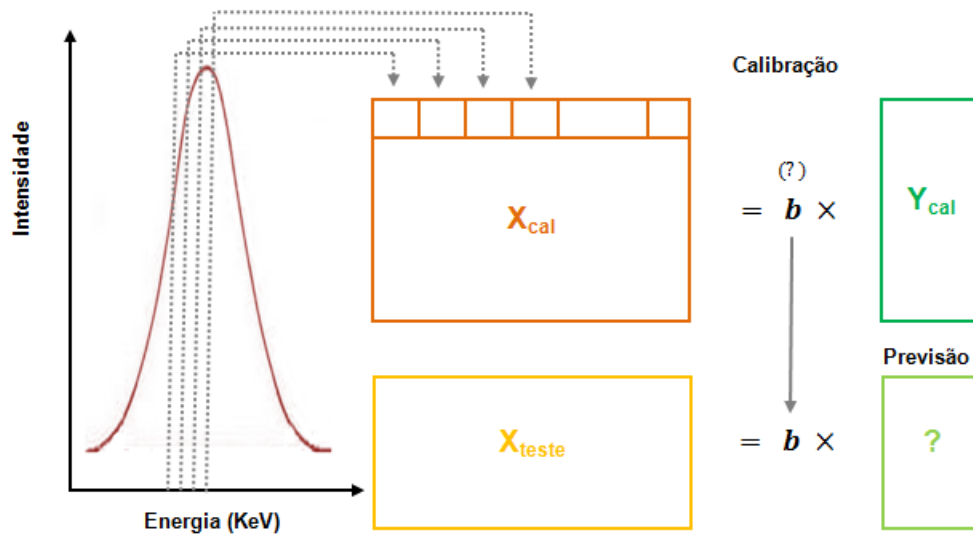


Figura 2.26 - Esquema representativo das etapas fundamentais da calibração multivariada: calibração e previsão. É estabelecida a relação entre os dados organizados em blocos (matrizes), de acordo com as propriedades que descrevem cada um deles.

2.11.2.1 Método PLSR

Existem várias metodologias para determinar este vector de coeficientes de regressão (b), e uma das mais difundidas é a Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR¹³) que está baseada na Análise de Componentes Principais (PCA¹⁴) [52].

O método PCA decompõe a matriz de dados , construindo-se um novo sistema de eixos (denominados componentes principais). Isto possibilita que as amostras possam ser representadas e visualizadas num número menor de dimensões, sem perda de informação analítica relevante. Com a obtenção de um novo sistema de eixos, a parte não modelada de é considerada como uma matriz de erros (), as novas coordenadas da amostra são denominadas “scores” (ou), e a contribuição de cada variável antiga para formar as componentes principais é designada por “loading” (p ou q) [52].

No método PLSR tanto a matriz das variáveis independentes (equação 2.47), como a das variáveis dependentes (equação 2.48), sofrem esta decomposição matricial, sendo representadas na forma de “scores” e “loadings”.

$$(2.47)$$

$$(2.48)$$

¹³ Do inglês, *Partial Least Squares Regression*.

¹⁴ Do inglês, *Principal Component Analysis*.

Posteriormente, estabelece-se uma relação entre as duas matrizes de “scores” (equação 2.49) de cada um dos blocos (variáveis independentes e dependentes), utilizando um modelo linear:

(2.49)

A determinação correcta do vector b , depende da optimização de dois factores: a) escolha do número de componentes principais suficientes para explicar toda a informação analítica necessária para o problema e b) detecção de amostras anómalas com a sua subsequente eliminação (aquelas que apresentam um comportamento espectral diferenciado da média, e podem distorcer o modelo construído). Obtido o vector de regressão, é possível utilizá-lo para realizar as previsões de concentrações de novas amostras através dos respectivos dados espectrais e utilizando-se a equação 2.46.

Os métodos de calibração multivariada têm sido utilizados com bastante frequência e sucesso na resolução de problemas de interferência espectral, principalmente associados a outras técnicas analíticas.

Wang *et al.* [53] realizaram um trabalho exploratório envolvendo a selecção de variáveis, e a aplicação de PLSR e coeficientes de influência para análise de ligas de níquel constituída de Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, Ti e Si por FRX. A selecção de variáveis foi realizada eliminando-se os vectores coluna com pequena representatividade, obtidos através da decomposição do valor singular ou eliminando-se regiões espectrais com limites pré-definidos. O modelo PLSR foi elaborado a partir de 15 padrões, utilizando-se o auto-escalamento como pré-processamento e *cross validation leave-one-out* como sistema de validação. Neste último procedimento, a calibração é repetida n vezes (n = número de amostras), sendo que em cada iteração uma das amostras do conjunto de calibração é utilizada como amostra de previsão. Os resultados apresentados (teor de Fe, Cr, Ni e Mn) indicam que todos os modelos PLSR elaborados levam à obtenção de menores erros de previsão, em relação aos valores obtidos pelo método convencional de coeficientes de influência. Além disso, os resultados indicam que as etapas prévias ao desenvolvimento do modelo (selecção de variáveis) são fundamentais para a obtenção de menores erros de previsão.

2.11.2.2 Outros tipos de aplicação

Conforme mencionado anteriormente, o conjunto de vantagens obtidas pela utilização da técnica de FRX tem favorecido o desenvolvimento de uma grande diversidade de aplicações, principalmente em áreas como a química, a geologia e o controlo de qualidade de produtos industriais. Dentro destas áreas, percebe-se uma certa resistência à utilização de métodos matemáticos mais complexos, dando-se preferência a alternativas de natureza mais concreta (por exemplo, métodos de adição ou diluição de padrão, utilização de padrões internos) ou a algoritmos matemáticos mais simples (processos de regressão linear, regressão linear múltipla, deconvolução espectral). Outras importantes aplicações dos métodos matemáticos de correcção em diferentes áreas podem ser encontradas na literatura mais recente.

Existem alguns estudos que comparam a exactidão dos diversos métodos de correcção do efeito de matriz nas análises por FRX [53].

Na literatura encontram-se inúmeras aplicações, que abrangem diversas áreas da ciência [54]. Estudos recentes, evidenciam o sucesso da aplicação destes métodos nas análises por FRX de amostras geológicas [50,55-57] minerais [58], ligas metálicas [47, 50, 53, 59-61] matéria orgânica e biológica [62,63] e outro tipo de amostras [38, 64-66].

Capítulo **3**

Parte experimental

3. Parte experimental

Neste capítulo encontram-se descritos os equipamentos utilizados, a sua constituição e funcionalidade, assim como o procedimento inerente à preparação das amostras.

Para o desenvolvimento do trabalho experimental foram utilizados dois tipos de equipamentos: genéricos (de uso comum) e específicos (analísadores).

3.1 Equipamentos genéricos

Dos equipamentos genéricos fazem parte: a balança analítica, a estufa de laboratório, a máquina de corte e a polidora.

3.1.1 Balança analítica

A balança *A-200DS Denver instrument company* ilustrada na figura 3.1a é uma balança de precisão de prato redondo de aço inox com 75 mm e com capacidade para 200 g, sensibilidade de 0.01 mg, função de percentagem com indicação de 0.01 %, e protector de vento tipo capela de vidro.

3.1.2 Estufa de Laboratório

A *Carbolite*, ilustrada na figura 3.1b é uma estufa com capacidade para 60 L, convecção de ar natural e temperatura máxima 300 °C.

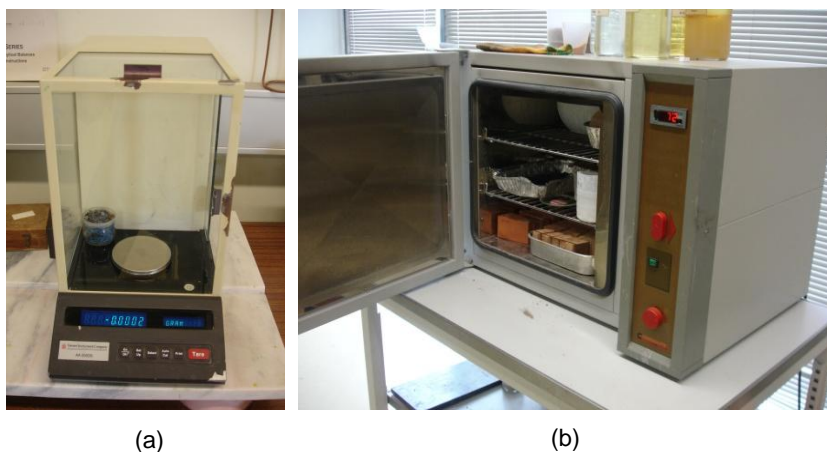


Figura 3.1 - Fotografias de equipamentos genéricos usados no laboratório: (a) balança analítica *AA-200DS Denver instrument company*, (b) estufa de laboratório *Carbolite*.

3.1.3 Máquina de corte

A cortadora *Struer Labotom*, representada na figura 3.2, é uma cortadora de bancada para o corte manual de amostras, equipada com um dispositivo de fixação rápida para formas irregulares e uma alavanca de corte ajustável.

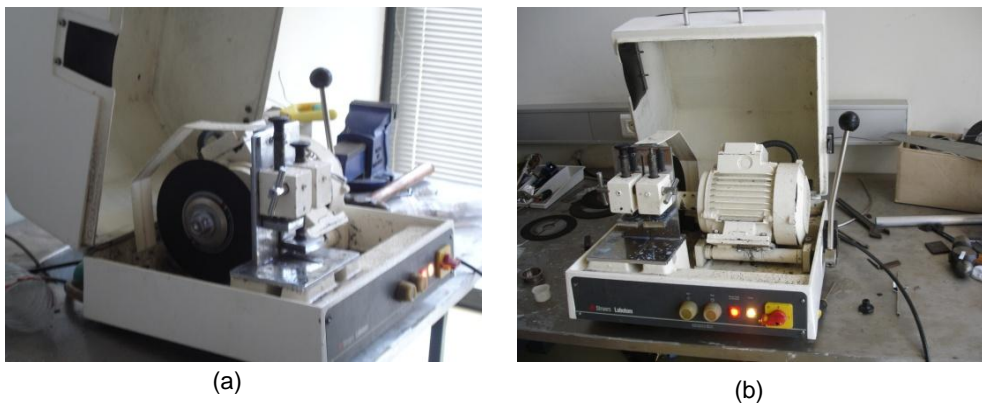


Figura 3.2 - Fotografia da máquina de corte usada em laboratório: (a) detalhe lateral, (b) vista geral frontal.

3.1.4 Polidora

A polidora *StruersRotopol-1*, representada na figura 3.3 é uma máquina de lapidação e polimento para preparação automática ou manual de amostras de ensaio, possuindo movimentadores de amostras para preparação semi-automática de rotação entre os 150 e os 300 rpm.



Figura 3.3 - Fotografias da polidora utilizada em laboratório, em diferentes perspectivas: (a) perspectiva geral, (b) no polimento de uma amostra.

3.2 Equipamentos específicos

Dos equipamentos genéricos fazem parte: o moinho de bolas, a prensa e o espectrômetro de fluorescência de raios-X.

3.2.1 Moinho de Bolas

O *MiniMill*, representado na figura 3.4, é um moinho planetário de bolas para moagem fina até $\pm 1 \mu\text{m}$ de pós finos a grosseiros em seco ou em húmido, possibilitando a utilização de duas cubas (em alumina ou aço inox) com capacidade até 45 mL de volume, manipuláveis simultaneamente.

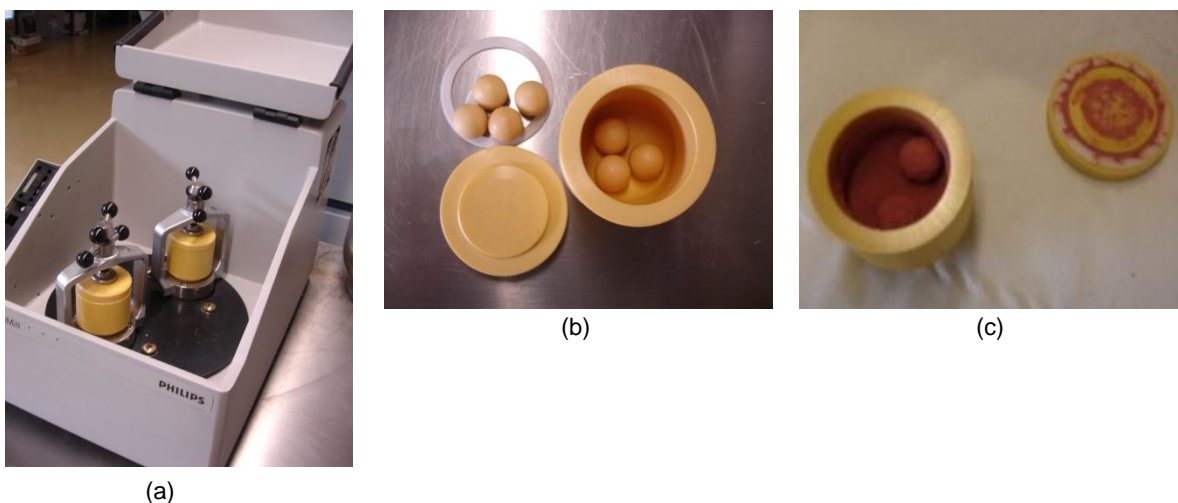


Figura 3.4 - Moinho de bolas em diferentes perspectivas: (a) perspectiva geral; (b) interior do moinho de bolas, (c) aspecto do moinho de bolas após uma moagem.

3.2.2 Prensa

A prensa hidráulica de bancada *MiniPress*, representada na figura 3.5, permite atingir 25 t de carga máxima, sendo utilizada para a obtenção de pastilhas secas a partir de amostras de pó fino.



Figura 3.5 - Fotografia do sistema de prensagem. *MiniPress*, para a preparação de pastilhas a partir das amostras de pó fino.

3.2.3 Espectrofotrómetro de fluorescência de raios-X

O analisador *Philips MiniPal PW 4025*, representado na figura 3.6 é um espectrómetro compacto, de fluorescência de raios-X por dispersão de energias (EDXRF), que permite a análise química quantitativa elementar a baixo custo em sólidos, pós e líquidos, abrangendo todos os elementos entre o sódio e o urânio.

A fonte de energia deste analisador é constituída por um gerador programável e uma ampola de raios-X com máximo de 30 keV e baixa potência (9 wats), que não requer arrefecimento, eliminando a necessidade de fontes de radioisótopos (normalmente usadas em equipamentos similares). Equipado com um trocador de filtros de 5 filtros instalados e um detector de estado sólido, Si-PIN, com arrefecimento por efeito Peltier e uma resolução entre 250 eV a 5,9 KeV, o analisador possui ainda um sistema de porta amostras amovível com capacidade para 12 amostras e uma válvula de controlo para purga (Hélio), que permite melhorar a sensibilidade na análise de elementos com baixo número atómico (do Na ao K) [6]. Este equipamento está associado a um computador que controla a aquisição de dados, através de um software em ambiente Windows para análise quantitativa e qualitativa simples.



(a)



(b)

Figura 3.6 - Fotografia do analisador *Philips MiniPal PW 4025* disponível no laboratório: (a) perspectiva geral, (b) sistema de porta amostra com capacidade para 12 amostras.

Para efeitos de análise, os electrões são produzidos num filamento (cátodo) por efeito termo-iónico e acelerados, através da aplicação de uma diferença de potencial de algumas dezenas de keV, entre o cátodo e o ânodo, sendo este o material alvo onde os electrões do cátodo irão colidir. No da figura 3.7 encontra-se representado um tubo de raios-X contendo o cátodo e o ânodo. Os raios-X utilizados para difracção são ondas electromagnéticas com comprimentos de onda entre os 0.05 e os 0.25 nm (correspondentes a 0.5 e 2.5 Å). Para comparação, o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 600 nm (6000 Å). Para produzir raios-X para difracção, é necessário aplicar uma diferença de potencial da ordem de 35 keV, entre um cátodo e um alvo metálico que funciona como ânodo, ambos mantidos em vácuo. Quando o filamento de tungsténio do cátodo é aquecido, libertam-se electrões, por efeito termo-iónico, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ganhando assim, energia cinética. Quando os electrões colidem com o alvo metálico (por exemplo, de molibdénio), libertam-se raios-X. Contudo, a maior parte da energia

cinética (cerca de 98 %) é convertida em calor, pelo que o alvo metálico tem de ser arrefecido exteriormente [21].

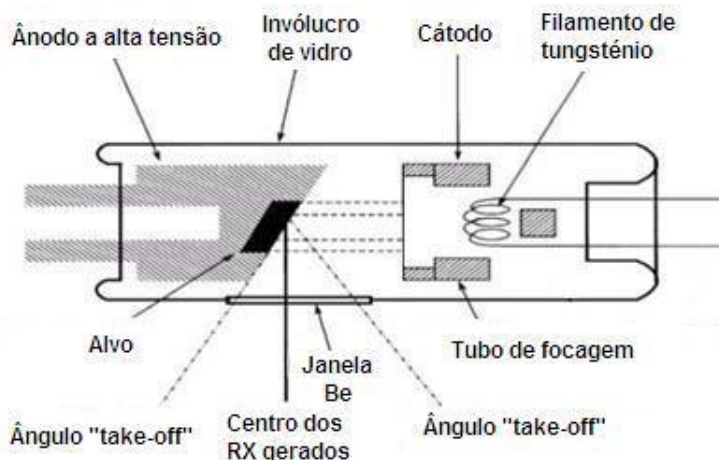


Figura 3.7 - Esquema de um tubo de raios-X, constituído pelo cátodo e o ânodo, entre os quais é aplicada uma diferença de potencial (adaptado de [14]).

A tabela 3.1 apresenta as especificações gerais de um tubo de raios-X presente num analisador de fluorescência de raios-X.

Tabela 3.1 - Especificações de energia do tubo de raios-X utilizado no equipamento *MiniPal* (adaptado de [7]).

Extremos	Tensão	Corrente
Mínimo	4 keV	1 μ A
Máximo	30 keV	1 mA

Na tabela 3.2 encontram-se descritos os filtros e as condições utilizadas em FRX.

Tabela 3.2 - Filtros instalados no aparelho utilizado (adaptado de [12]).

Filtro	Nome	Composto	Espessura (μ m)	Densidade (g/cm^3)
0	Kapton	$\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{10}$	50	1.42
1	Al.thin	Al	50	2.70
2	Al	Al	200	2.70
3	Mo	Mo	100	10.22
4	Ag	Ag	100	10.50
5	Nenhum			

O *kapton* é uma polimida (do Inglês, poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)). Este polímero apresenta-se sob a forma de filme fino que tem como principais características uma grande amplitude térmica de utilização (-273 a +400 °C), elevada resistência mecânica e boa transparência para radiação de alta energia, conferindo-lhe enorme versatilidade de aplicação ao nível industrial e

tecnológico. A estrutura do *kapton* encontra-se representada na figura 3.8.

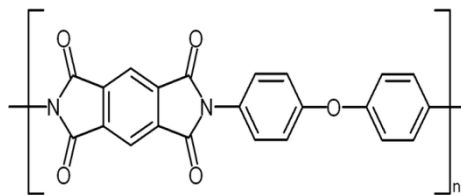


Figura 3.8 - Estrutura do *kapton* (do Inglês, poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)).

3.3 Preparação das amostras

A Fluorescência de raios-X é uma ferramenta essencial em diversas indústrias, incluindo a indústria cimenteira, mineral, de plásticos, alimentar, cosmética, de metais ferrosos e não ferrosos, petroquímica e ambiental.

Para alcançar dados precisos e fiáveis, é essencial que as amostras sejam de boa qualidade. As amostras devem ser representativas do material de origem e devem ser homogêneas. Além disso, a composição química da amostra não deve ser alterada antes ou durante o processo de preparação [18].

3.3.1 Amostras de argilas

As amostras de argila foram preparadas em laboratório, de acordo com o esquema da figura 3.9. Os elementos escolhidos para a preparação das amostras foram ^{13}Al , ^{14}Si , ^{22}Ti e ^{16}Fe .

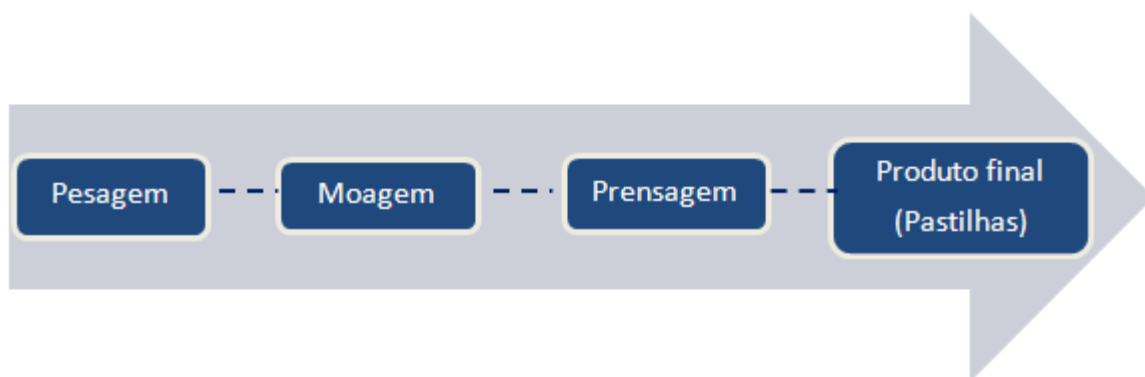


Figura 3.9 - Diagrama representativo da sequência de preparação das pastilhas prensadas.

As amostras de argilas foram preparadas em laboratório tendo em conta diferentes concentrações dos elementos de Al, Si, Ti e Fe. As amostras foram pesadas para 10 g de massa total e 1 g de cera de aglomeração (N-[2-octadecanoilamino)etil]octadecanamida], figura 3.10).

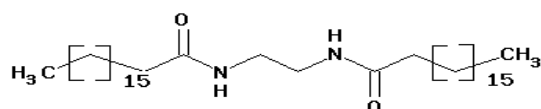


Figura 3.10 - Estrutura correspondente à cera de aglomeração (N-[2-(octadecanoilamino)etil]octadecanamida) adicionada aos padrões de argila [6].

Seguidamente, procedeu-se à moagem com auxílio do moinho de bolas (*MiniMill*) a uma velocidade de nível 3, durante aproximadamente 5 minutos. Este procedimento supera o problema do tamanho do grão (grande e/ou inconsistente). Para finalizar a preparação da amostra prensou-se a mistura obtida numa prensa (*MiniPress*).

Os padrões utilizados para a determinação da sensibilidade elementar foram preparados em pastilhas de 2.5 cm de diâmetro, pressionado a 10 ton. Este procedimento permite contornar os problemas associados à variação de tamanho da partícula de superfície e aos efeitos mineralógicos. Caso seja necessário, podem ser colocados na estufa a uma temperatura específica durante um determinado período de tempo.

A tabela 3.3 apresenta as energias características dos elementos escolhidos para os padrões de argila.

Tabela 3.3 - Energias de emissão características dos elementos presentes nos padrões preparados para análise de argilas.

	Número atómico	K _α	K _β	L _α	L _β
Al	26.98	1.486	1.553	0.00	0.00
Si	28.09	1.740	1.832	0.00	0.00
Ti	47.9	4.510	4.931	0.452	0.458
Fe	55.85	6.403	7.057	0.705	0.718

3.3.2 Ferros fundidos

Os materiais de referência (MR) desempenham um papel analítico extremamente relevante, podendo ser utilizados como padrões, já que a sua composição elementar vem descrita no respectivo certificado. Podem ser utilizados também, para avaliar a exactidão e precisão do método de quantificação, quando utilizados como amostras.

Deste modo, os materiais de referência tem que apresentar algumas características fundamentais que permitam garantir o controlo da qualidade. Na figura 3.11 é possível visualizar o aspecto de um padrão de ferro fundido certificado (Ver anexo A3 3.1).



Figura 3.11 - Fotografia de um padrão de ferro fundido certificado (BS1B).

Os padrões de ferro fundido foram polidos com uma lixa até 4000 mesh ¹⁵. Seguidamente os padrões foram limpos com um pano de diamante, a fim de manter os padrões nas melhores condições de medição, dado que a camada superficial tende a oxidar. Para finalizar o processo de polimento, a camada polida é limpa com álcool. As amostras devem ser conservadas num exsiccador a fim de manter o baixo teor de humidade.

Ao contrário dos padrões certificados, as amostras nem sempre chegam nas melhores condições ao laboratório. Na figura 3.12 está evidenciada uma dessas situações.



Figura 3.12 - Exemplos de amostras de ferro fundido, no estado bruto, provenientes da Fucoli - Somepal - Fundação de Ferro, S.A..

3.4 Purga

O espectrómetro de fluorescência de raios-X disponível em laboratório está equipado com um sistema de gás de purga, o hélio. Este sistema, permite uma melhoria bastante significativa na detecção de elementos com números atómicos mais baixos, como por exemplo, o sódio e o magnésio. No exemplo da figura 3.13 é possível visualizar o efeito da presença de hélio na intensidade dos picos de uma amostra teste.

¹⁵ Medida das dimensões entre as partículas.

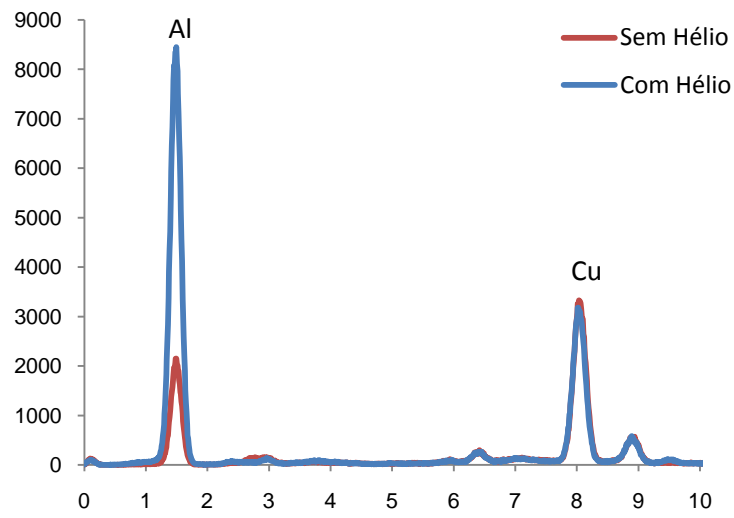


Figura 3.13 - Espectros de fluorescência de raios-X resultantes de um teste comparativo entre um sistema com hélio, correspondentes aos picos de maior intensidade, e um sistema sem hélio, correspondente aos picos de menor intensidade (condições: 13.0 keV, 30.0 μ A, sem filtro, 120s).

Capítulo **4**

Resultados

4. Resultados

Neste capítulo vamos incidir essencialmente sobre os resultados experimentais obtidos apresentando em conjunto uma breve discussão do assunto.

Dentre os temas abordados é dado ênfase, numa fase inicial, à caracterização qualitativa de algumas amostras reais (argilas e ligas metálicas). Tendo como objectivo o desenvolvimento de métodos de quantificação para os analitos identificados, foram criados e caracterizados padrões mistos.

Realizaram-se estudos sobre o efeito de factores no sinal instrumental para cada elemento de interesse e estipularam-se as condições que optimizassem a sua quantificação.

A calibração multivariada foi utilizada para suprimir a interferência directa entre elementos com sinais próximos.

A desconvolução espectral e a simulação permitiram ainda simular condições drásticas para a quantificação e, deste modo, tirar conclusões sobre a robustez do método proposto.

4.1 Análise prévia de materiais

Numa primeira fase, apresentam-se os espectros correspondentes à análise prévia das argilas e das ligas metálicas, nos quais é possível proceder à identificação de alguns elementos mais relevantes, tendo em conta as condições testadas.

4.1.1 Argilas

A argila é um material proveniente da decomposição, ao longo do tempo, de rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre.

Um feldspato tem como componentes maioritários os alumino-silicatos de sódio, potássio e cálcio ((Na, K) Al Si₂O₃, Ca Al₂ SiO₃) sendo menos frequentes os alumino-silicatos de bário (Ba Al Si₂O₃). Contudo, o interesse seria essencialmente quantificar os elementos ¹³Al, ¹⁴Si, ²²Ti e ¹⁶Fe.

Na figura 4.1 encontram-se representados os espectros da intensidade em função da energia emitida, correspondentes ao efeito da tensão da fonte de radiação.

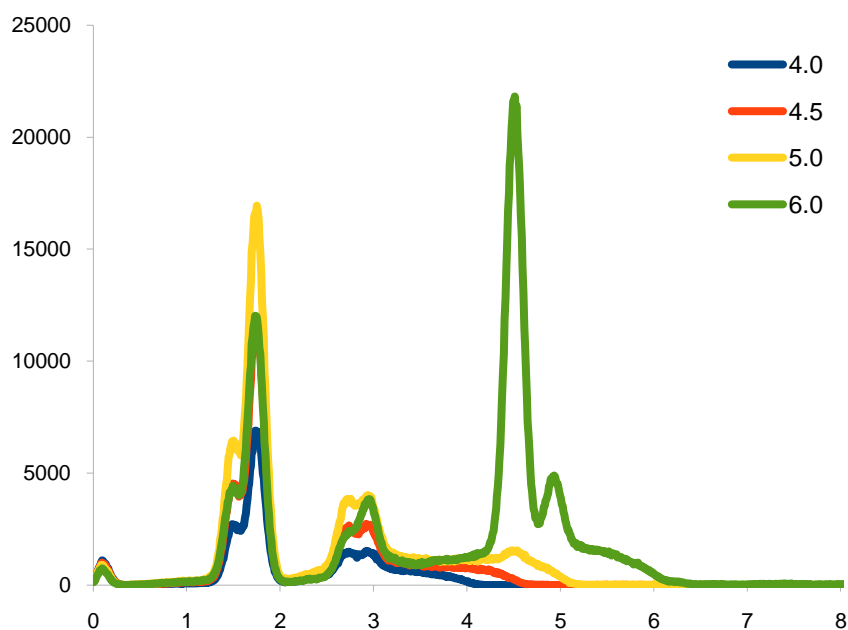


Figura 4.1 - Espectros intensidade (cps¹⁶) versus energia (keV) de uma amostra de argila resultantes do efeito da tensão aplicada (keV) da fonte de raios-X nas condições: purga de hélio, 1000 μ A, sem filtro, 300 s.

A partir da análise dos espectros apresentados na figura 4.1 correspondentes a uma amostra de argila, pode-se concluir que a tensão aplicada à fonte de radiação têm um papel importante nos resultados da análise por FRX. O aumento da tensão da fonte de radiação implica: o aumento da amplitude do espectro (a tensão da lâmpada está directamente relacionada com a energia da radiação emitida), o aumento geral da intensidade dos sinais (sobretudo dos sinais de maior transição energética). Por outro lado, em valores extremos de tensão implica um decréscimo dos sinais de menor energia. Curiosamente, o extremo superior do espectro está relacionado com a tensão aplicada à fonte de radiação.

Na figura 4.2 encontram-se representados os espectros da intensidade em função da energia emitida, correspondentes ao efeito da intensidade de corrente.

¹⁶ Contagens por segundo

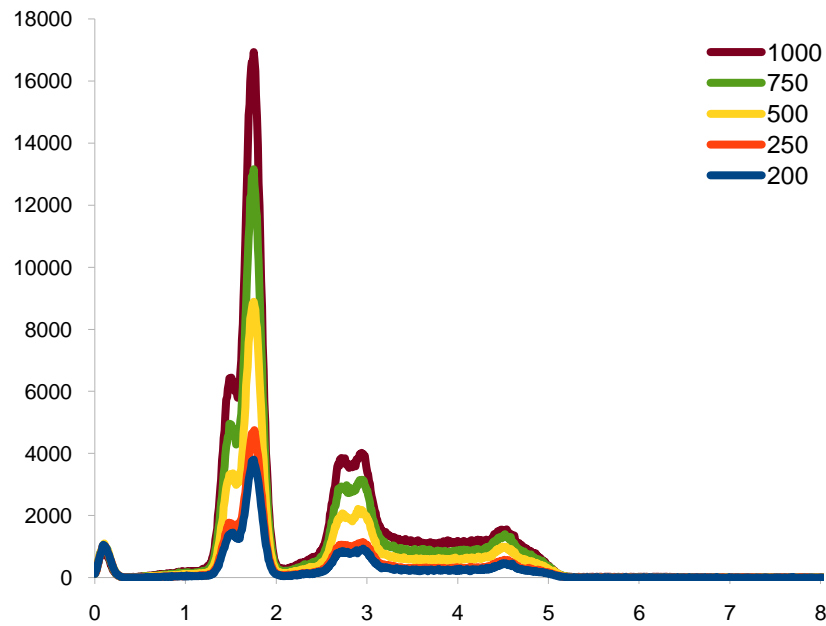


Figura 4.2 - Espectros intensidade (cps) versus energia (keV) de uma argila resultante do efeito da intensidade de corrente aplicada à fonte de emissão de raios-X nas condições: purga de hélio, 5.0 keV, 300 s.

Da figura 4.2 verifica-se que quanto maior é a intensidade de corrente aplicada à fonte de excitação maior é a intensidade do sinal emitido pelo padrão. De acordo com o que foi anteriormente explicado sobre o funcionamento da lâmpada de raios-X (secções 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3), maior corrente gera maior número de fótons de excitação e, conseqüentemente, a intensidade de radiação emitida pela amostra será também proporcional.

Na figura 4.3 encontram-se representados os espectros da intensidade em função da energia emitida, correspondentes ao efeito da presença do filtro de *kaptan*.

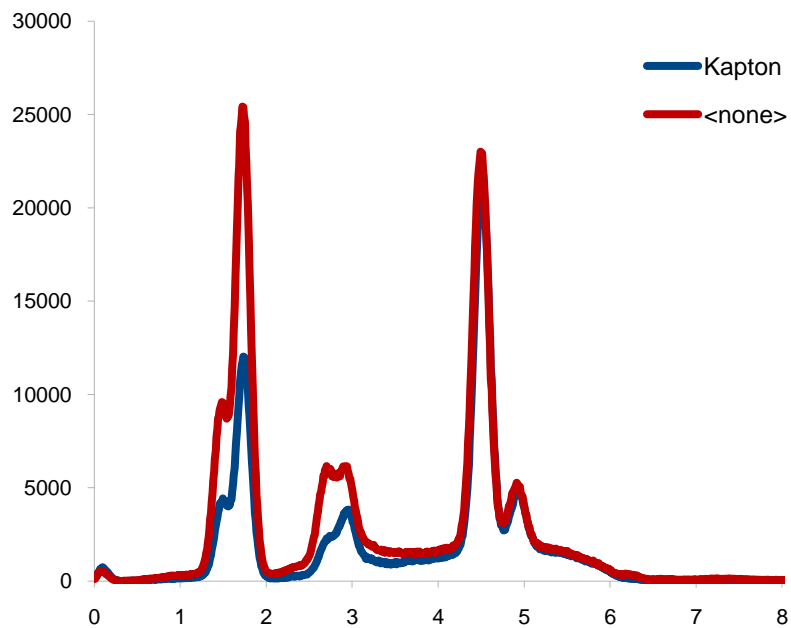


Figura 4.3 - Espectros intensidade (cps) versus energia (keV) de uma argila correspondente ao efeito da presença de um filtro de *kaptan* nas condições: purga de hélio, 6.0 keV, 1000 μ A, 300 s.

Pela análise dos espectros da figura 4.3 podemos observar, que a presença do filtro de *kaptan* (composto orgânico), reduz os sinais dos elementos mais leves, elementos mais similares em termos de número atômico.

4.1.2 Ligas metálicas

Os materiais ferrosos são essencialmente ligas de ferro e carbono, aos quais estão associados outros elementos, podendo ser divididos em aços e ferros fundidos.

As ligas metálicas representam misturas sólidas tendencialmente homogêneas quer quanto à composição quer quanto à sua estrutura.

Atendendo ao tipo de amostras mais abundantes no IPN, as ligas de ferro são as mais importantes para a sua actividade diária.

Como foi anteriormente visto (secção 2.7), a sua composição envolve essencialmente o ferro e o carbono, contendo ainda silício, manganês, fósforo e enxofre.

As amostras padrão foram analisadas em diferentes condições, dado que apresentam na sua composição um grande número de elementos, e nem todos respeitam os mesmos parâmetros como indica a tabela 4.1.

A tabela 4.1 apresenta algumas condições testadas nos padrões.

Tabela 4.1 - Exemplos de algumas condições de medição testadas nos padrões [12].

Condição	keV	μA	Tempo (s)	Meio	Filtro	Elemento
1	7	1000	120	Hélio	Nenhum	Al, Si, P, S
2	14	200	80	Hélio	Al	Ti, V, Cr, Mn, Sn
3	30	300	80	Hélio	Ag	Fe, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, W, Pb

A figura 4.4 representa um espectro de um padrão de ferro fundido (245-B) numa das condições testadas: 7 keV, 1000 μA , com filtro *kaptan* e na presença de hélio.

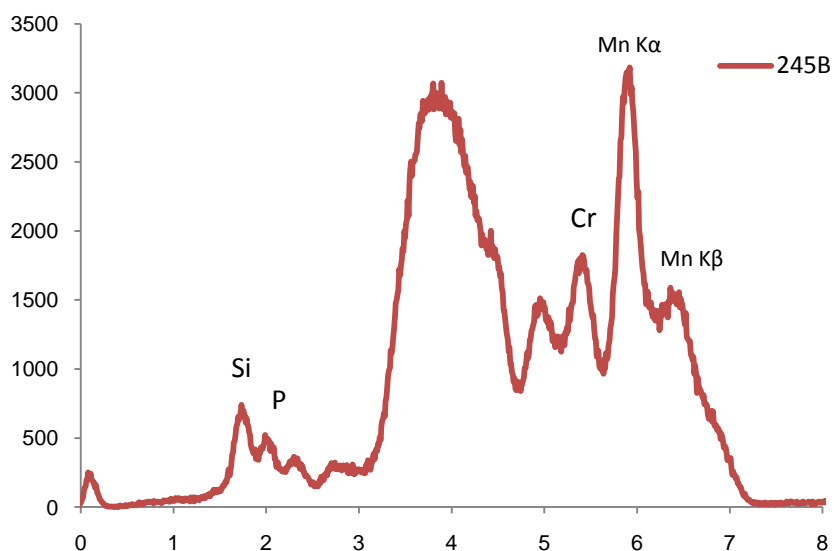


Figura 4.4 - Espectro de fluorescência de raios-X de um padrão-245B; tubo de raios-X: 7 keV; 1000 μA ; na presença de hélio; filtro: *kaptan*.

Na figura 4.5 encontram-se representados os espectros da intensidade em função da energia emitida, correspondentes ao efeito do tipo de filtro utilizado na intensidade dos sinais dos elementos presentes nos CRM's¹⁷. Na tabela A2.1 em anexo (anexo A2) encontra-se a composição de cada CRM analisado.

¹⁷ Do inglês, *Certified Reference Material*

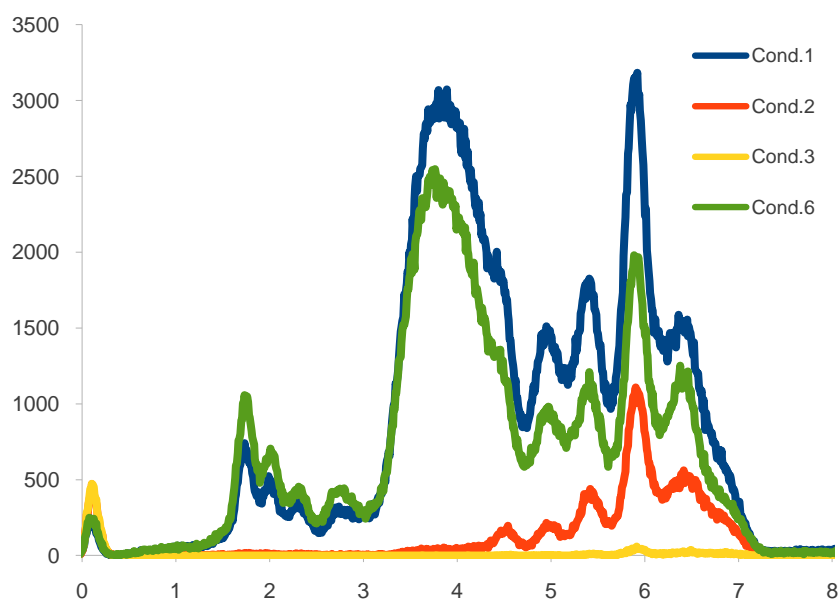


Figura 4.5 - Espectros de intensidade (cps) versus energia (keV) do CRM 245B obtidos nas condições (1) 1000 μ A, filtro = kapton, (2) 1000 μ A, filtro = Al_thin, (3) 1000 μ A, filtro = Al e (4) 500 μ A, sem filtro, na presença de hélio e com potencial aplicado de 7 keV, 120 s.

Observando o espectro da figura 4.5 podemos afirmar, que a presença do filtro de *kapton* (secção 3.2.3) interfere com os sinais dos elementos mais leves. Na presença do filtro de alumínio verifica-se uma supressão de sinal a uma energia elevada (até 3 keV). Por outro lado, o filtro mais espesso suprime a intensidade de radiação que incide na amostra. Este filtro, pode ser útil para atenuar sinais muito elevados, responsáveis pela saturação do detector.

Na figura 4.6 estão representados os espectros correspondentes aos CRM's adquiridos pelo IPN e nos quais é possível identificar os sinais mais relevantes dos elementos em estudo.

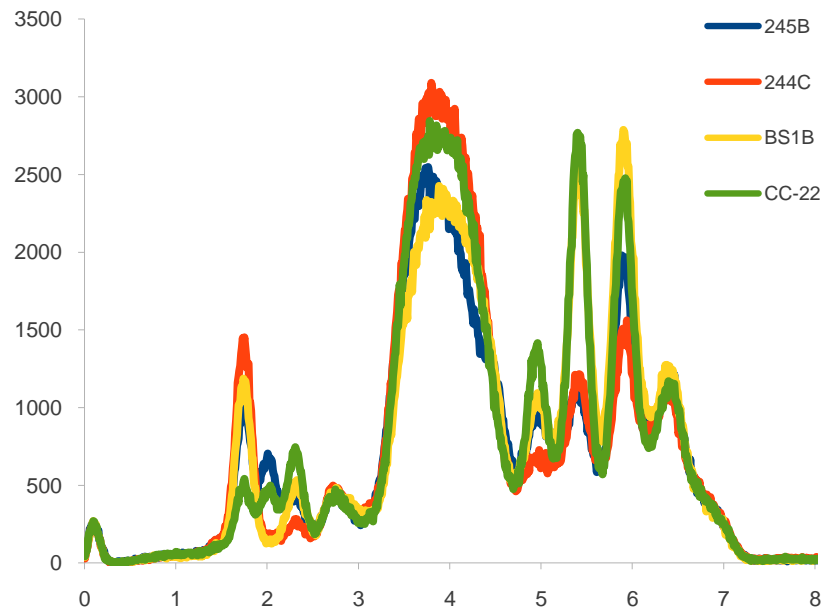


Figura 4.6 - Espectros de intensidade (cps) versus energia (keV) correspondentes aos CRM's adquiridos pelo IPN – identificação elemental de alguns dos seus sinais mais relevantes (cond.4: hélio, 7 keV, 500 μ A, sem filtro, 120 s).

Nesta etapa, foram ainda realizados alguns estudos qualitativos independentes, a partir de amostras fornecidas por clientes. Nas figuras 4.7 e 4.8 encontram-se representados os espectros de fluorescência de raios-X correspondentes às amostras analisadas.

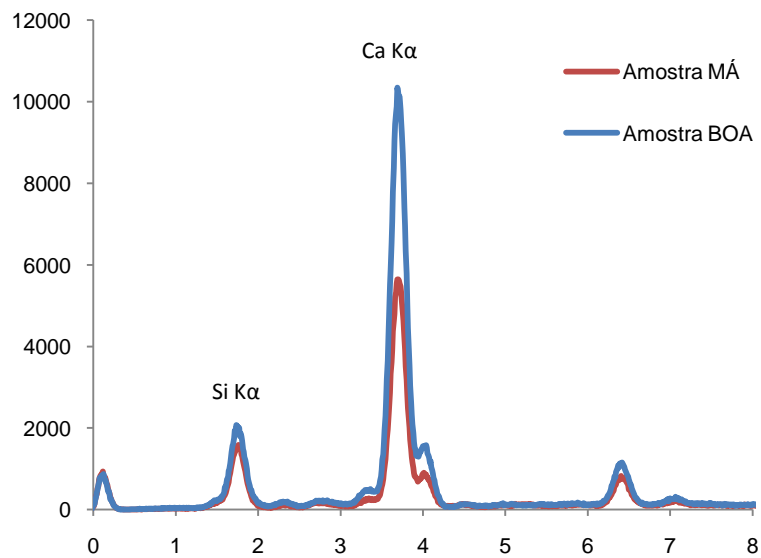


Figura 4.7 - Espectros de fluorescência de raios-X correspondentes a duas amostras de telha, fornecida para análise em laboratório. A diferença na intensidade dos picos reflete as características e o estado apresentado por cada amostra. O espectro correspondente aos picos mais intensos dizem respeito à amostra em melhor estado.

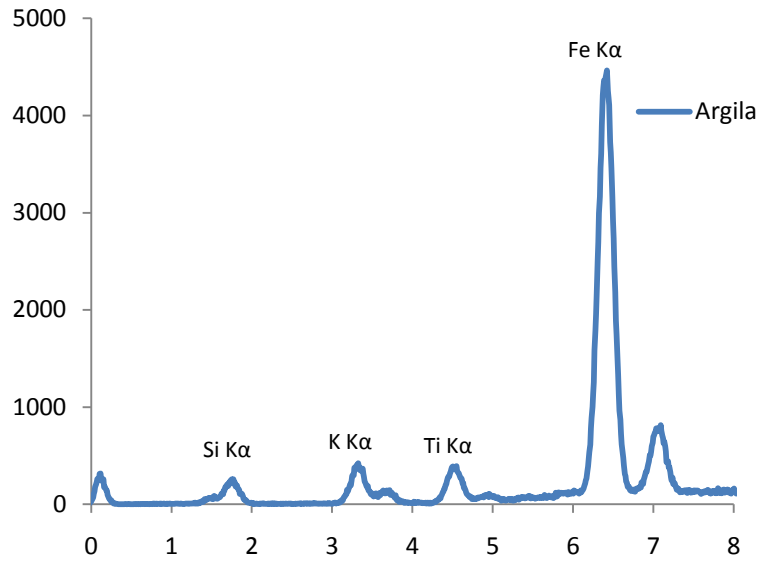


Figura 4.8 - Espectro de fluorescência de raios-X correspondente a uma amostra de argila utilizada na constituição de tijolos.

4.2 Análise de factores

Nesta etapa, foi avaliado o efeito de alguns factores (condições analíticas) nos resultados dos padrões analisados. Estes foram sujeitos a um determinado conjunto de condições, tais como: condições atmosféricas normais, presença de gás de purga, variabilidade entre amostras e variações de temperatura. Foi aplicada a análise de variância, ANOVA, tendo em conta as suas diferentes abordagens: de factor único e de factor duplo com réplicas.

Para maior clareza e compreensão do tipo de padrões analisados, são apresentados na tabela 4.2 os valores relativos à composição química dos mesmos.

Tabela 4.2 - Composição química de cada padrão preparado para a análise de argilas (condições: hélio, 10 keV, 100 μ A, *kapton*, 120 s).

Padrões	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Massas pesadas (g)										
Al ₂ O ₃	2.0372	2.4965	2.9014	3.5458	5.3352	1.7234	3.9715	4.5963	5.1798	5.9867
SiO ₂	6.9592	6.5668	6.0950	5.4884	2.4353	4.7589	3.8130	2.3010	2.7104	2.0129
TiO ₂	0.5900	0.4271	0.5527	0.5319	0.2866	1.6236	0.9028	1.9810	0.9115	0.6876
Fe ₂ O ₃	0.4136	0.5096	0.4509	0.4338	1.9429	1.8941	1.3127	1.1217	1.1983	1.3128
Composição (%)										
Al ₂ O ₃	20.372	24.965	29.014	35.458	53.352	17.234	39.715	45.963	51.798	59.867
SiO ₂	69.592	65.668	60.950	54.885	24.353	47.589	38.130	23.010	27.104	20.129
TiO ₂	5.900	4.271	5.527	5.319	2.866	16.236	9.028	19.810	9.115	6.876
Fe ₂ O ₃	4.136	5.096	4.509	4.338	19.429	18.941	13.127	11.217	11.983	13.128
Elemento (%)										
Al	10.985	11.670	15.645	19.120	28.769	9.293	21.415	24.785	27.931	32.282
Si	32.530	30.696	28.490	25.655	11.383	22.245	17.823	10.756	12.669	9.409
Ti	3.536	2.560	3.313	3.188	1.718	9.731	5.411	11.873	5.463	4.121
Fe	2.893	3.564	3.154	3.034	13.589	13.248	9.181	7.845	8.381	9.182

4.2.1 Efeito da purga de gás

Considerando os dados da literatura relativos ao efeito de interferência espectral dos componentes da atmosfera na quantificação dos elementos mais leves por FRX, foi testado o efeito da existência de uma atmosfera artificial de hélio na quantificação.

Na tabela 4.3 encontram-se sistematizados os resultados obtidos na quantificação dos elementos presentes em quatro padrões, preparados para a análise das argilas. Os resultados foram obtidos através da medição em condições atmosféricas normais e na presença de gás de purga (hélio).

Tabela 4.3 - Valores obtidos em condições atmosféricas normais e na presença de gás de purga considerando apenas o mesmo dia de trabalho (condições: hélio, 10 keV, 100 μ A, *kapton*, 120 s).

	Al ₂ O ₃		SiO ₂		TiO ₂		Fe ₂ O ₃	
	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com
Padrão A	184.58	950.75	501.84	1748.69	1798.38	1811.24	1388.92	1400.91
	185.08	958.56	504.21	1760.59	1806.62	1806.90	1391.82	1379.25
	185.18	919.95	506.84	1707.57	1808.56	1796.94	1383.39	1388.20
Padrão B	209.67	1111.95	473.25	1681.37	1295.45	1298.98	1949.02	1943.12
	213.54	1094.69	473.41	1662.41	1309.17	1295.47	1950.47	1941.90
	212.25	1053.65	471.26	1611.36	1301.45	1290.74	1956.16	1940.56
Padrão C	222.09	1165.11	426.65	1512.40	1315.46	1315.70	2022.93	2009.38
	223.16	1194.67	426.12	1507.41	1317.10	1314.95	2030.61	2013.23
	224.72	1113.94	426.89	1446.73	1315.41	1317.13	2020.29	2035.97
Padrão D	261.07	1361.89	389.79	1364.04	1617.90	1606.73	1515.47	1504.20
	267.48	1366.80	391.36	1369.75	1625.29	1607.86	1516.77	1507.91
	264.35	1307.21	391.88	1317.79	1619.49	1621.08	1506.20	1508.68

Para maior clareza e compreensão dos valores da tabela 4.3, os mesmos encontram-se representados na forma percentual e na forma gráfica na figura 4.9.

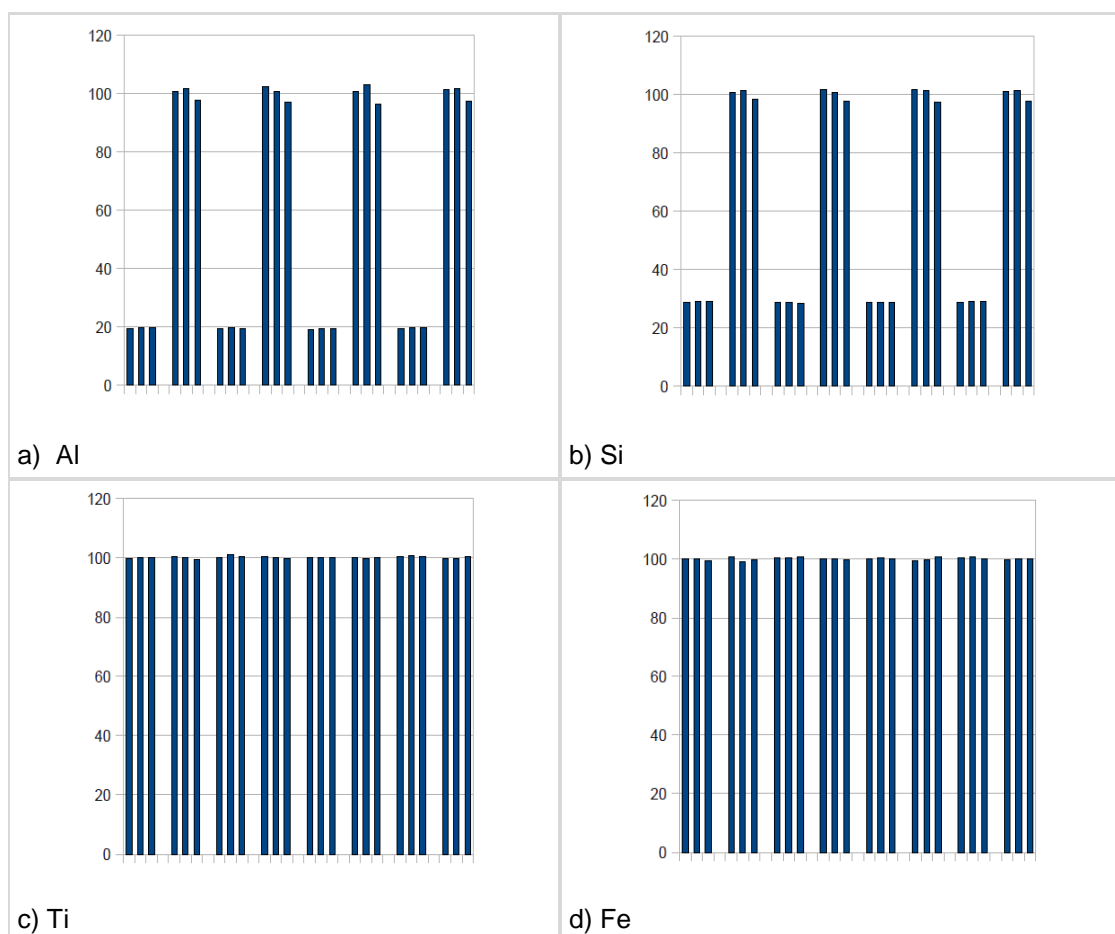


Figura 4.9 - Análise comparativa do efeito do gás de purga na intensidade do sinal observado para os diferentes elementos nos padrões A, B, C e D: valores relativos dando conta da ausência e na presença de hélio com gás de purga no sistema.

Na tabela 4.4 encontram-se os resultados obtidos para o alumínio por aplicação da ferramenta ANOVA de factor duplo com repetição sobre os dados obtidos através da medição nas condições descritas anteriormente.

Tabela 4.4 - Análise ANOVA de factor duplo com repetição sobre os padrões considerados para o alumínio.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	p[H0]	Fcrítico
Padrão	180304.5	3	60101.5	60101.5	0.000	3.24
Blindagem	499201.8	1	499201.8	9760.12	0.000	4.49
Interação	81175.5	3	27058.5	52.90	0.000	3.24
Spe	8184.0	16	511.5			
Total	5261965.8	23				

SQ - Soma de Quadrados; gl - graus de liberdade; MQ - Média de Quadrados; F - Valor calculado com base na distribuição de F-Fisher; p[H0] - probabilidade da hipótese nula; Fcrítico - Valor crítico para a distribuição F-Fisher para 95 % de confiança.

O valor de prova (p[H0]) traduz a probabilidade de aceitação da hipótese nula¹⁸ e fornece uma importante indicação sobre o efeito do factor.

De acordo com os resultados da tabela 4.4 referentes ao alumínio, existe 0 % de probabilidade de aceitação de hipótese nula (H0), logo podemos concluir que ao nível de confiança de 95 %, o factor amostra influi nos resultados, ou seja, os padrões são estatisticamente diferentes. Relativamente ao factor blindagem, os resultados diferem estatisticamente (0 % de probabilidade de aceitar H0). Por último, podemos concluir que há interacção entre os dois factores (teor e gás).

Assim, a diferença entre padrões está relacionada com a utilização de teores diferentes em alumínio. Há uma diferença muito significativa entre os resultados para as duas condições atmosféricas, porque na ausência de hélio o sinal é suprimido em cerca de 20 % comparativamente ao valor obtido na presença do mesmo. Estes dois factores em causa (teor e gás) estão também relacionados.

Relativamente ao estudo da interferência na quantificação do silício (dados não apresentados) podemos concluir, que ao nível de confiança de 95 % os padrões são estatisticamente diferentes. Relativamente ao factor blindagem, existem indícios de que os resultados da medição em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga são estatisticamente diferentes (na ausência do hélio o sinal é suprimido para cerca de 20 % comparativamente ao valor obtido com o gás de blindagem). Estes dois factores em causa (teor e gás) estão também relacionados.

Quanto ao estudo da interferência na quantificação do titânio (dados não apresentados) podemos concluir que ao nível de confiança de 95 % os padrões são diferentes. Relativamente ao factor blindagem, existe 9 % de probabilidade de aceitação de H0, ou seja, não existe diferença entre os resultados da medição em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga (p[H0]= 0.09). Por último, podemos concluir que não há interacção entre os dois factores, ou seja, estes dois factores em causa (teor e gás) não estão relacionados (p[H0]= 0.34).

Quanto ao estudo do efeito de factores na quantificação do ferro (dados não apresentados), a análise ANOVA de duas vias permite concluir, que ao nível de confiança de 95 % os padrões são

¹⁸ Neste caso a H0 reporta-se à ausência de efeito do factor.

diferentes. Relativamente ao factor blindagem, existe 12 % de probabilidade de aceitação de H0, logo não existe diferença entre os resultados da medição em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga, ($p[H_0]=0.12$). Verifica-se também, que não há interação entre os dois factores (teor e gás), ou seja, os factores em causa não estão relacionados ($p[H_0]=0.61$).

Analisando o mesmo padrão qualitativamente, em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga comprova-se que existe diferença, nos elementos mais leves. Os resultados obtidos por análise directa do padrão nestas condições encontram-se representados na figura 4.10. Pela análise desta figura é possível observar, que os elementos mais leves presentes neste padrão são afectados pela presença de hélio, apresentando picos mais intensos.

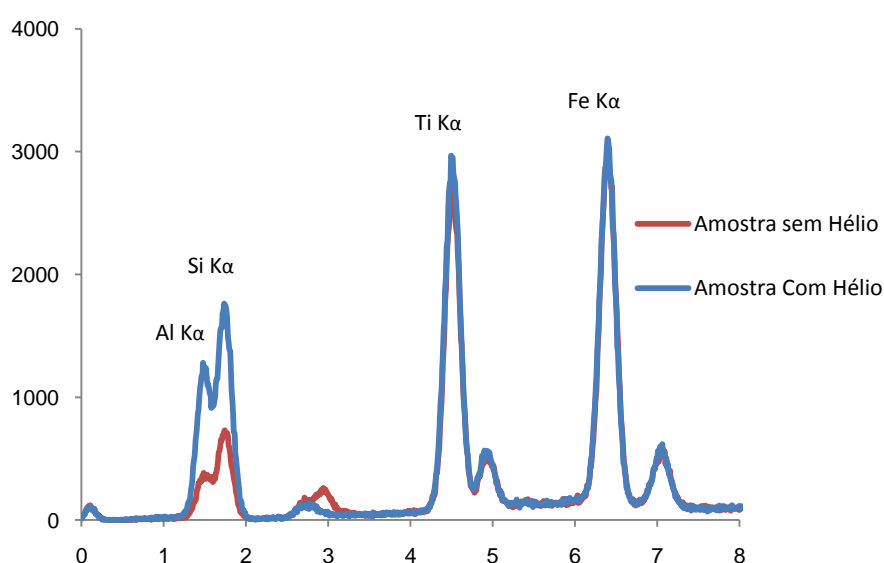


Figura 4.10 - Espectros de fluorescência de raios-X de um padrão de argila em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga (condições: 10 keV, 100 μ A, filtro de *kaptan*).

4.2.2 Análise da variabilidade

Para avaliar a influência da variabilidade dos resultados obtidos, foram analisadas por FRX seis padrões de argilas diferentes (A a F) durante três dias, respeitando as mesmas condições. Os valores analisados traduzem a intensidade dos picos máximos característicos de cada elemento no espectro de fluorescência de raios-X (ppm). Para avaliar o efeito do factor dia nos resultados relativos a cada um dos padrões, foi usada a ferramenta ANOVA de factor único.

Na tabela 4.5 encontram-se resumidas as condições utilizadas nesta fase do trabalho, na análise das amostras por FRX, na figura 4.11 estão representados os respectivos espectros. A selecção destas condições deve-se ao aumento da intensidade dos picos dos elementos em estudo.

Tabela 4.5 - Condições necessárias para a análise dos padrões por FRX.

Condição	keV	μA	Tempo (s)	Meio	Filtro
Leves	4	1000	120	Hélio	Nenhum
Pesados	10	100	120	Hélio	Kapton

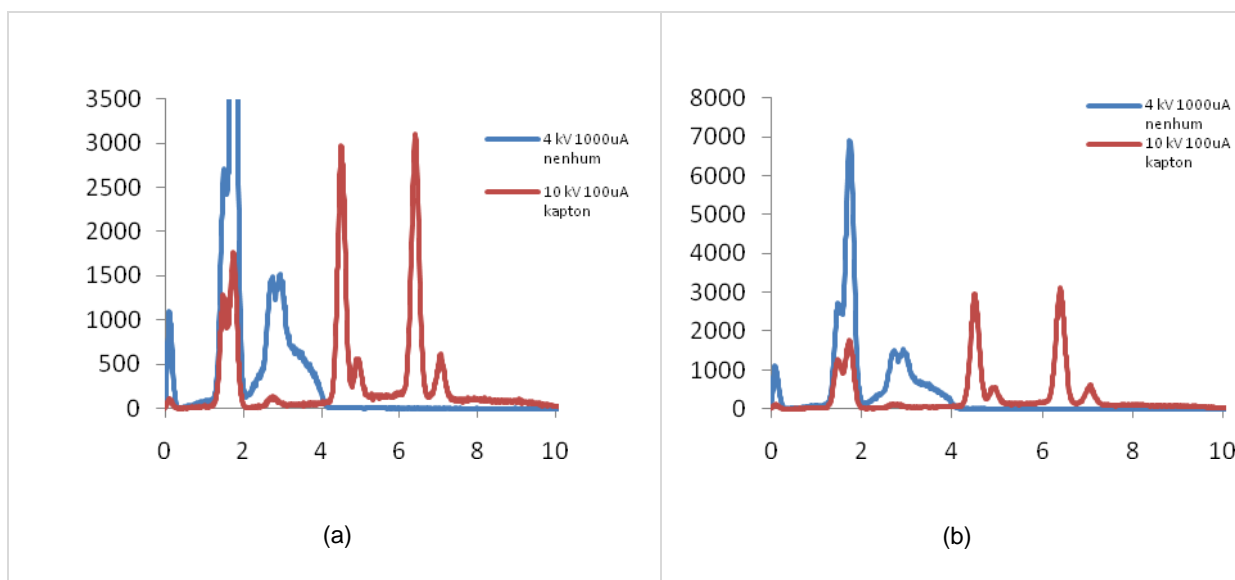


Figura 4.11 - Espectros dos padrões de argilas obtidas nas condições descritas na tabela 4.5.

A tabela 4.6 resume os resultados obtidos para cada padrão. Os valores apresentados nesta tabela traduzem a probabilidade de aceitação de H_0 ($p[H_0]$), que pressupõe não haver diferença entre dias (homogeneidade da variância).

Tabela 4.6 - Valores de prova obtidos por aplicação da ANOVA de factor único sobre os dados correspondentes à intensidade dos picos de cada elemento presente nos seis padrões considerados, para os três dias.

P[H0]	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Padrão A	0.51	0.54	0.41	0.20
Padrão B	0.35	0.68	0.51	0.24
Padrão C	0.91	0.99	0.33	0.44
Padrão D	0.62	0.75	0.03	0.80
Padrão E	0.85	0.79	0.31	0.11
Padrão F	0.77	0.58	0.01	0.02

Pela análise da tabela 4.6 e tendo em conta os valores de prova podemos concluir que apenas os padrões 4 e 6 carecem de calibração diária, no que diz respeito ao titânio (0.03 e 0.01, respectivamente) e ao ferro, apenas no caso do padrão 6 (0.02). Os restantes padrões não apresentam variabilidade entre dias, ou seja, existe homogeneidade da variância e, portanto, não carecem de calibração diária.

4.2.3 Efeito da Temperatura

Nesta etapa, foi efectuado um estudo para avaliar o efeito da temperatura na homogeneidade dos padrões (4 no total), dado que a cera de aglomeração (C₃₈H₇₆N₂O₂) adicionada aos padrões é influenciada por este factor, dado que apresenta um ponto de ebulição de 140 °C.

A seguir encontram-se sistematizados individualmente os resultados obtidos na quantificação dos elementos presentes em quatro padrões, preparados para a análise das argilas. Os valores apresentados traduzem a intensidade dos picos máximos característicos de cada elemento no espectro de fluorescência de raios-X (ppm).

A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos na quantificação do alumínio presente nos quatro padrões preparados e analisados por FRX tendo em conta as diferentes temperaturas (20, 50, 80, 100 e 140 °C).

Tabela 4.7 - Valores correspondentes à intensidade dos picos de fluorescência de raios-X para o alumínio presente nos padrões sujeitos a diferentes temperaturas.

T(°C)	Padrão A	Padrão B	Padrão C	Padrão D
20	1075.09	1063.51	1040.85	1043.89
	1089.10	1072.60	1031.77	1040.45
	1089.55	1070.94	1036.66	1036.03
50	1057.13	1038.00	1119.90	1074.46
	1029.13	1024.86	1105.14	1048.05
	1037.45	1049.96	1074.55	1069.66
80	1061.15	1041.47	1117.26	1087.06
	1071.09	1024.86	1128.82	1095.36
	1069.46	1049.96	1138.46	1099.93
100	1079.84	1048.45	1119.62	1091.85
	1059.75	1043.58	1116.01	1087.75
	1074.60	1044.54	1125.57	1088.11
140	1070.73	1012.14	1096.92	1054.75
	1076.30	1015.07	1088.13	1052.95
	1072.38	1013.59	1088.87	1043.44

Para avaliar o efeito da variabilidade entre padrões e o efeito da temperatura na homogeneidade dos padrões foi aplicada a ferramenta ANOVA de factor duplo com repetição sobre os dados obtidos através da análise dos quatro padrões nas condições descritas anteriormente.

Analisando os resultados referentes ao alumínio podemos concluir, que ao nível de confiança de 95 % não existem diferenças entre os padrões (A, B, C, D), portanto existe homogeneidade de variância. Existe 89 % de probabilidade de aceitação de H₀, logo as amostras são estatisticamente iguais. Relativamente ao factor temperatura conclui-se também, que este factor influi nos resultados, ou seja, a temperatura afecta a homogeneidade dos padrões.

Recorrendo à mesma ferramenta estatística foram seleccionadas as duas temperaturas óptimas para atingir a melhor homogeneidade dos padrões: 80 °C e 100 °C. A estas temperaturas não existe diferença entre padrões.

Por último, podemos concluir que não existe interacção entre os factores padrão e temperatura (34 % de probabilidade de aceitar H₀). Deste modo, aquecendo previamente os padrões de alumínio à temperatura de 80 e 100 °C há um aumento significativo da reprodutibilidade dos resultados.

Relativamente ao silício, a tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos na quantificação do silício presente nos quatro padrões preparados e analisados por FRX, tendo em conta as diferentes temperaturas (20, 50, 80, 100 e 140 °C).

Tabela 4.8 - Valores correspondentes à intensidade dos picos de fluorescência de raios-X para o silício presente nos padrões sujeitos a diferentes temperaturas.

T(°C)	Padrão A	Padrão B	Padrão C	Padrão D
20	1410.29	1448.79	1472.61	1466.05
	1398.20	1435.59	1467.99	1449.77
	1389.35	1427.11	1466.93	1467.92
50	1481.82	1603.36	1456.42	1478.60
	1477.63	1579.04	1448.03	1473.84
	1455.11	1558.21	1445.86	1473.07
80	1486.36	1607.12	1447.53	1493.49
	1479.84	1598.74	1454.70	1510.70
	1494.24	1621.44	1458.21	1510.11
100	1476.02	1621.57	1482.45	1497.92
	1468.60	1615.06	1488.51	1502.43
	1478.06	1622.63	1489.69	1501.96
140	1479.66	1587.82	1441.94	1505.40
	1472.42	1602.67	1447.42	1498.62
	1471.23	1587.52	1443,41	1492.20

Os resultados obtidos por aplicação da ferramenta ANOVA de factor duplo com repetição (não apresentados) permitem concluir, que existem diferenças significativas entre as amostras (A, B, C, D), e portanto, não existe homogeneidade de variância. Tal como no caso anterior, foram seleccionadas as duas temperaturas óptimas de homogeneização das amostras: 80 °C e 100 °C. Curiosamente, as temperaturas seleccionadas são as mesmas que no caso anterior. Este resultado, pode dever-se ao facto de ambos os elementos, alumínio e silício, serem os mais leves (menor número atómico) do conjunto de elementos considerado e, portanto, apresentam comportamentos semelhantes. Neste caso, não existem diferenças entre as amostras tratadas a 80 ° e 100 °C. Por último, podemos concluir que existe interacção entre os factores amostra e temperatura.

Quanto ao titânio, a tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos na quantificação deste elemento presente nos quatro padrões analisados por FRX, tendo em conta as mesmas temperaturas.

Tabela 4.9 - Valores correspondentes à intensidade dos picos de fluorescência de raios-X para o titânio presente nos padrões sujeitos a diferentes temperaturas.

T(°C)	Padrão A	Padrão B	Padrão C	Padrão D
20	1386.84	1385.25	1393.90	1380.57
	1413.18	1391.66	1405.28	1366.78
	1415.53	1391.20	1397.87	1375.20
50	1387.34	1399.29	1418.29	1400.22
	1357.34	1399.54	1424.51	1408.71
	1395.63	1391.25	1397.18	1406.35
80	1390.26	1387.54	1426.92	1404.89
	1394.55	1372.07	1418.67	1400.14
	1395.60	1391.11	1433.26	1413.83
100	1403.99	1392.26	1423.03	1393.21
	1397.38	1393.29	1420.67	1396.94
	1400.86	1376.84	1400.49	1402.29
140	1381.92	1380.88	1399.14	1383.37
	1391.57	1383.44	1415.89	1381.46
	1391.04	1374.97	1400.40	1379.21

Analisando os resultados referentes ao titânio, podemos concluir que não existem diferenças entre as diferentes amostras (A, B, C, D), ou seja, há homogeneidade de variância. Existe 66 % de probabilidade de aceitação de H₀, logo podemos concluir que ao nível de confiança de 95 % o factor amostra não influi nos resultados, ou seja, as amostras são estatisticamente iguais.

Recorrendo à mesma ferramenta estatística foram seleccionadas as três temperaturas óptimas de homogeneização das amostras: 50 °C, 80 °C e 100 °C. A estas temperaturas não existe diferença entre amostras. Nestas temperaturas não existem diferenças significativas entre amostras.

Podemos também concluir, que não existe interacção entre os factores amostra e temperatura (7 % de probabilidade de aceitar H₀). Deste modo, aquecendo previamente as amostras de titânio à temperatura de 50 °, 80 ° e 100 °C há um aumento significativo da reprodutibilidade dos resultados.

Relativamente ao ferro, a tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos na quantificação deste elemento (o mais pesado dos quatro) presente nos quatro padrões analisados por FRX, tendo em conta as diferentes temperaturas.

Tabela 4.10 - Valores correspondentes à intensidade dos picos de fluorescência de raios-X para o ferro presente nos padrões sujeitos a diferentes temperaturas.

	Padrão A	Padrão B	Padrão C	Padrão D
20	1654.94	1647.50	1651.93	1673.90
	1671.55	1661.52	1663.05	1671.18
	1667.34	1652.75	1641.93	1682.64
50	1627.87	1630.65	1659.87	1661.09
	1603.86	1634.24	1667.31	1650.81
	1629.90	1637.88	1644.39	1664.31
80	1627.49	1632.02	1640.21	1658.36
	1626.61	1620.02	1637.09	1660.66
	1636.70	1623.63	1636.90	1657.31
100	1643.30	1636.12	1645.25	1664.66
	1646.82	1633.45	1643.13	1682.21
	1637.32	1615.84	1650.30	1672.15
140	1622.58	1632.21	1637.03	1637.53
	1628.33	1628.16	1642.61	1645.65
	1622.15	1616.01	1640.51	1644.15

De acordo com os resultados obtidos, para a mesma abordagem ANOVA, referentes ao ferro, existe aproximadamente 2 % de probabilidade de aceitação de H_0 , logo podemos concluir que ao nível de confiança de 95 %, o factor padrão influi nos resultados, ou seja, os padrões são estatisticamente diferentes. Não existe, portanto, homogeneidade de variância. Tal como nos casos anteriores, a temperatura afecta significativamente o estado de homogeneização dos padrões. As três temperaturas óptimas que asseguram a boa homogeneização dos padrões são as mesmas que no caso anterior, relativo ao titânio. Existe, também interacção entre os factores padrão e temperatura.

4.3 Otimização de condições analíticas

Nesta etapa procurámos otimizar, por tentativas sucessivas, as condições experimentais que permitem obter os melhores resultados (picos) na análise qualitativa das argilas. Os valores correspondentes às condições testadas encontram-se descritos na tabela 4.11. Os valores correspondentes à composição das argilas analisadas a partir desta etapa encontram-se descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.11 - Tabela representativa das condições experimentais testadas para a análise de argilas.

Condição	keV	μA	Tempo (s)	Meio	Filtro
2	7	1000	120	Hélio	Al_thin (alumínio fino)
4	5	500	120	Hélio	Nenhum
6	18	500	120	Hélio	Molibdénio

Na figura 4.12 encontram-se representados em simultâneo os espectros de ED-FRX correspondentes a um conjunto de padrões de argila, sujeitas às condições descritas anteriormente. Observando esta figura podemos afirmar, com base na intensidade dos picos, que a condição “Cond4” é a mais adequada para a aquisição do sinal espectral da maioria dos elementos, com excepção do ferro, que é mais facilmente detectado através da condição “Cond6”. Assim, tendo em conta todas as condições testadas, podemos concluir que as condições a preservar para estudos subsequentes são as condições descritas na tabela 4.11.

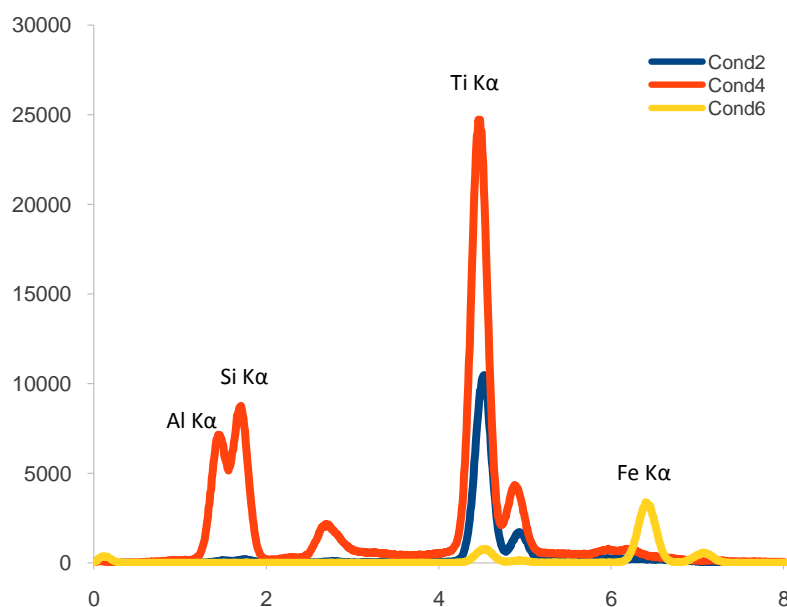


Figura 4.12 - Espectros das melhores condições estabelecidas: Condição 2 (7 keV; 1000 μA ; Al_thin; He), Condição 4 (7 keV; 500 μA ; nenhum; He) e Condição 6 (18 keV; 500 μA ; Mo; He).

4.4 Calibração e quantificação

Numa primeira fase deste trabalho lidou-se com padrões de argilas. A argila é um material proveniente da decomposição, ao longo do tempo, de rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre.

Um feldespato tem como componentes maioritários os alumino-silicatos de sódio, potássio e cálcio ((Na, K) Al Si₂O₃, Ca Al₂ SiO₃) sendo menos frequentes os alumino-silicatos de bário (Ba Al Si₂O₃). Contudo, o interesse seria essencialmente quantificar os elementos ¹³Al, ¹⁴Si, ²²Ti e ¹⁶Fe.

Como foi referido anteriormente, foram testadas diferentes condições de trabalho para a quantificação dos elementos ¹³Al, ¹⁴Si, ²²Ti e ¹⁶Fe. De entre as condições testadas escolheram-se as condições designadas por “Cond2” (7 keV; 1000 uA; Al_{thin}; He), representada na figura 4.13, “Cond4” (7 keV; 500 uA; nenhum; He), representada na figura 4.14 e “Cond6” (18 keV; 500 uA; Mo; He), na figura 4.15.

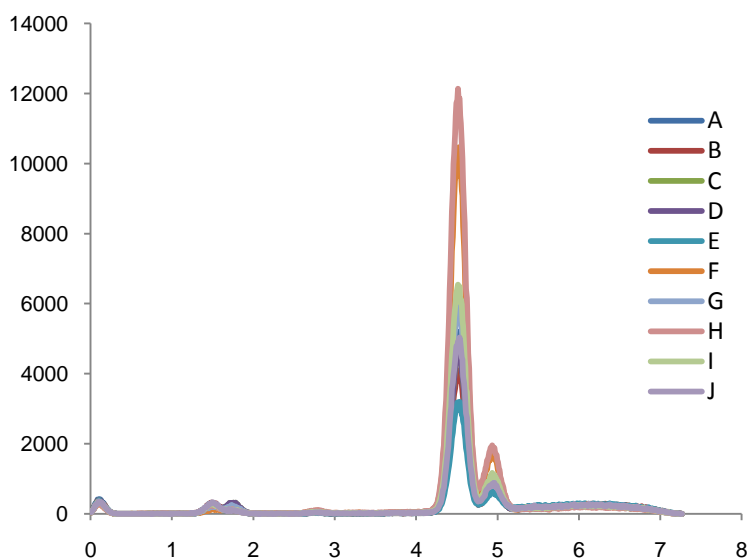


Figura 4.13 - Espectros dos padrões preparados (A a J) nas condições designadas de “Cond2” (7 keV; 1000 uA; Al_{thin}; He).

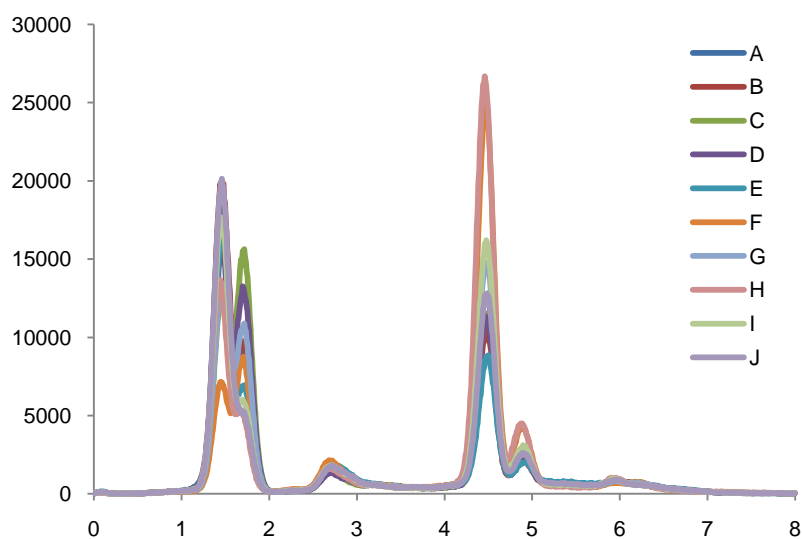


Figura 4.14 - Espectros dos padrões preparados (A a J) nas condições designadas de “Cond4” (7 keV; 500 uA; nenhum; He).

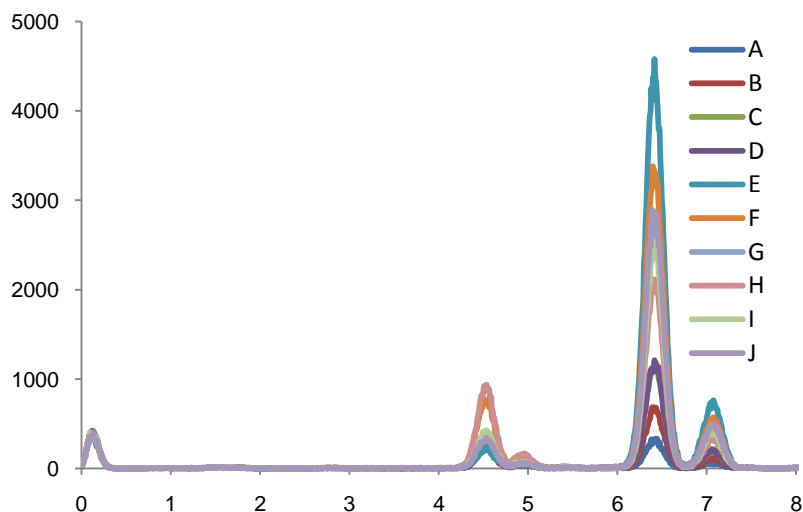


Figura 4.15 - Espectros dos padrões preparados (A a J) nas condições designadas de “Cond6” (18 keV; 500 uA; Mo; He).

Das figuras anteriores é possível identificar os principais sinais da mistura: o sinal próximo de 1.5 keV refere-se certamente ao $_{13}\text{Al}$ ($K\alpha$ 1.486 keV; $K\beta$ 1.557 keV). Nesta proximidade surge um sinal a 1.75 keV que se reporta ao $_{14}\text{Si}$ ($K\alpha$ 1.739 keV; $K\beta$ 1.836 keV). Os sinais de energias próximas de 4.5 e 4.9 keV reportam-se ao teor de $_{22}\text{Ti}$ ($K\alpha$ 4.508 keV; $K\beta$ 4.931 keV). Apenas na última figura (condição “Cond6”) é possível identificar dois sinais nas regiões de 6.4 e 7.1 keV que estão relacionados com o $_{16}\text{Fe}$ ($K\alpha$ 6.398 keV; $K\beta$ 7.057 keV).

Em alguns espectros surgem ainda dois sinais na região 2.6 a 2.9 keV que eventualmente poderão estar relacionados com a presença de cloreto ($_{17}\text{Cl}$ ($K\alpha$ 2.621 keV; $K\beta$ 2.815 keV)) na mistura.

Embora ainda ao nível qualitativo, as figuras anteriores permitem-nos retirar algumas primeiras conclusões analíticas.

A quantificação do alumínio e do silício parece ser melhor no caso da condição “Cond4”. No entanto, devido à proximidade relativa destes dois sinais, alumínio (1.5 keV) e silício (1.75 keV), estes

não se encontram resolvidos, pelo que estamos convencidos que estas quantificações vão estar sujeitas à interferência mútua, resultando em erros de quantificação.

A quantificação do titânio através desta técnica parece ser melhor no caso da “Cond4” já que a intensidade desses sinais (4.5 e 4.9 keV) são maiores nestas condições. Contudo, maiores intensidades de sinal podem ser responsáveis pela perda de linearidade, podendo ser necessário recorrer a condições mais moderadas como no caso da “Cond2”.

Quanto à quantificação do ferro (sinais a 6.4 e 7.1 keV), apenas é possível observar os sinais com nitidez no caso da “Cond6”.

Outra observação resulta do facto de que na “Cond6”, devido à intensidade dos sinais serem mais fracos em intensidade, o ruído faz-se notar mais, o que deve ser prejudicial para a quantificação.

Através da leitura directa do valor do sinal a uma determinada energia, pode ser traçada a respectiva curva de calibração de cada elemento em determinadas condições experimentais.

A título de exemplo, vejamos como se comportam as respectivas curvas de calibração destes elementos nas condições escolhidas, representadas nas figuras 4.16 a 4.18.

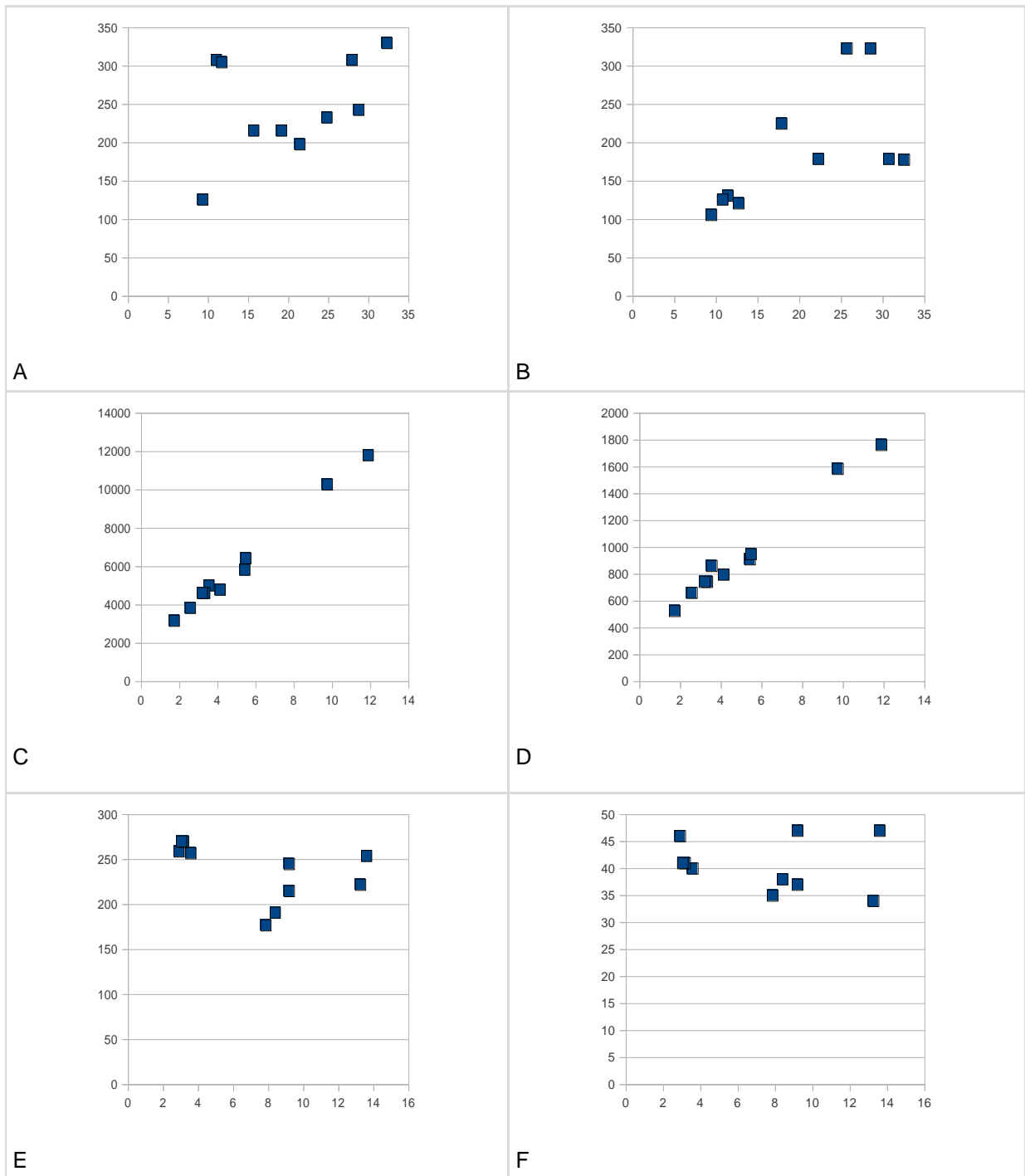


Figura 4.16 - Calibração nas condições "Cond2" (7 keV; 1000 uA; Al_thin; He): determinação de A) Al (1.5 keV), B) Si (1.75 keV), Ti C) a 4.5 keV e D) a 4.9 keV e Fe E) a 6.4 keV e F) a 7.1 keV.

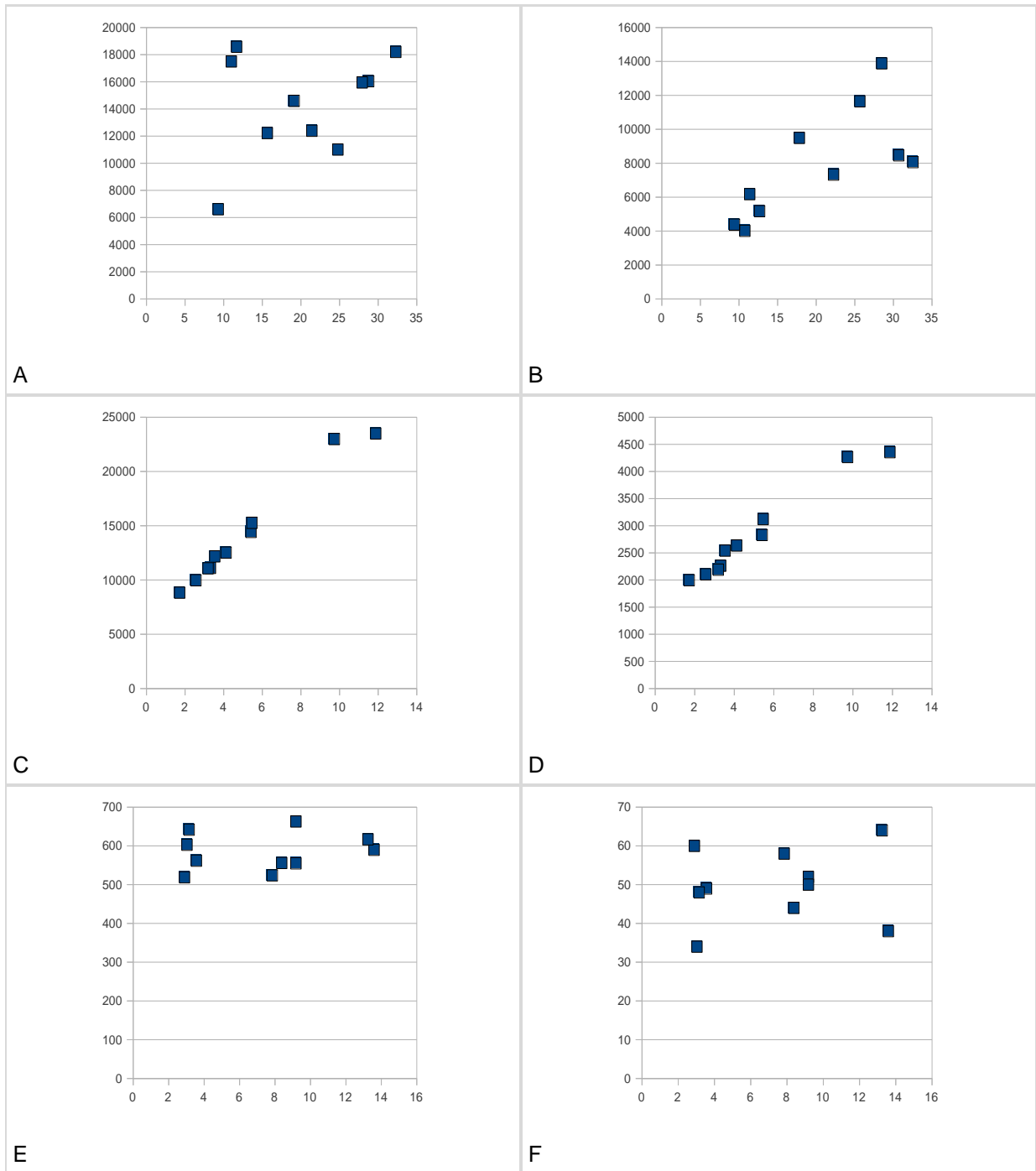


Figura 4.17 - Calibração nas condições "Cond4" (7 keV; 500 uA; nenhum; He): determinação de A) Al (1.5 keV), B) Si (1.75 keV), Ti C) a 4.5 keV e D) a 4.9 keV e Fe E) a 6.4 keV e F) a 7.1 keV.

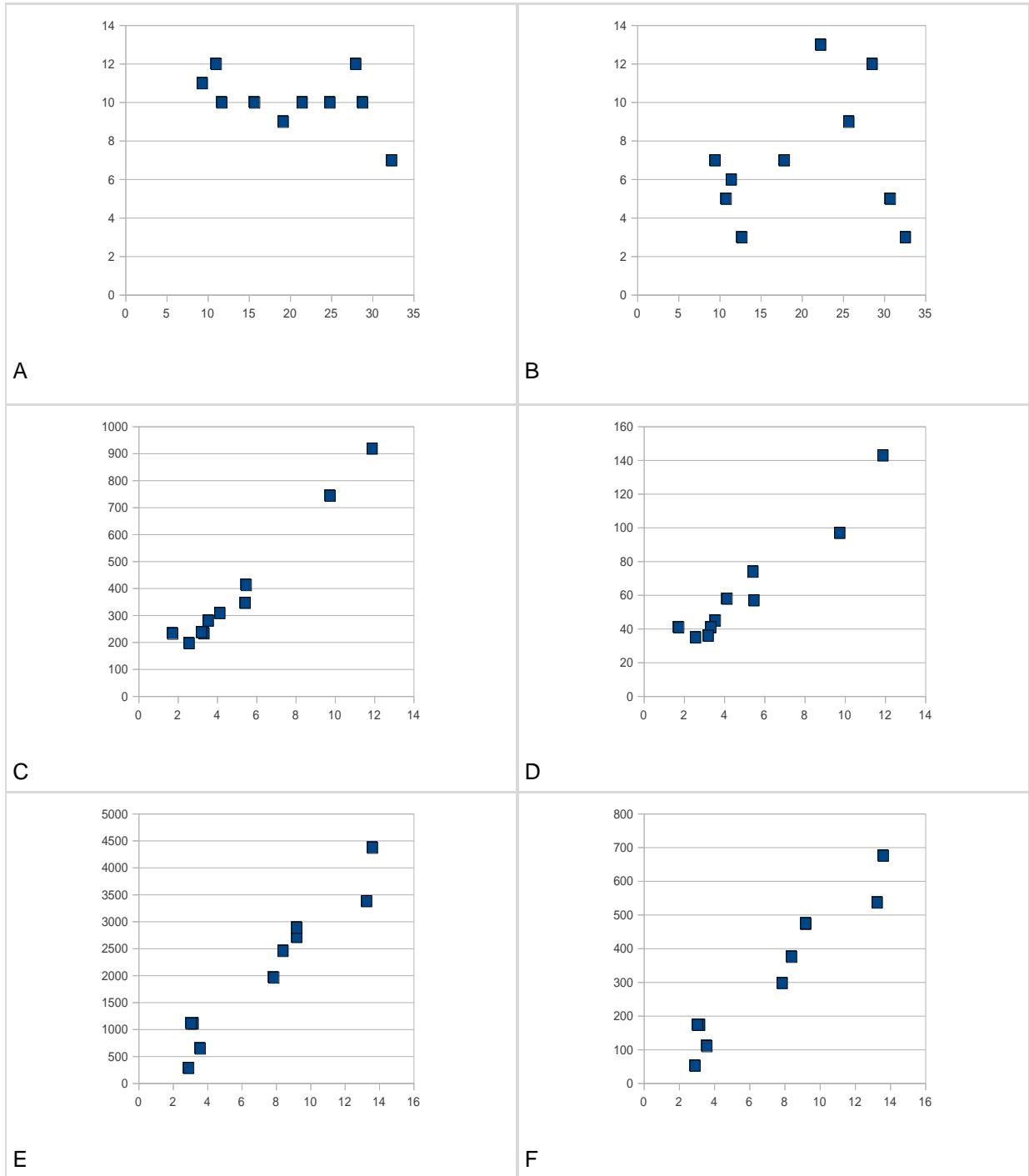


Figura 4.18 - Calibração nas condições “Cond6” (18 keV; 500 uA; Mo; He): determinação de A) Al (1.5 keV), B) Si (1.75 keV), Ti C) a 4.5 keV e D) a 4.9 keV e Fe E) a 6.4 keV e F) a 7.1 keV.

Como já referido anteriormente, a quantificação do alumínio e do silício é melhor em “Cond4” - as intensidades dos sinais são maiores indicando uma maior sensibilidade. Contudo, existe uma grande dispersão de sinal devido à eventual sobreposição espectral destes sinais.

De seguida vamos apresentar os resultados detalhados referentes à quantificação do alumínio e silício.

Nas tabelas 4.12 e 4.13 encontram-se sistematizados os resultados referentes à calibração destes elementos, assumindo como modelo um polinômio de primeiro grau.

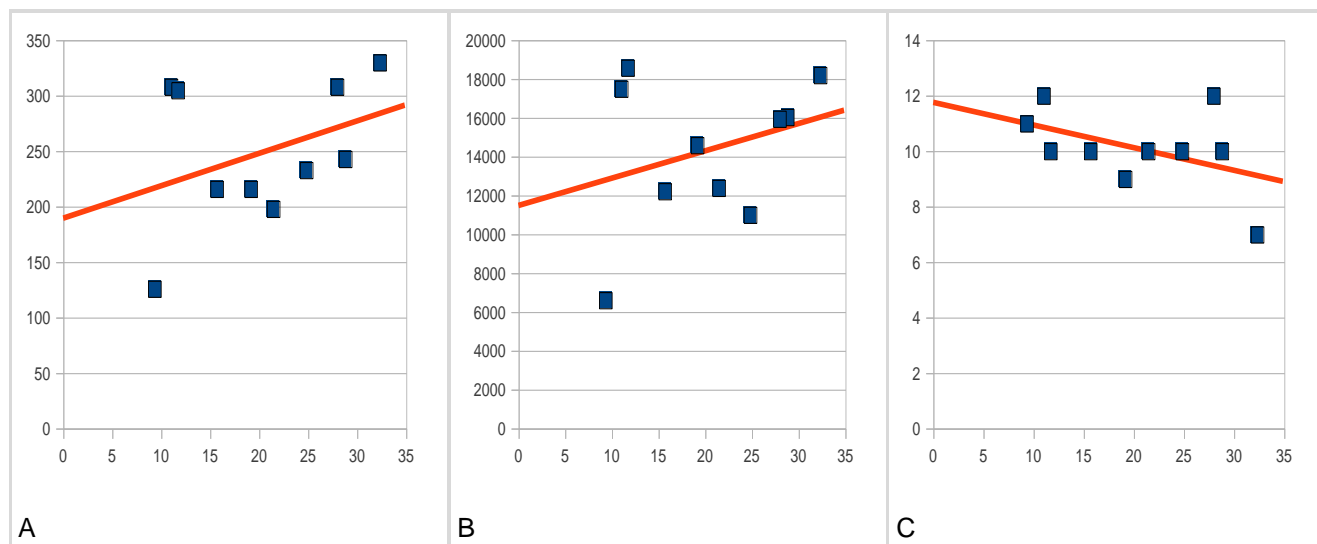


Figura 4.19 - Calibração do alumínio (1.5 keV) referente às condições A) “Cond2”, B) “Cond4” e C) “Cond6”.

A tabela 4.12 refere-se ao caso da quantificação do alumínio (1.5 keV).

Tabela 4.12 - Calibração referente ao alumínio (1.5 keV) nas condições 2, 4 e 6.

Cond.	Cond2				Cond4				Cond6			
	N	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]		
10	0.3729	13.9		0.262	0.3052	9.3		0.365	-0.4603	21.2		0.158
	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]
b0	189.3	55.6	29.4	0.009	11472.0	3356.6	29.3	0.009	11.7	1.2	10.3	0.000
b1	2.9	2.6	88.0	0.288	140.7	155.2	110.3	0.391	-0.1	0.1	68.2	0.181

A tabela 4.13 refere-se ao caso da quantificação do silício (1.75 keV).

Tabela 4.13 - Calibração referente ao silício (1.75 keV) nas condições 2, 4 e 6.

Cond.	Cond2				Cond4				Cond6			
	N	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]	Corr	CoD%	p[r ≠ 0]		
10	0.6335	40.1		0.040	0.7219	52.1		0.014	0.1900	3.6		0.577
	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]	Valor	s(b)	%RSE	p[b = 0]
b0	75.31	53.26	70.72	0.195	2657.3	1913.4	72.0	0.202	5.5	2.9	53.1	0.096
b1	5.64	2.44	43.19	0.049	258.3	87.5	33.9	0.018	0.1	0.1	182.7	0.599

Verificou-se que no caso de os sinais do analito surgirem numa região sem sobreposição com outros sinais a quantificação directa pode ser realizada sem problemas através da via directa.

Quando surgem interferências pode-se recorrer à desconvolução espectral, através do ajuste de funções, ou através da calibração multivariada.

4.4.1 Desconvolução de sinais

Este processo analítico procura resolver a sobreposição de sinais com base no ajuste do sinal com funções adequadas.

A primeira fase deste estudo, consiste em encontrar funções capazes de descrever o sinal analítico. Posteriormente, procura-se relacionar cada sinal com os teores de cada analito.

O padrão F foi utilizado como exemplo no estudo do tipo de funções a utilizar, já que a sua composição elementar é equilibrada (Al 9.293 %, Si 22.245 %, Ti 9.731 % e Fe 13.248 %). Este padrão foi eleito como elemento representativo da mistura de elementos e considerando apenas três excertos espectrais, situados entre 0.5 – 2.4 keV (sinais do Al e Si), 3.6 – 5.4 keV (sinais referentes ao Ti) e 5.7 – 8.0 (sinais referentes ao Fe).

A cada segmento foi ajustado os respectivos sinais com funções do tipo Lorentziana, correspondente à equação 4.1 e Gaussiana, correspondente à equação.4.2.

$$\text{-----} \quad (4.1)$$

$$\text{-----} \quad (4.2)$$

Dado que cada segmento espectral considerado apresenta dois sinais analíticos em forma de pico, o modelo designado de Lorentziano consiste num somatório de três contribuições – uma linha de base recta do tipo polinomial de primeiro grau ($P_{01}(x; b_0, b_1)$) e dois sinais do tipo Lorentziano ($L_1(A_1, X_{c1}, w_1)$ e $L_2(A_2, X_{c2}, w_2)$), segundo as equações

$$(4.3)$$

$$\text{-----} \quad (4.4)$$

O modelo designado de Gaussiano consiste, de modo idêntico, no somatório de três contribuições – uma linha de base do tipo polinomial de primeiro grau ($P_{01}(x; b_0, b_1)$) e dois sinais do tipo Gaussiano ($G_1(A_1, X_{c1}, w_1)$ e $G_2(A_2, X_{c2}, w_2)$), segundo as equações

$$(4.5)$$

Na figura 4.20 encontra-se o estudo comparativo do ajuste do sinal com funções do tipo Lorentziano, equação.4.1 e Gaussiano, equação 4.2.

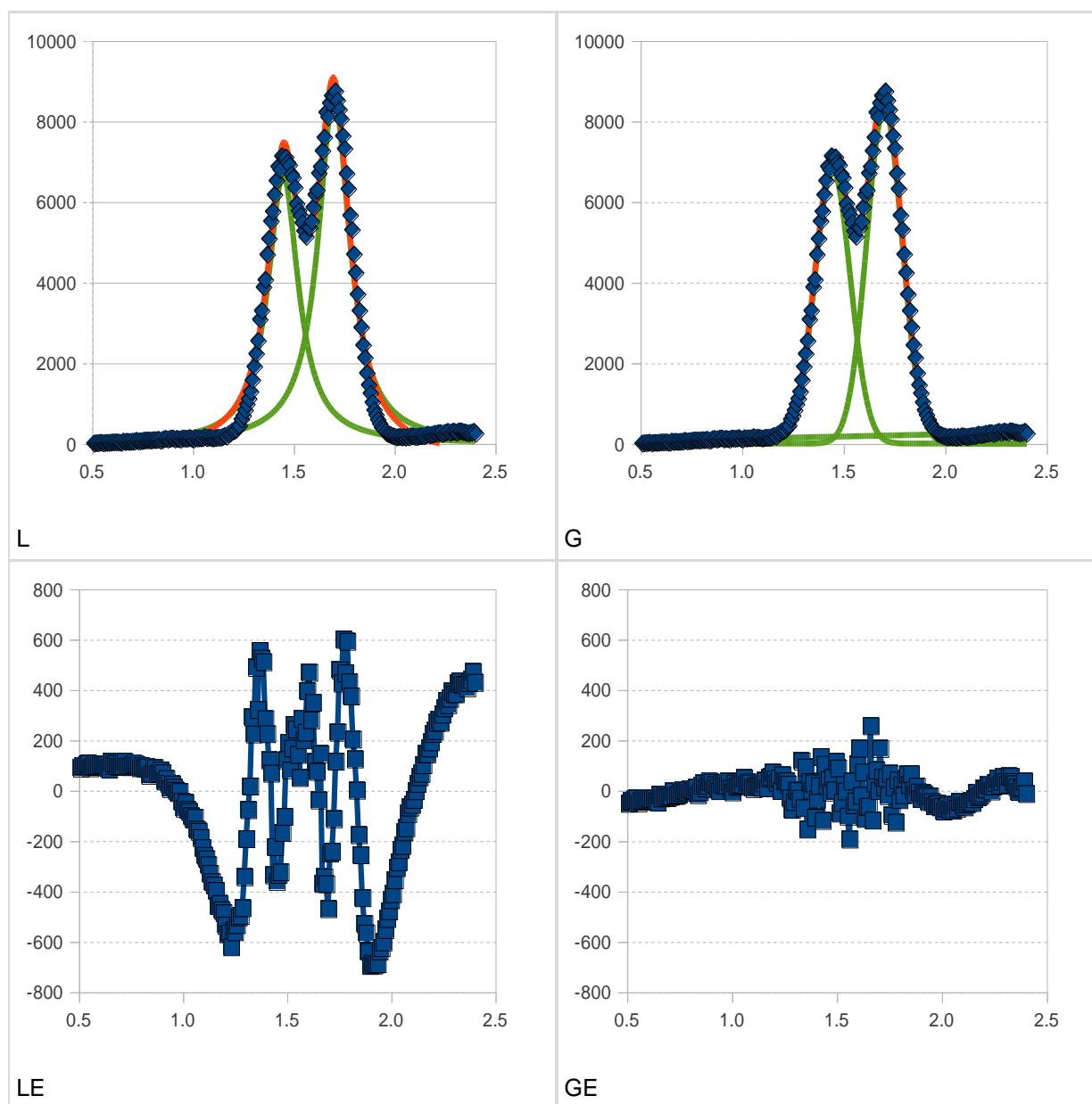


Figura 4.20 - Adequabilidade do ajuste do sinal "Cond4" na região espectral 0.5 – 2.4 keV com funções Lorentzianas (L) e Gaussianas (G); erro do modelo Lorentziano (LE) e Gaussiano (GE). Demonstração das contribuições da linha de base (P_{01}) e cada sinal individual a verde.

Da figura 4.20 resulta que o modelo Lorentziano, equações.4.3 e 4.4, tem alguma dificuldade em ajustar este tipo de sinal, já que o modelo se ajusta mal aos valores reais na base do sinal (figura 4.20 L), comparativamente ao modelo Gaussiano, equações 4.5 e 4.6.

Os respectivos gráficos residuais (figura 4.20, LE e GE) revelam, no caso do modelo

Lorentziano maiores desvios sistemáticos, pouco comuns em relação ao que seria de esperar se o modelo se ajustasse bem aos valores experimentais¹⁹.

O desvio padrão do ajuste com o modelo Lorentziano ($\sigma_{fit} = 320.88$) é cerca de seis vezes superior ao desvio padrão estimado para o caso do modelo Gaussiano ($\sigma_{fit} = 55.74$) o que é também uma confirmação de que o segundo modelo é preferível para descrever este tipo de sinal.

Na figura 4.21 encontra-se o diagnóstico do ajuste do sinal correspondente ao titânio na região 3.6 – 5.4 keV, para as condições “Cond4” obtidas com o padrão F.

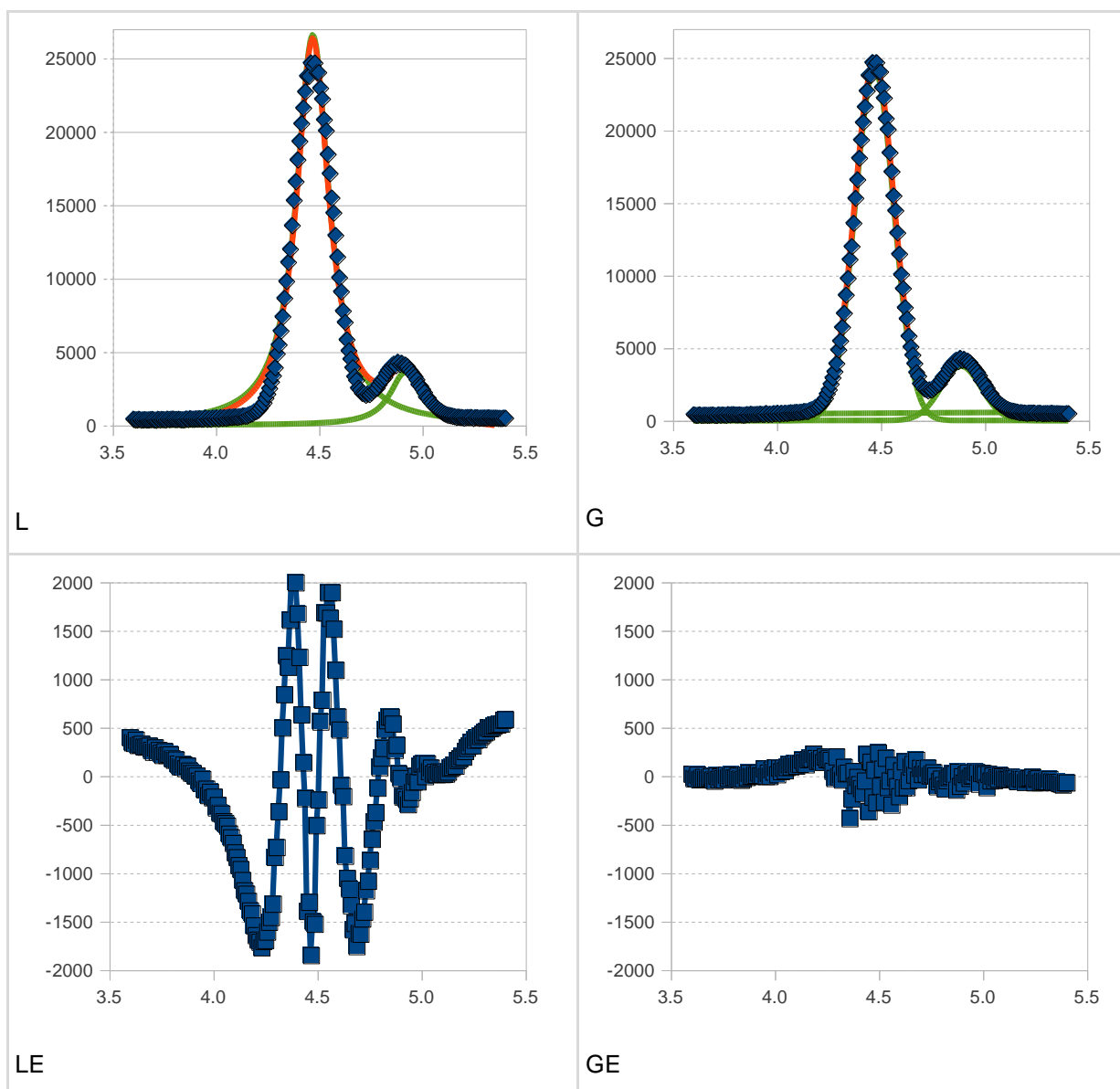


Figura 4.21 - Adequabilidade do ajuste do sinal “Cond4” na região espectral 3.6 – 5.4 keV com funções Lorentzianas (L) e Gaussianas (G); erro do modelo Lorentziano (LE) e Gaussiano (GE). Evidenciação das contribuições da linha de base (P_{01}) e cada sinal individual a verde.

¹⁹No caso de o modelo estar correcto seria de esperar que os resíduos do modelo se equiparassem a uma distribuição normal aleatória, traduzindo desse modo exclusivamente o erro experimental do sinal.

Da figura 4.21 verifica-se de novo, que o modelo Lorentziano, equações. 4.3 e 4.4, tem alguma dificuldade em ajustar este tipo de sinal, já que este se ajusta mal aos valores experimentais tanto na base como no topo do sinal (figura 4.21 L), comparativamente ao modelo Gaussiano, equações 4.5 e 4.6.

Os respectivos gráficos residuais (figura 4.21, LE e GE) revelam, uma vez mais, que no caso do modelo Lorentziano existem maiores desvios sistemáticos, comparativamente ao modelo Gaussiano.

O desvio padrão do ajuste no caso do modelo Lorentziano ($\sigma_{fit} = 142.98$) é cerca de oito vezes superior ao desvio padrão estimado para o caso do modelo Gaussiano ($\sigma_{fit} = 18.84$) o que é também uma confirmação de que o segundo modelo é preferível para descrever este tipo de sinal.

O estudo da adequabilidade dos modelos ao caso do sinal do ferro na condição “Cond6” encontra-se representado na figura 4.22.

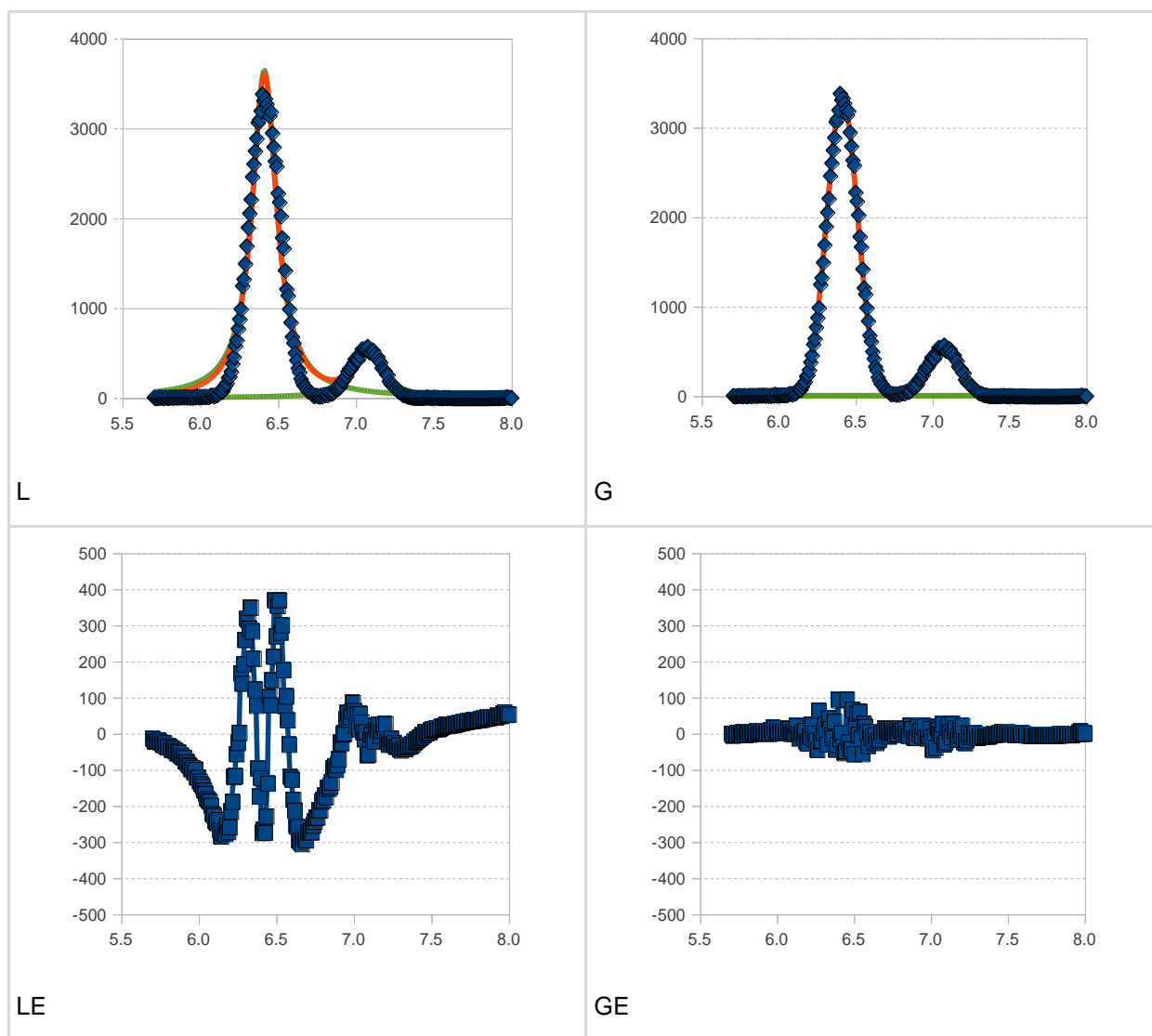


Figura 4.22 - Adequabilidade do ajuste do sinal “Cond6” na região espectral 5.7 – 8.0 keV com funções Lorentzianas (L) e Gaussianas (G); erro do modelo Lorentziano (LE) e Gaussiano (GE). Evidenciação das contribuições da linha de base (P_{01}) e cada sinal individual a verde.

Da figura 4.22 verifica-se de novo que o modelo Lorentziano continua com dificuldade em ajustar este tipo de sinal, já que este se ajusta mal aos valores experimentais tanto na base como no topo do sinal (figura 4.22 L), comparativamente ao modelo Gaussiano (figura 4.14 G).

Os respectivos gráficos residuais (figura 4.22 LE e GE) revelam, uma vez mais, que no caso do modelo Lorentziano existem maiores desvios sistemáticos, comparativamente ao modelo Gaussiano.

O desvio padrão do ajuste obtido com o modelo Lorentziano ($\sigma_{\text{fit}} = 847.39$) é cerca de oito vezes superior ao desvio padrão estimado para o caso do modelo Gaussiano ($\sigma_{\text{fit}} = 103.51$) confirmando assim, que o segundo modelo é mais adequado para descrever este tipo de sinal.

O estudo realizado com este tipo de sinal, para estes analitos e nestas condições revela que o sinal pode ser descrito através de um número adequado de funções Gaussianas associadas a uma linha de base adequada. Este estudo do sinal analítico é algo trabalhoso em termos numéricos, mas vejamos agora o que se conclui, em termos de benefício, para a análise das amostras.

Na tabela 4.14 encontram-se resumidos os valores obtidos para cada padrão.

Tabela 4.14 - Resultados analíticos obtidos através da desconvolução espectral por regiões com o modelo Gaussiano.

Padrão	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Região: 0.5 – 2.4 keV					Sinais referentes ao Al e Si					
b0	148.62	124.83	85.69	87.21	89.64	9.28	64.78	54.77	97.23	108.56
b1	27.107	34.320	66.531	52.121	48.150	109.444	65.986	77.527	44.697	36.256
xC1	1.455	1.458	1.457	1.457	1.465	1.447	1.456	1.436	1.454	1.458
A1	18749.3	19622.2	12362.6	15195.4	16777.1	6817.9	12915.8	13231.2	17391.1	19635.5
w1	0.0877	0.0864	0.0876	0.0863	0.0863	0.0870	0.0868	0.0869	0.0865	0.0864
xC2	1.712	1.713	1.713	1.712	1.721	1.702	1.712	1.690	1.709	1.713
A2	8833.0	9183.4	15100.3	12641.7	6446.5	8360.3	10401.6	4865.9	5512.9	4730.2
w2	0.0844	0.0857	0.0864	0.0872	0.0861	0.0869	0.0864	0.0866	0.0863	0.0860
Região: 3.6 – 5.4 keV					Sinais referentes ao Ti					
b0	-12.10	-114.26	-118.12	-56.42	-323.88	328.49	-16.58	446.64	-43.30	-167.62
b1	111.262	138.026	135.434	122.468	207.443	43.317	121.281	8.401	128.468	163.636
xC1	4.477	4.481	4.480	4.480	4.488	4.470	4.478	4.458	4.476	4.481
A1	12259.2	9829.4	11043.2	10794.1	8170.2	24109.3	14274.6	25953.3	15457.2	12249.7
w1	0.0933	0.0934	0.0937	0.0934	0.0942	0.0939	0.0935	0.0943	0.0938	0.0936
xC2	4.895	4.899	4.899	4.898	4.906	4.886	4.896	4.875	4.893	4.898
A2	1904.3	1545.7	1711.2	1701.6	1332.5	3725.8	2240.4	3981.2	2442.6	1950.9
w2	0.0977	0.0980	0.0975	0.0976	0.0995	0.0975	0.0985	0.0989	0.0978	0.0970
Região: 5.7 – 8.0 keV					Sinais referentes ao Fe					
b	-1.19	-1.64	4.27	-0.55	44.54	49.00	22.52	11.21	20.12	32.93
b1	0.562	0.691	0.083	0.952	-4.923	-6.624	-2.176	-0.781	-1.889	-3.694
xC1	6.416	6.416	6.416	6.414	6.413	6.414	6.414	6.415	6.415	6.415
A1	314.0	660.1	1159.9	1162.4	4399.6	3324.6	2722.0	2060.9	2478.1	2873.9
w1	0.0987	0.0999	0.0988	0.0979	0.0991	0.1000	0.0995	0.0997	0.0996	0.0993
xC2	7.066	7.073	7.069	7.067	7.066	7.068	7.066	7.068	7.065	7.068
A2	52.9	111.0	189.6	191.2	719.6	543.7	452.6	326.5	409.0	477.4
w2	0.0995	0.1001	0.1009	0.0977	0.1026	0.1039	0.1024	0.1028	0.1015	0.1025

Este tipo de análise permite obter estimativas rigorosas para alguns parâmetros relevantes em termos espectrais, tais como, as posições dos sinais (XC) e respectivas larguras (w). Estes valores encontram-se sistematizados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Estimativas paramétricas da posição e largura dos sinais obtida com o modelo Gaussiano (N = 10).

Elemento	XC	s(Xc)	RSE(Xc)%	CI _{0.05}	w	s(w)	RSE(w)%	CI _{0.05}
Al	1.4542	0.0079	0.2	0.0056	0.08678	0.00052	0.2	0.0004
Si	1.7096	0.0082	0.2	0.0059	0.08621	0.00076	0.3	0.0005
Ti	4.4769	0.0079	0.1	0.0057	0.09371	0.00034	0.1	0.0002
Ti	4.8945	0.0084	0.1	0.0060	0.09800	0.00075	0.2	0.0005
Fe	6.4148	0.0010	0.0	0.0007	0.09926	0.00067	0.2	0.0005
Fe	7.0675	0.0022	0.0	0.0016	0.10138	0.00186	0.6	0.0013

Da tabela anterior verifica-se que as estimativas obtidas são fiáveis sendo a respectiva incerteza padrão (RSE %) inferior a 1 % tanto para a posição dos sinais (Xc) como para a respectiva largura (w).

Desta análise resulta ainda uma outra conclusão: independentemente das condições analíticas escolhidas, há uma relação directa entre a largura dos sinais e a sua posição no espectro conforme pode ser visto da figura 4.23.

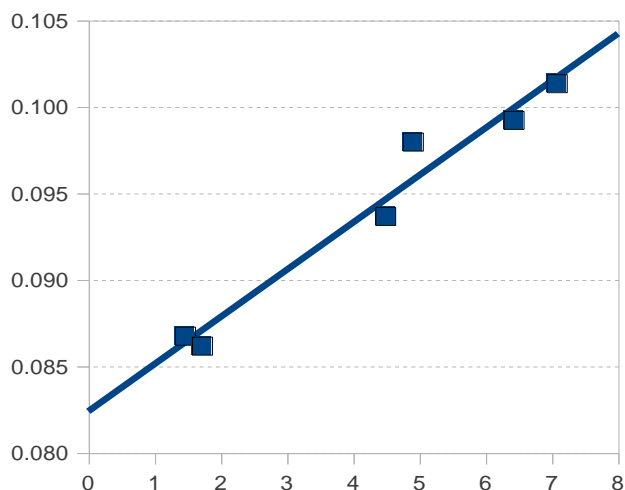


Figura 4.23 - Relação entre a largura do sinal (ordenadas) e a posição do respectivo sinal no espectro (abcissas) para os sinais estudados na região espectral entre 1.5 e 7.1.

A relação encontrada pode ser traduzida através da equação 4.7 ($r(6) = 0.9826$),

$$(4.7)$$

Com base na estimativa dos parâmetros proporcionais à intensidade máxima do respectivo sinal (A) podem ser agora traçadas novas curvas de calibração, representadas na figura 4.24.

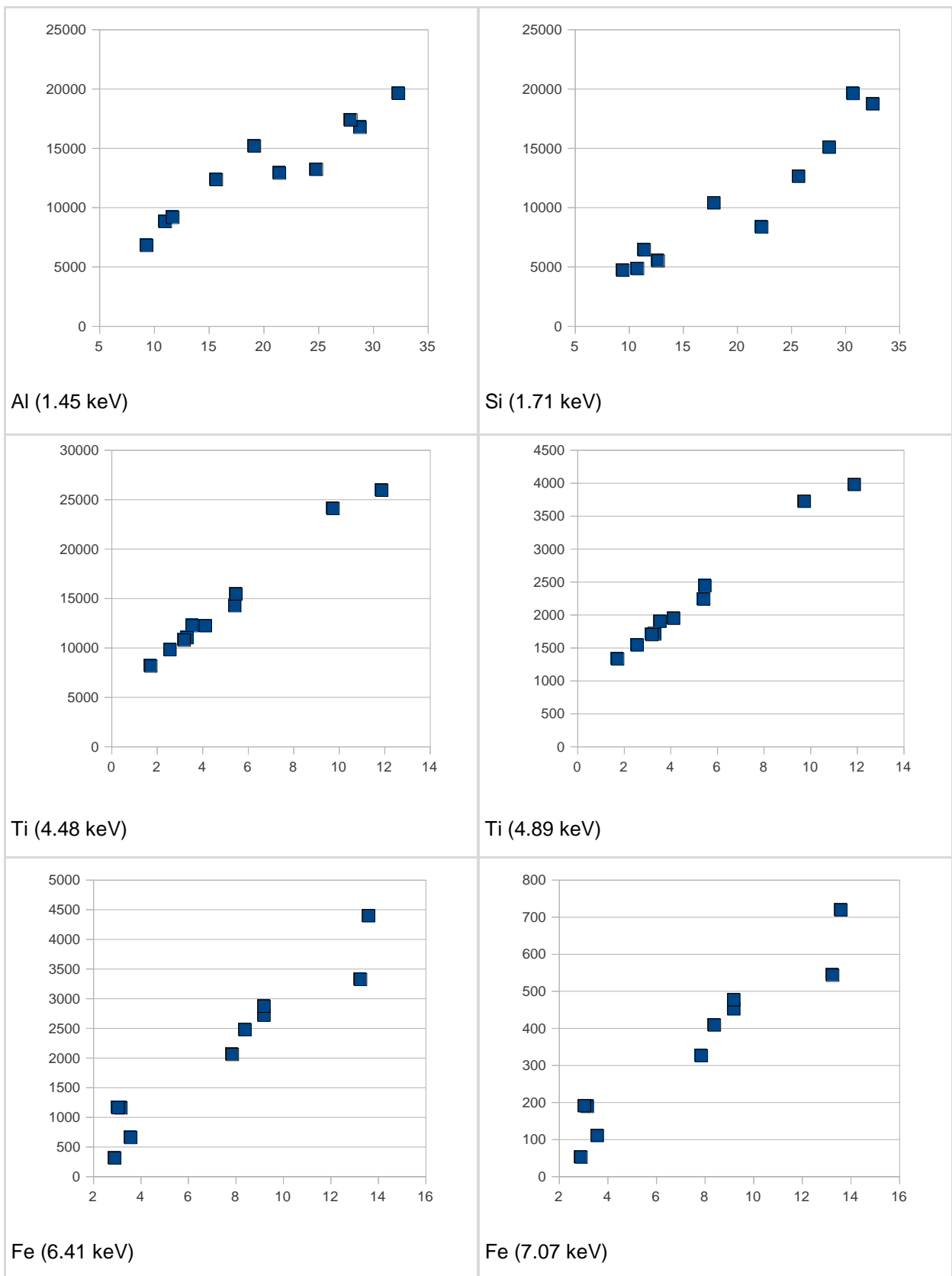


Figura 4.24 - Curvas de calibração obtidas através da modelação dos sinais com modelos Gaussianos.

Como seria de esperar, da figura 4.24 verifica-se que a melhoria em termos de linearidade foi apenas notória para os casos em que o sinal sofre interferência mútua – sinais referentes ao alumínio e ao silício – não se evidenciando qualquer outra diferença significativa.

A dispersão obtida através destas curvas de calibração parecem ser independentes da

sensibilidade considerada levando-nos a assumir que esta se deve essencialmente a fenômenos de heterogeneidade da amostra em análise – a preparação dos padrões através de uma mistura no estado sólido pode ser o maior responsável por este efeito.

Desta análise resulta que, a desconvolução espectral pode ser uma solução analítica mais conveniente quando existem indícios de interferência espectral, embora seja algo penosa em termos experimentais e computacionais, já que requer a aquisição de espectros e a sua modelação com vista à obtenção de valores fiáveis.

4.4.2 Calibração multivariada

Quando a quantificação envolve simultaneamente diversos analitos havendo a possibilidade destes sofrerem interferência múltipla uns dos outros, é necessário realizar uma calibração multivariada (CM) assumindo que a) as contribuições dos analitos para o sinal são aditivas e b) pode ocorrer efeito conjugado de analitos.

Neste caso, o modelo a desenvolver trata-se basicamente de um polinómio em que as variáveis independentes são cada um dos analitos em diagnóstico. Basicamente, o modelo a utilizar deve conter um termo constante (b_0) para traduzir o sinal não específico, termos de primeiro grau (b_1 , b_2 , ..., b_j) para os coeficientes de sensibilidade de cada analito j e termos quadráticos (b_{ij}) para dar conta da contribuição mútua entre as espécies i e j . No caso de haver dois analitos apenas o modelo completo seria uma equação do tipo

(4.8)

No caso de estarmos perante o diagnóstico de um sistema desconhecido em termos de interferências mútuas dos analitos e ainda sobre as contribuições da matriz para o sinal, este tipo de abordagem levanta um problema principal quanto à sua modelação – é necessário definir previamente critérios para avaliar a fiabilidade do modelo.

A função de mérito que avalia a qualidade do ajuste de cada modelo (desvio padrão do ajuste) é um indicador algo útil para avaliar a proximidade do modelo aos valores experimentais. Contudo, este indicador não deve ser exclusivamente utilizado para avaliar e decidir na escolha do melhor modelo já que este depende do número de parâmetros do modelo. Regra geral, os modelos com maior número de parâmetros são os que melhor se ajustam aos valores experimentais.

O teste de Mandel é um processo mais fiável para distinguir o melhor modelo dentro dos testados e irá ser aqui utilizado para esse fim.

No nosso caso em concreto, tratando-se de espectros de fluorescência, temos ainda uma outra indicação de qual será o melhor modelo, dado que os sinais desconvoluídos (parâmetros do modelo) devem ter essencialmente uma componente positiva e que faça lembrar algo como o comportamento de cada analito per si.

A título de exemplo, vejamos a aplicação da CM ao caso da quantificação dos 10 padrões nas condições “Cond4”, na região espectral 0.5-2.4 e 3.6-5.4 keV onde o ferro não apresenta sinal de

fluorescência.

A título de exemplo foram considerados os seguintes parâmetros de calibração: b_0 para linha de base, b_1 para o Al, b_2 para o Si, b_3 para o Ti, b_4 para o Fe e B_{12} para a interferência Al-S.

Os resultados referentes à qualidade do ajuste destes modelos no segmento 0.5 – 5.4 keV (Cond4) encontram-se sistematizados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Desempenho dos modelos testados no ajuste do sinal conjunto referente à “Cond4”.

Modelo	Equação	Parâmetros	Graus de liberdade	σ_{fit}
M01	$y = b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti$	3	404	323.97
M02	$y = b_0 + b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti$	4	403	247.78
M03	$y = b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti + b_{12} \cdot Al \cdot Si$	4	403	266.17
M04	$y = b_0 + b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti + b_{12} \cdot Al \cdot Si$	5	402	227.09
M05	$y = b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti + b_4 \cdot Fe$	4	403	247.78
M06	$y = b_0 + b_1 \cdot Al + b_2 \cdot Si + b_3 \cdot Ti + b_4 \cdot Fe$	5	402	231.40

É de referir que os dois últimos modelos testados (M05 e M06) são casos especiais, utilizados apenas como exemplo de demonstrativo de modelos pouco fiáveis já que, na região espectral considerada o elemento ferro não apresenta sinais característicos. Estes casos foram aqui incluídos para reforçar o impacto da parametrização excessiva do modelo sobre os resultados analíticos.

Como seria de esperar, da tabela 4.16 verifica-se que, regra geral, quanto maior é o número de parâmetros do modelo assim tanto melhor é a qualidade do ajuste (menor desvio padrão do ajuste, σ_{fit}) indicando que este não deve ser o melhor critério para decisão sobre a escolha do melhor modelo de calibração.

O modelo testado que melhor ajusta os valores experimentais (sinais espectrais) é o modelo M04 que considera as contribuições de cada elemento activo nessa região espectral (Al, Si e Ti), tendo ainda em linha de conta a interferência Al-Si (parâmetro b_{12}) e uma certa intensidade de fundo (b_0).

Na comparação dos modelos M01 e M02 através do teste de Mandel obteve-se um valor de prova de 0.51 que é inferior ao respectivo valor crítico esperado ($F_{0.01(1;403)}^u = 6.70$, $p[H_0] = 0.478$) o que corresponde a dizer que o parâmetro da linha de base (b_0) é dispensável – através do valor de prova ($p[H_0]$) verifica-se que a exclusão do termo b_0 do modelo é suportada por uma elevada probabilidade de ocorrência de 47.8 %.

De igual modo, comparou-se os modelos M03 e M04 em que a novidade consiste no aparecimento do termo de interferência mútua Al-Si (b_{12}) - o teste de Mandel conduziu ao valor de teste 0.31, inferior ao valor crítico respectivo ($F_{0.01(1;402)}^u = 6.70$, $p[H_0] = 0.578$) revelando uma vez mais, que a linha de base (b_0) pode ser descartada – a probabilidade para a remoção deste parâmetro é muito elevada, cerca de 57.8 %.

Comparando os modelos M05 e M06, em que a novidade sobre os modelos M01 e M02 é a introdução do termo referente à resposta ao ferro, respectivamente, chega-se ao valor de teste de

0.13 que é também inferior ao valor crítico respectivo ($F_{0.01(1;402)}^u = 6.70$, $p[H_0] = 0.721$) indicando uma vez mais que a linha de base (termo b_0) é supérflua.

Importa agora comparar os modelos M02, M04 e M06 para verificar qual o que oferece melhor capacidade de descrição dos espectros.

Comparando o desempenho dos modelos M02 e M04 através do teste de Mandel obteve-se o valor 0.17 que é inferior ao respectivo valor crítico ($F_{0.01(1;402)}^u = 6.70$, $p[H_0] = 0.684$) indicando que o termo da interacção (b_{12}) não faz falta ao modelo para descrever os espectros.

Para verificar se o termo referente ao sinal do ferro deve ou não ser considerado no modelo fez-se a comparação entre os modelos M02 e M06. O valor teste obtido (0.13) é também inferior ao valor crítico respectivo ($F_{0.01(1;402)}^u = 6.70$, $p[H_0] = 0.721$) indicando que este termo não deve ser incluído no modelo que descreve os espectros. Este resultado já era de algum modo previsível já que o ferro não apresenta contribuição nesta região espectral.

Em resumo, dos modelos testados, o teste de Mandel é determinante em afirmar que o modelo a utilizar na região espectral considerada (0.5-2.4 e 3.6-5.4 keV) apenas deve incluir três contribuições – b_1 para o alumínio, b_2 para o silício e b_3 para o titânio.

O método de calibração multivariada utilizado permite ainda prever o sinal (espectro) de cada analito participante no modelo. Assim sendo, análise da verosimilhança do espectro para cada elemento é também uma boa indicação acerca da plausibilidade do modelo utilizado.

Idealmente, após a remoção da eventual interferência espectral, cada elemento deve apresentar um sinal com máximos coerentes com os valores teóricos – b_1 deve ter um máximo próximo de 1.5 keV já que se refere ao ^{13}Al ($K\alpha$ 1.486 keV; $K\beta$ 1.557 keV), b_2 um máximo próximo de 1.75 keV porque refere-se ao ^{14}Si ($K\alpha$ 1.739 keV; $K\beta$ 1.836 keV), b_3 com dois sinais de energias próximas de 4.5 e 4.9 keV referentes ao ^{22}Ti ($K\alpha$ 4.508 keV; $K\beta$ 4.931 keV).

Na figura 4.25 encontram-se os espectros previstos (b_1 , b_2 e b_3) para cada elemento obtido através de cada modelo testado (M01 a M06).

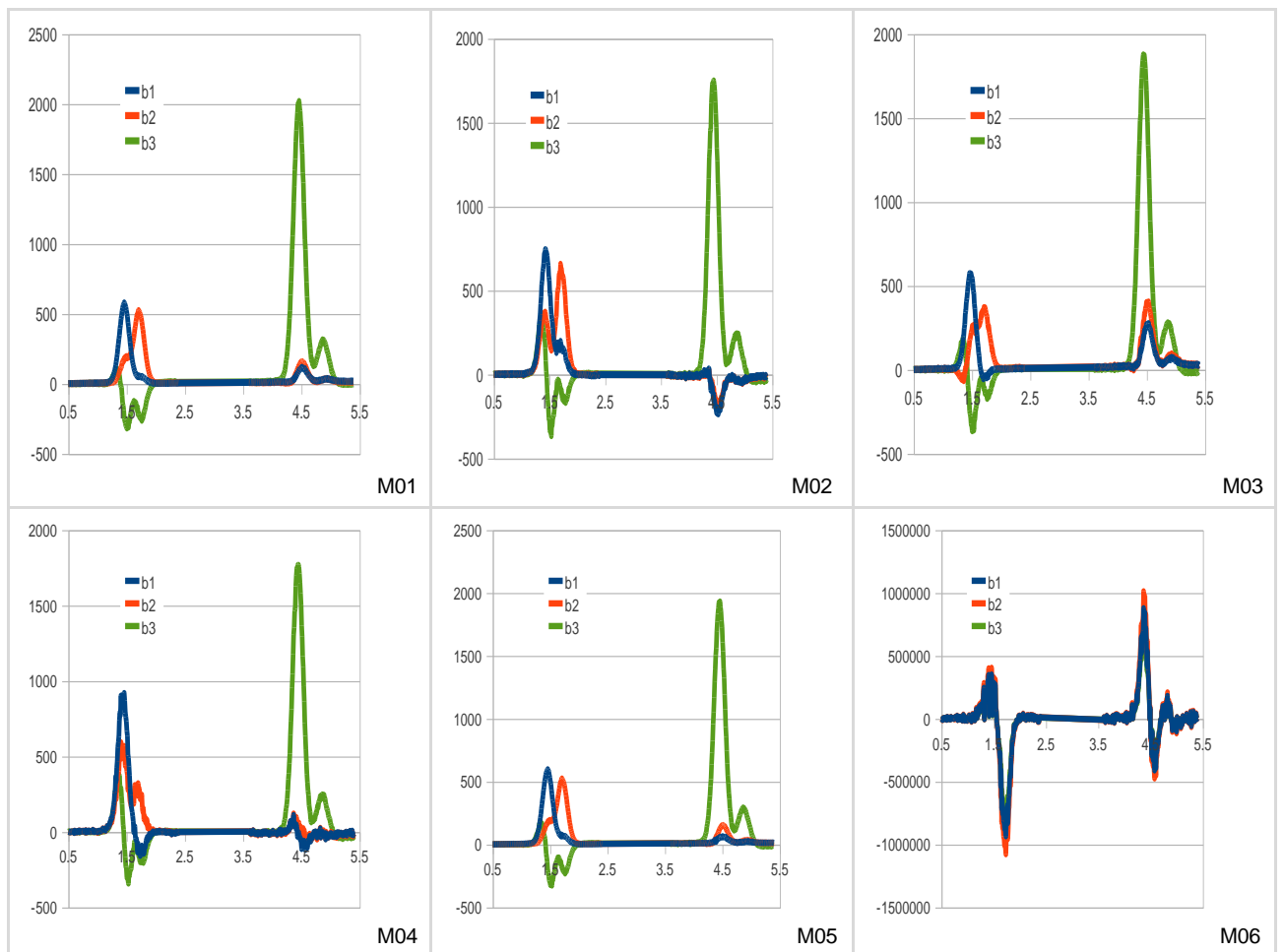


Figura 4.25 - Espectros previstos para cada elemento: alumínio (b1), silício (b2) e titânio (b3).

O modelo M06 conduz a espectros previstos pouco plausíveis – deve ser descartada a sua consideração futura.

De um modo geral, a introdução do termo não específico (b0), nos modelos M02 e M04, introduz maior distorções no sinal espectável para cada um dos elementos de acordo com as propriedades fluorescentes de cada elemento, quando comparando com os resultados obtidos pelos correspondentes modelos M01 e M03 – daqui também se infere que este termo é supérfluo e perturbador da modelação.

Comparando os modelos M01 e M03, a introdução do termo de interferência (b12) não melhora a resolução dos espectros individuais previstos para o alumínio (b1) e para o silício (b2) tendo ainda como efeito secundário um agravamento da interferência com o sinal do titânio – daqui se pode também concluir que este termo não aparenta ter grande fundamento físico-químico para a modelação deste sistema.

Incluir um termo supérfluo, referente ao ferro (b4), também não apresenta vantagem em termos de descrição do sinal na região 0.5 – 5.4 keV já que não altera significativamente os espectros

previstos para os componentes alumínio (b1), silício (b2) e titânio (b3) não sendo necessária a sua inclusão no modelo correcto.

Na comparação do desempenho dos diferentes modelos testados vejamos ainda, a título de exemplo, o que acontece em termos de capacidade de quantificação através da validação interna – os padrões utilizados na calibração foram utilizados para avaliar a exactidão da quantificação.

Os resultados estão sistematizados na tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Validação interna dos modelos testados: erro relativo (%) obtido na previsão dos analitos (predictores).

Padrões	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Modelo M01: $y = b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti$									
Al	5.1	3.0	-1.4	-5.7	-8.4	-6.2	-4.6	2.0	12.2	3.7
Si	2.8	12.0	-3.6	-8.3	10.9	-17.6	7.1	-0.9	-7.4	10.4
Ti	6.0	-3.2	-3.5	-3.1	9.3	4.3	-7.8	-4.1	2.2	0.6
	Modelo M02: $y = b0 + b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti$									
1	3.2	2.5	-5.7	-1.8	-5.3	1.3	-0.7	-3.4	4.9	5.0
Al	7.7	5.1	-3.2	-7.9	-7.5	-9.2	-5.3	7.7	15.3	7.7
Si	-14.2	-8.2	9.2	4.9	8.7	15.8	9.6	-7.6	-5.2	-6.7
Ti	14.9	7.6	-11.3	-7.7	11.3	-0.5	-13.4	1.5	5.2	0.4
	Modelo M03: $y = b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti + b12 \cdot Al \cdot Si$									
Al	93.8	119.1	-28.6	3.0	-17.7	-282.7	-54.6	101.5	-8.7	-12.5
Si	-28.0	-32.9	11.6	-3.2	28.1	95.0	59.3	-191.9	15.3	41.0
Ti	0.6	-5.4	4.5	1.8	24.5	0.7	-7.8	1.1	1.2	-8.1
Al.Si	3.4	14.4	8.9	-4.6	0.6	-47.2	-10.7	40.8	-17.2	-2.1
	Modelo M04: $y = b0 + b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti + b12 \cdot Al \cdot Si$									
1	-0.5	0.2	-1.7	0.6	-3.8	1.5	1.3	-3.2	3.2	2.3
Al	-6.6	40.2	-11.6	0.7	16.4	-38.4	-8.0	21.9	-7.6	-15.5
Si	-0.5	-8.5	4.0	-1.8	-42.0	12.0	13.7	-42.7	13.3	49.5
Ti	1.8	-4.0	4.2	1.9	22.3	-0.2	-8.5	1.7	1.2	-8.1
Al.Si	-7.0	5.8	10.9	-4.9	10.7	-10.4	-1.9	15.9	-16.9	-3.1
	Modelo M05: $y = b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti + b4 \cdot Fe$									
Al	137.5	124.4	-130.5	-58.8	-3.7	-20.4	-48.2	8.2	21.8	23.8
Si	-41.6	-35.8	58.9	35.4	1.5	6.7	55.0	-18.1	-41.2	-63.9
Ti	14.5	7.4	-11.4	-7.9	12.2	-0.2	-13.2	1.3	5.2	0.4
Fe	67.0	72.4	-103.4	-53.5	-20.3	29.5	-23.5	-28.4	38.8	30.6
	Modelo M06: $y = b0 + b1 \cdot Al + b2 \cdot Si + b3 \cdot Ti + b4 \cdot Fe$									
1	2.6	3.0	-4.2	-1.1	-5.9	2.2	1.0	-4.9	5.6	4.7
Al	118.1	8.3	-69.7	-35.2	-21.5	7.9	-3.1	-20.4	36.1	17.8
Si	-36.7	-10.0	33.7	22.1	35.5	-2.3	14.0	31.7	-65.0	-48.5
Ti	13.8	2.1	-7.6	-6.0	8.4	0.2	-10.9	0.5	6.2	-0.2
Fe	62.1	76.4	-83.1	-43.5	-22.9	30.9	-16.4	-34.5	42.0	29.2

Como seria de esperar, não havendo sobreposição de sinais entre os restantes analitos e o titânio, a exactidão é, de um modo geral, melhor nesta estimativa, independentemente do tipo de modelo considerado.

Relativamente ao ferro, não apresentando este elemento sinais significativos na região 0.5 – 5.4 keV, a sua inexactidão é exagerada, quase sempre superior a 20 % (modelos M05 e M06).

Em termos de erro sistemático os modelos M01 e M02 conduzem a resultados equivalentes – menores desvios que os restantes modelos mas, ainda assim, assumindo erros da ordem dos 10 % - provavelmente algumas amostras estão próximas do limite de detecção para o método. Neste sentido, o termo (b0) deixa de ser relevante na descrição do sinal.

4.4.3 Quantificação dos elementos

Uma vez descritos os métodos de calibração façamos agora uma comparação, caso a caso para a quantificação de cada elemento nas melhores condições testadas.

Os métodos a testar serão quatro – valores obtidos directamente pelo equipamento (Q1), valores obtidos através da calibração directa com o sinal espectral (Q2), resultados obtidos com a desconvolução espectral (Q3) e resultados obtidos através da calibração multivariada (Q4).

Estes métodos foram comparados em termos de validação interna – quantificação dos teores dos analitos presentes nas amostras de calibração para avaliar a inexactidão do método.

4.4.3.1 Determinação do alumínio

As melhores condições analíticas encontradas referem-se a “Cond4”.

Na tabela 4.18 sistematizam-se os valores obtidos experimentalmente através dos quatro processos de quantificação (Q1 a Q4).

Tabela 4.18 - Avaliação da exactidão para a quantificação do alumínio (Cond4) através dos quatro métodos de quantificação.

Padrão	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teor (Al%)	10.985	11.670	15.645	19.120	28.769	9.293	21.415	24.785	27.931	32.282
Teores obtidos (%):										
Q1	9.713	12.704	15.750	17.132	18.103	7.110	18.019	19.041	17.192	28.297
Q2	12.845	10.550	18.352	22.219	32.504	4.536	16.546	13.291	31.850	47.856
Q3	11.567	12.148	15.974	19.828	31.387	8.810	20.602	25.429	31.255	33.606
Q4	11.545	12.020	15.426	18.030	26.352	8.717	20.430	25.280	31.339	33.476
Erro relativo (%):										
Q1	-11.6	8.9	0.7	-10.4	-37.1	-23.5	-15.9	-23.2	-38.4	-12.3
Q2	16.9	-9.6	17.3	16.2	13.0	-51.2	-22.7	-46.4	14.0	48.2
Q3	5.3	4.1	2.1	3.7	9.1	-5.2	-3.8	2.6	11.9	4.1
Q4	5.1	3.0	-1.4	-5.7	-8.4	-6.2	-4.6	2.0	12.2	3.7

No que diz respeito à quantificação do alumínio utilizando as condições “Cond4”, os valores obtidos pelo equipamento (Q1) são muito parecidos aos da leitura directa do espectro (Q2) em termos de inexactidão – o erro médio quadrático no primeiro caso ronda os 21.6 % e no segundo caso os 29.9 %.

O tratamento do sinal por via espectral explícita (modelação do sinal e calibração, Q3) e por via implícita (calibração multilinear directa, Q4) é também concordante entre si – 5.9 % e 6.1 % de erro quadrático médio – e apresentam melhores desempenhos analíticos em termos de exactidão.

Contudo, estes erros ainda estão acima dos 5 % o que inviabiliza uma adequada quantificação analítica.

4.4.3.2 Determinação do silício

Para este elemento as melhores condições testadas são ainda as referentes a “Cond4”.

Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Avaliação da exactidão para a quantificação do silício (Cond4) através dos quatro métodos de quantificação.

Padrão	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teor (Si%)	32.530	30.696	28.490	25.655	11.383	22.245	17.823	10.756	12.669	9.409
Teores obtidos (%):										
Q1	37.496	36.785	30.147	25.984	16.078	15.949	20.607	10.487	7.899	10.157
Q2	20.951	22.507	43.487	34.819	13.634	18.098	26.460	5.260	9.751	6.689
Q3	33.433	34.364	27.478	23.533	12.621	18.330	19.087	10.662	11.726	10.388
Q4	33.500	34.936	27.498	23.453	13.262	17.710	19.768	10.421	11.627	10.439
Erro relativo (%):										
Q1	15.3	19.8	5.8	1.3	41.2	-28.3	15.6	-2.5	-37.7	7.9
Q2	-35.6	-26.7	52.6	35.7	19.8	-18.6	48.5	-51.1	-23.0	-28.9
Q3	2.8	12.0	-3.6	-8.3	10.9	-17.6	7.1	-0.9	-7.4	10.4
Q4	3.0	13.8	-3.5	-8.6	16.5	-20.4	10.9	-3.1	-8.2	10.9

Em termos de desempenho analítico, o método Q3 (através da modelação do sinal com funções gaussianas) é o que conduz a uma melhor exactidão (erro quadrático médio de 9.3 %).

O segundo melhor processo de quantificação é o Q4 (calibração multilinear) – erro quadrático médio de 11.4 %.

Com erros de quantificação superiores encontram-se os métodos Q1 (valores fornecidos pelo equipamento) e Q2 (método directo) com erros de quantificação da ordem de 22.1 % e 36.2 %, respectivamente.

4.4.3.3 Determinação do titânio

Para este elemento as melhores condições testadas são ainda as referentes a “Cond4”.

Neste caso há dois sinais que poderiam ser utilizados para a quantificação mas optou-se apenas pelo sinal de maior intensidade (4.5 keV) já que este corresponderá a uma situação de maior sensibilidade analítica.

Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Avaliação da exactidão para a quantificação do titânio (Cond4) através dos quatro métodos de quantificação.

Padrão	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teor (Ti%)	3.536	2.560	3.313	3.188	1.718	9.731	5.411	11.873	5.463	4.121
Teores obtidos (%):										
Q1	3.060	1.981	3.306	3.146	1.807	10.587	4.944	11.513	5.281	3.833
Q2	3.802	2.391	3.121	3.096	1.657	10.732	5.246	11.057	5.783	4.029
Q3	3.910	2.578	3.244	3.107	1.669	10.405	5.015	11.416	5.663	3.905
Q4	3.748	2.478	3.197	3.089	1.877	10.149	4.989	11.386	5.585	4.146
Erro relativo (%):										
Q1	-13.5	-22.6	-0.2	-1.3	5.2	8.8	-8.6	-3.0	-3.3	-7.0
Q2	7.5	-6.6	-5.8	-2.9	-3.5	10.3	-3.0	-6.9	5.9	-2.2
Q3	10.6	0.7	-2.1	-2.5	-2.8	6.9	-7.3	-3.8	3.7	-5.2
Q4	6.0	-3.2	-3.5	-3.1	9.3	4.3	-7.8	-4.1	2.2	0.6

Como seria de esperar, sendo este sinal muito intenso, com uma boa dependência linear em relação ao teor do analito, e não havendo outros sinais concorrentes nas proximidades, o erro na quantificação vem bastante menor – todos inferiores a 10 % (9.7, 6.0, 5.4 e 5.1 % respectivamente) – sendo os métodos mais fiáveis o Q4 (calibração multivariada) e Q4 (desconvolução espectral).

4.4.3.4 Determinação do ferro

Para este elemento as melhores condições testadas são as referentes a “Cond6”. Neste caso há também dois sinais que poderiam ser utilizados para a quantificação mas optou-se apenas pelo sinal mais sensível o teor do ferro (6.4 kev).

Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Avaliação da exactidão para a quantificação do ferro (Cond6) através dos quatro métodos de quantificação.

Padrão	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teor (Fe%)	2.893	3.564	3.154	3.034	13.589	13.248	9.181	7.845	8.381	9.182
Teores obtidos (%):										
Q1	5.792	5.961	6.471	7.646	24.512	23.048	15.562	12.977	17.542	14.801
Q2	6.820	7.403	8.488	7.959	7.783	8.149	8.772	6.888	7.322	7.308
Q3	1.435	2.582	4.239	4.247	14.979	11.415	9.418	7.226	8.609	9.921
Q4	1.091	2.295	4.006	3.999	15.192	11.514	9.426	7.131	8.584	9.940
Erro relativo (%):										
Q1	100.2	67.2	105.2	152.0	80.4	74.0	69.5	65.4	109.3	61.2
Q2	135.8	107.7	169.1	162.3	-42.7	-38.5	-4.5	-12.2	-12.6	-20.4
Q3	-50.4	-27.5	34.4	40.0	10.2	-13.8	2.6	-7.9	2.7	8.0
Q4	-62.3	-35.6	27.0	31.8	11.8	-13.1	2.7	-9.1	2.4	8.3

No caso do ferro a quantificação assume um erro superior ao que seria de esperar – sendo um sinal bem individualizado e não tendo outros sinais concorrentes nas proximidades estaríamos à espera de melhores desempenhos analíticos.

Os métodos Q1 e Q2 apresentam um erro excessivo (92.4 e 94.4 %) quando comparados com os métodos Q3 e Q4 (25.5 e 27.1 %) mostrando de novo que a modelação do sinal é benéfica na melhoria das estimativas paramétricas.

Ainda assim, no caso da quantificação do ferro, os erros obtidos são demasiado elevados, uma vez que, estávamos à espera de algo parecido ao caso anterior referente à quantificação do titânio.

Pensou-se que o maior responsável por esta diferença está na sensibilidade do sinal – no caso do titânio a intensidade do sinal é muito maior que o do ferro.

Se atentarmos à composição dos padrões, o padrão D tem teores similares para estes dois elementos (3.188 % em titânio e 3.034 % em ferro). Já os seus valores máximos dos sinais mais sensíveis são 10794.1 e 1162.4 o que revela uma diferença relativa de cerca de nove vezes menor.

Em termos de gama analítica utilizada, em ambos os casos as concentrações variaram entre aproximadamente 2 % e 12 % com valores médios da ordem de 6 % não devendo esta ser outra das causas para esta diferença quantitativa.

No comportamento global há algumas conclusões a tirar quanto aos métodos de quantificação a utilizar.

Quanto à eficácia na quantificação, dos resultados obtidos ficou mais ou menos patente que os resultados obtidos pelo equipamento (Q1) são ligeiramente melhores que os da avaliação directa (Q2) mas piores que os resultantes da modelação do sinal (Q3 e Q4).

Por uma questão de simplicidade, o método de calibração multivariada (Q4) é mais simples de realizar do que a modelação de sinal através do ajuste de funções Gaussianas ao sinal instrumental (Q3).

4.5 Simulação

Dos resultados obtidos algumas questões ficaram por encontrar uma resposta peremptória.

Atendendo à dificuldade experimental para avaliar estas questões analíticas foi desenvolvido um estudo de simulação que envolve procedimentos de calibração e quantificação similares aos utilizados no trabalho.

Em primeiro lugar, importa referir quais os métodos analíticos que se pretendem utilizar no estudo.

Na impossibilidade de utilizar o equipamento neste estudo (método de quantificação Q1) e atendendo à dificuldade na utilização do método de modelação do sinal (Q3), irão ser utilizados os métodos Q2 e Q4 como avaliação do impacto das condições estudadas sobre a quantificação através da validação interna – estimativa do erro relativo da quantificação.

Quanto à quantificação, diversas questões estão para ser esclarecidas.

O primeiro conjunto de questões prende-se com o erro experimental.

Foi detectada uma certa anomalia do sinal em termos de ruído, sobretudo quando a sensibilidade dos sinais é baixa – este erro instrumental tem um certo impacto sobre a quantificação que convém averiguar.

Por outro lado, a dispersão anómala obtida nas curvas de calibração apesar de serem considerados os métodos de calibração mais rigorosos levam-nos a admitir que poderá existir alguma dificuldade experimental quanto à homogeneidade do analito na amostra – variabilidade excessiva introduzida por desvios no teor analito em cada amostra.

Depois existem questões relativas à sobreposição de sinais. A primeira questão prende-se com o facto de saber até que ponto a sobreposição dos sinais pode ou não ser resolvida por estas duas diferentes abordagens analíticas – avaliação directa do sinal (Q2) e a calibração multivariada (Q4) já que estas representam os processos de avaliação mais simples e representativos. Aqui diversos aspectos serão considerados tais como, a proximidade relativa dos sinais e sua variação relativa (em termos de sensibilidade).

Outro conjunto de questões relevantes prende-se quanto ao modo como devem ser preparados os padrões da curva de calibração – procuraremos aqui averiguar o efeito do número de padrões e o seu posicionamento relativo, ao longo da gama de calibração.

Os sinais espectrais simulados serão em tudo análogos aos obtidos através da modelação do sinal instrumental.

4.5.1 Efeito do ruído ao nível do sinal

Numa primeira situação foram considerados dois sinais instrumentais bem afastados ($X_{C1} = 1.00$ e $X_{C2} = 2.00$) em que os teores foram variados de acordo com os dados da tabela 4.22 utilizando iguais sensibilidades (1.000) e larguras ($w = 0.100$).

Tabela 4.22 - Valores utilizados para a simulação do teor dos analitos T1 e T2 padrões (S1 a S6) na curva de calibração.

Amostra simulada	S1	S2	S3	S4	S5	S6
T1 (%)	1	2	5	10	20	30
T2 (%)	1	2	5	10	20	30

O sinal simulado encontra-se representado na figura 4.26 na qual se apresentam diferentes níveis de ruído.



Figura 4.26 - Efeito do ruído adicionado aos espectros simulados com apenas dois componentes relevantes.

Na tabela 4.23 encontram-se os valores relativos ao efeito do nível de ruído introduzido nos valores do sinal espectral para o primeiro pico ($x = 1.00$) a diferentes níveis de concentração.

Tabela 4.23 - Efeito do nível de ruído introduzido nos valores do sinal espectral para o primeiro pico ($x = 1.00$) a diferentes níveis de concentração e sua consequência nos respectivos limiares analíticos estimados com base na ordenada na origem (b_0).

Ruído	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
1	2.0000	2.2031	2.4062	2.6093	3.0154	4.0308	6.0617	8.0925	12.1542
2	3.0000	3.0554	3.1109	3.1663	3.2772	3.5543	4.1087	4.6630	5.7717
5	6.0000	5.8962	5.7924	5.6887	5.4811	4.9622	3.9244	2.8866	0.8111
10	11.0000	10.8970	10.7941	10.6911	10.4852	9.9704	8.9408	7.9113	5.8521
20	21.0000	21.1858	21.3716	21.5574	21.9291	22.8581	24.7163	26.5744	30.2906
30	31.0000	31.0522	31.1045	31.1567	31.2612	31.5225	32.0450	32.5675	33.6125
X_{LD}	0.0	0.4	0.8	1.1	1.9	3.8	7.4	11.0	18.0
X_{LQ}	0.0	1.1	2.3	3.4	5.7	11.3	22.3	33.1	53.9

Como seria de prever, através da tabela anterior pode-se verificar que os limiares analíticos aumentam proporcionalmente com o nível de ruído introduzido no sinal – com apenas seis padrões na curva de calibração, o limite de detecção é cerca de 3.6 o valor do ruído e o limite de quantificação cerca de 10.8 o valor do ruído.

Curiosamente, a norma ISO 8443-1 referente à calibração polinomial de primeiro grau utiliza os valores padrão de 3.30 e 10.0 como valores aproximados para estimar estes limiares analíticos.

Estes resultados são relevantes já que permitem-nos, com base na avaliação do nível de ruído estimar estes limiares analíticos com base na sensibilidade da curva de calibração – no caso em avaliação o coeficiente de sensibilidade utilizado foi de 1.000 o que nos mostra a entre o ruído e os limiares analíticos anteriormente encontrados.

Este conjunto de espectros simulados foi ajustado segundo o método de calibração multivariada.

Nas tabelas 4.24 e 4.25 encontram-se os resultados da validação interna comparativa entre os métodos de quantificação seleccionados, Q2 e Q4.

Tabela 4.24 - Valores obtidos na validação interna dos métodos de quantificação Q2 e Q4 com adição de ruído 0.1 a 0.5.

Métodos	Q2		Q4		Q2		Q4	
Ruído	Teor encontrado				Erro relativo (%)			
0.1	1.1666	1.0563	1.0275	1.0121	16.7	5.6	2.8	1.2
	2.0179	1.9254	2.0404	2.0405	0.9	-3.7	2.0	2.0
	4.8554	4.9423	5.0160	5.0161	-2.9	-1.2	0.3	0.3
	9.8505	10.0505	10.0077	10.0078	-1.5	0.5	0.1	0.1
	20.1273	19.9731	19.9841	19.9842	0.6	-0.1	-0.1	-0.1
	29.9823	29.9926	30.0028	30.0027	-0.1	0.0	0.0	0.0
0.2	1.3327	1.1985	1.1022	1.0534	33.3	19.9	10.2	5.3
	2.0358	2.0519	2.1243	2.1245	1.8	2.6	6.2	6.2
	4.7112	4.8673	5.0785	5.0787	-5.8	-2.7	1.6	1.6
	9.7013	9.8552	10.0429	10.0430	-3.0	-1.4	0.4	0.4
	20.2543	20.3811	19.9744	19.9744	1.3	1.9	-0.1	-0.1
	29.9647	29.9471	29.9815	29.9815	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1
0.3	1.4985	1.3374	1.3694	1.2653	49.9	33.7	36.9	26.5
	2.0537	1.8537	2.2361	2.2363	2.7	-7.3	11.8	11.8
	4.5673	4.7272	5.1724	5.1726	-8.7	-5.5	3.4	3.5
	9.5524	9.7940	10.0964	10.0964	-4.5	-2.1	1.0	1.0
	20.3811	20.1051	19.9705	19.9705	1.9	0.5	-0.1	-0.1
	29.9471	29.9793	29.9432	29.9431	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2
0.5	1.8290	1.3873	1.4250	1.1567	82.9	38.7	42.5	15.7
	2.0892	1.8921	2.4820	2.4821	4.5	-5.4	24.1	24.1
	4.2804	4.8164	5.3914	5.3915	-14.4	-3.7	7.8	7.8
	9.2557	9.6210	10.2212	10.2213	-7.4	-3.8	2.2	2.2
	20.6336	19.8362	19.9747	19.9748	3.2	-0.8	-0.1	-0.1
	29.9120	31.2026	29.8458	29.8458	-0.3	4.0	-0.5	-0.5

Tabela 4.25 - Valores obtidos na validação interna dos métodos de quantificação Q2 e Q4 com adição de ruído 1.0 a 5.0.

Métodos	Q2		Q4		Q2		Q4	
	Ruído	Teor encontrado			Erro relativo (%)			
1.0	2.6484	2.4449	2.0357	1.8736	164.8	144.5	103.6	87.4
	2.1774	3.0499	2.9394	2.9395	8.9	52.5	47.0	47.0
	3.5691	4.1441	5.8027	5.8027	-28.6	-17.1	16.1	16.1
	8.5200	9.9617	10.4497	10.4498	-14.8	-0.4	4.5	4.5
	21.2600	22.5981	20.0015	20.0015	6.3	13.0	0.0	0.0
	29.8251	29.2506	29.6528	29.6528	-0.6	-2.5	-1.2	-1.2
2.0	3.2595	2.9544	2.2571	2.0126	226.0	195.4	125.7	101.3
	2.3508	2.5790	3.3221	3.3222	17.5	29.0	66.1	66.1
	2.1707	3.0711	6.0860	6.0860	-56.6	-38.6	21.7	21.7
	7.0735	6.9735	10.5822	10.5822	-29.3	-30.3	5.8	5.8
	22.4914	21.9352	20.0092	20.0092	12.5	9.7	0.0	0.0
	29.6541	29.0830	29.5308	29.5308	-1.2	-3.1	-1.6	-1.6
3.0	5.8345	4.4542	1.9616	1.9970	483.5	345.4	96.2	99.7
	2.5203	2.2290	3.5051	3.5051	26.0	11.5	75.3	75.3
	0.8036	2.0361	6.1500	6.1499	-83.9	-59.3	23.0	23.0
	5.6594	4.9369	10.5806	10.5807	-43.4	-50.6	5.8	5.8
	23.6953	20.9525	19.9698	19.9698	18.5	4.8	-0.2	-0.2
	29.4869	27.9374	29.5347	29.5347	-1.7	-6.9	-1.6	-1.6
5.0	8.8810	7.9898	2.1150	1.9775	788.1	699.0	111.5	97.7
	2.8481	5.8481	3.7534	3.7534	42.4	192.4	87.7	87.7
	1.8407	2.4071	6.1353	6.1353	-63.2	-51.9	22.7	22.7
	2.9242	12.9242	10.4850	10.4850	-70.8	29.2	4.8	4.8
	26.0238	26.0238	19.8127	19.8127	30.1	30.1	-0.9	-0.9
	29.1636	29.1636	29.6572	29.6537	-2.8	-2.8	-1.1	-1.1

Observando a tabela 4.25, assumindo que o limite de detecção corresponde a um erro da ordem de 50 % e o limite de quantificação a um erro da ordem de 1 %, a calibração multivariada oferece maiores vantagens analíticas sobre uma calibração normal na forma como lida com o ruído – por exemplo, na pior situação testada, com um ruído da ordem de 5.0, os limiares analíticos anteriores são 18.0 e 53.9 na curva de calibração pontual e cerca de 5 e 20 para a calibração multivariada.

Na tabela 4.26 sistematizam-se os resultados globais da validação interna realizada para os métodos de quantificação directa (Q2) e através da calibração multivariada (Q4).

Tabela 4.26 - Erro médio observado para cada método em função do nível de ruído testado.

Ruído	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Q2	5.3	11.4	17.8	27.0	66.1	90.0	175.4	311.3
Q4	1.2	4.2	14.1	16.7	44.1	51.4	54.6	56.6

Como seria de esperar, desta tabela verifica-se que a inexactidão vai aumentando com o nível de ruído na variável dependente.

Também é possível observar que através da calibração multivariada (Q4) o erro sistemático pode ser reduzido para cerca de um terço do valor obtido por via directa (Q2), que é da mesma ordem de grandeza que o valor obtido através do equipamento.

Esta vantagem adicional está provavelmente relacionada com o facto de que a calibração multivariada utiliza a informação espectral completa para estimar valores mais fiáveis, para a concentração na amostra, compensando, de algum modo, algum do ruído presente no sinal.

4.5.2 Ruído ao nível da variável independente

A simulação aqui realizada utilizou valores em tudo análogos à situação anterior apenas com a diferença que, agora a variável independente (teor dos analitos X1 e X2) é submetida a um erro aditivo com amplitude crescente, entre 0.005 e 1.000. Este novo valor da concentração é utilizado na estimativa do sinal composto (variável dependente) sem estar sujeita a qualquer perturbação adicional (ruído).

Na calibração são utilizados os mesmos valores de partida, isentos de erro.

Na figura 4.27 encontram-se representados os valores da variável independente (T1 e T2) em função do valor correcto (isento de erro aleatório).

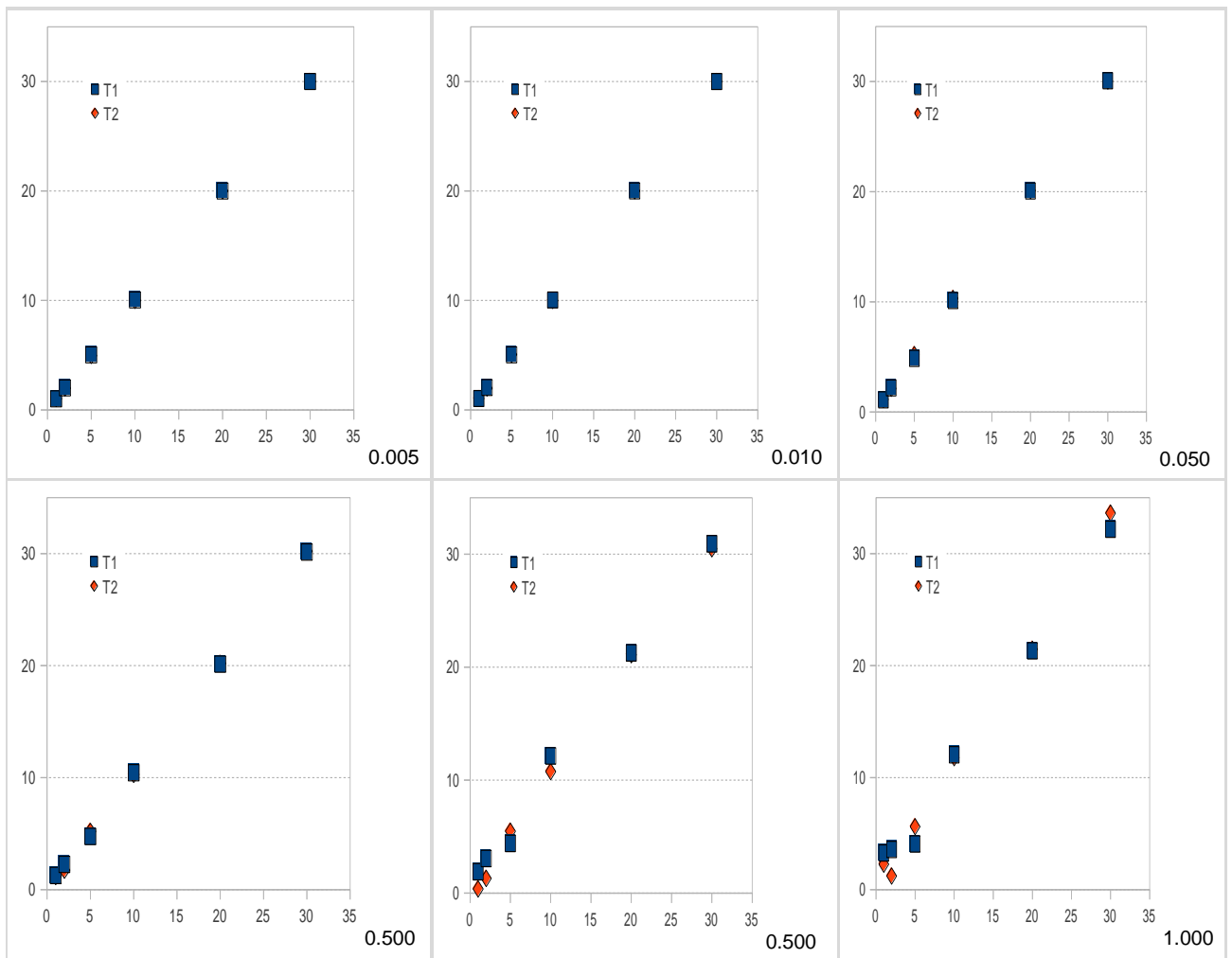


Figura 4.27 - Simulação realizada sobre a variável independente (teores dos analitos T1 e T2) com adição de erro aleatório indicado em cada situação.

4.5.3 Interferência de sinais

É agora necessário verificar até que ponto a proximidade de dois sinais podem afectar a quantificação mútua. Para ter a certeza de que este efeito é passível de ser evidenciado, os teores dos analitos foram analisados de acordo com a tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Esquema de concentrações utilizadas na simulação.

Amostra	S1	S2	S3	S4	S5	S6
T1%	1	2	10	5	20	30
T2%	10	5	30	2	1	20

A simulação foi conduzida por aproximação progressiva do segundo sinal em relação ao primeiro, mantendo ambas as larguras do sinal ($w_1 = w_2 = 0.100$).

Na figura 4.28 encontram-se representados espectros simulados para o estudo da interferência de sinais próximos.

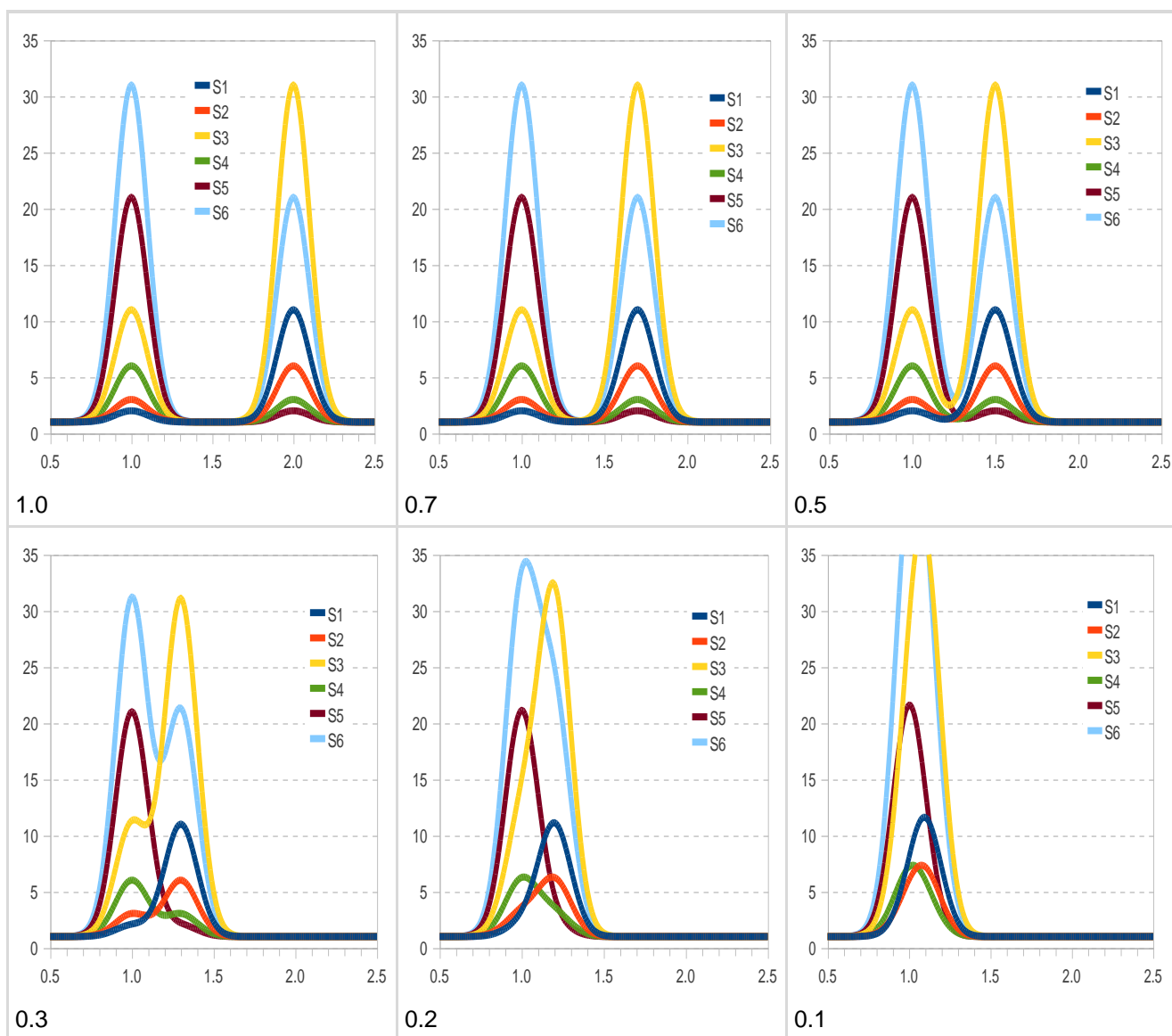


Figura 4.28 - Espectros simulados para o estudo da interferência de sinais próximos, com respectiva separação baseada na diferença entre máximos (picos).

Na tabela 4.28 encontram-se os resultados da validação interna dos métodos directo (Q2) e de calibração multivariada (Q3), através da estimativa da concentração de ambos os analitos (T1 % e T2%).

Tabela 4.28 - Resumo dos resultados da validação interna dos métodos directo (Q2) e de calibração multivariada (Q3) através da estimativa da concentração de ambos analitos (T1 % e T2 %).

Afastamento	Teor encontrado				Desvio sistemático (%)			
	Q2		Q4		Q2		Q4	
1.0	1.0000	10.0000	1.0000	10.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.0000	5.0000	2.0000	5.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	10.0000	30.0000	10.0000	30.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	5.0000	2.0000	5.0000	2.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	20.0000	1.0000	20.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	30.0000	20.0000	30.0000	20.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
0.7	1.0000	10.0000	1.0000	10.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.0000	5.0000	2.0000	5.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	10.0000	30.0000	10.0000	30.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	5.0000	2.0000	5.0000	2.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	20.0000	1.0000	20.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	30.0000	20.0000	30.0000	20.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	1.0000	10.0000	1.0000	10.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.0000	5.0000	2.0000	5.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	10.0000	29.9999	10.0000	30.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	5.0000	2.0000	5.0000	2.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	19.9999	1.0000	20.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
	29.9999	19.9999	30.0000	20.0000	0.0	0.0	0.0	0.0
0.3	0.9056	9.8785	1.0000	10.0000	-9.4	-1.2	0.0	0.0
	1.9026	4.8936	2.0000	5.0000	-4.9	-2.1	0.0	0.0
	9.8785	29.8182	10.0000	30.0000	-1.2	-0.6	0.0	0.0
	4.8936	1.9026	5.0000	2.0000	-2.1	-4.9	0.0	0.0
	19.8484	0.9056	20.0000	1.0000	-0.8	-9.4	0.0	0.0
	29.8182	19.8484	30.0000	20.0000	-0.6	-0.8	0.0	0.0
0.2	-0.1125	8.5680	1.0000	10.0000	-111.2	-14.3	0.0	0.0
	0.8520	3.7455	2.0000	5.0000	-57.4	-25.1	0.0	0.0
	8.5680	27.8579	10.0000	30.0000	-14.3	-7.1	0.0	0.0
	3.7455	0.8520	5.0000	2.0000	-25.1	-57.4	0.0	0.0
	18.2130	-0.1125	20.0000	1.0000	-8.9	-111.2	0.0	0.0
	27.8579	18.2130	30.0000	20.0000	-7.1	-8.9	0.0	0.0
0.1	-3.4373	4.2882	1.0000	10.0000	-443.7	-57.1	0.0	0.0
	-2.5789	-0.0037	2.0000	5.0000	-228.9	-100.1	0.0	0.0
	4.2882	21.4560	10.0000	30.0000	-57.1	-28.5	0.0	0.0
	-0.0037	-2.5789	5.0000	2.0000	-100.1	-228.9	0.0	0.0
	12.8721	-3.4373	20.0000	1.0000	-35.6	-443.7	0.0	0.0
	21.4560	12.8721	30.0000	20.0000	-28.5	-35.6	0.0	0.0

Pela análise da tabela 4.28 verifica-se que na quantificação directa (Q2) os erros começam a ser significativos quando a proximidade dos sinais é cerca de 0.3 (corresponde 1.5 vezes a largura w imposta para os sinais gaussianos) tornando-se inviável para situações de maior sobreposição.

Nota-se ainda que este erro é tanto mais significativo quanto maior a diferença de teores dos analitos, fazendo-se sentir essencialmente sobre o componente que apresenta menor teor.

De salientar que, na ausência de erro experimental, o método de calibração multivariada funciona com uma exactidão excepcional até com sinais que se sobrepõem muito (afastamento dos máximos da ordem de 0.1 que coincide com o parâmetro w da distribuição Gaussiana utilizada na simulação).

Este deve ser o método mais expedito e correcto para realizar análises de quantificação – desde que o modelo considerado seja o mais correcto, as melhores estimativas podem ser conseguidas através da calibração multivariada.

4.5.4 Curva de calibração

O número de padrões a utilizar na construção da curva de calibração é determinante para a fiabilidade dos resultados – as normas ISO referentes à calibração polinomial referem um valor da ordem de 10 padrões sendo 5 o valor mínimo admissível.

Esta norma refere ainda que os padrões devem estar bem equiespaçados ao longo da gama de quantificação.

Vamos tentar demonstrar este facto através de uma simulação em condições analíticas mais reais – presença de ruído na variável dependente ($s = 1.0$) e sinais sobrepostos com $X_{C1} = 1.50$ ($w1 = 0.10$) e $X_{C2} = 1.70$ ($w2 = 0.10$).

Dois situações extremas foram consideradas – a primeira em que os teores variam de forma complementar ($T1 + T2 = 31$) e a segunda em que os teores variam de modo idêntico ($T1 = T2$).

Em termos de distribuição dos padrões ao longo da curva de calibração foram ainda consideradas dois tipos de calibração – com amplitudes variáveis e outra com amplitudes aproximadamente constantes (padrões equiespaçados).

Mais detalhes sobre estas curvas de calibração simuladas encontram-se na tabela 4.29.

Tabela 4.29 - Valores utilizados na simulação da quantificação em condições adversas.

Curvas	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Calibração não equiespaçada							
T1%	1	2	3	5	10	20	30
T2%	30	29	28	26	21	11	1
Calibração equiespaçada							
T1%	1	5	10	15	20	25	30
T2%	30	26	21	16	11	6	1
Calibração igualitária e não equiespaçada							
T1%	1	2	3	5	10	20	30
T2%	1	2	3	5	10	20	30
Calibração igualitária e equiespaçada							
T1%	1	5	10	15	20	25	30
T2%	1	5	10	15	20	25	30

Na figura 4.29 encontram-se representados espectros simulados para o estudo para o estudo em condições adversas.

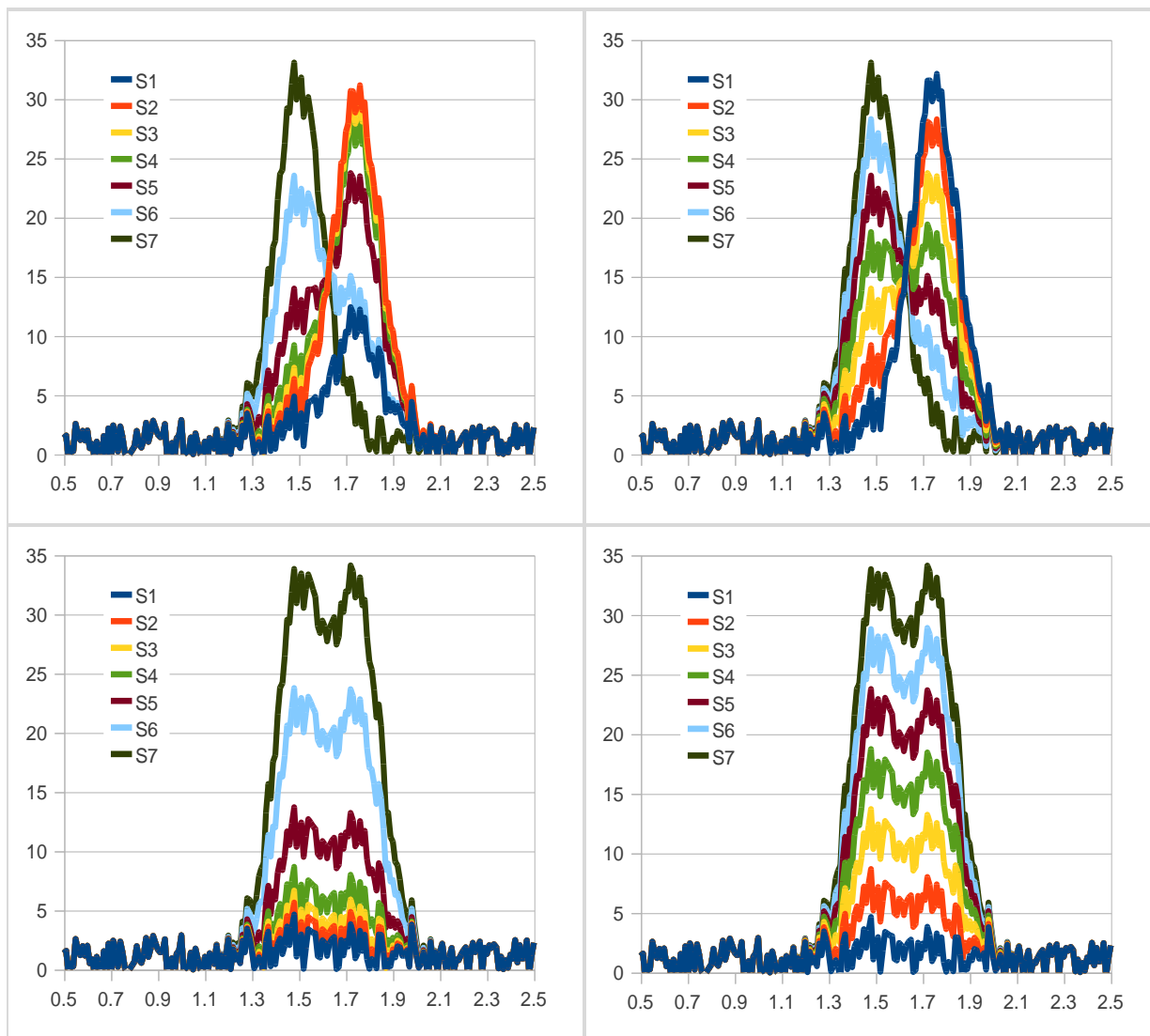


Figura 4. 29 - Espectros simulados para o estudo em condições adversas.

Os resultados referentes à validação interna dos métodos Q2 e Q4 utilizando diferentes curvas de calibração encontram-se sistematizados na tabela 4.30.

Tabela 4.30 - Resultados da validação interna dos métodos de quantificação directa (Q2) e por calibração multivariada (Q4) através de diferentes tipos de curvas de calibração, na presença de ruído instrumental.

Simulação		Teores estimados (%)				Erro sistemático (%)			
T1%	T2%	Q2		Q4		Q2		Q4	
1.0000	30.0000	1.9129	25.8836	0.3269	26.9764	91.3	-13.7	-67.3	-10.1
2.0000	29.0000	2.9556	35.5700	2.2239	36.0237	47.8	22.7	11.2	24.2
3.0000	28.0000	4.1282	24.9399	3.2123	34.6612	37.6	-10.9	7.1	23.8
5.0000	26.0000	5.8921	31.9361	4.5473	23.6798	17.8	22.8	-9.1	-8.9
10.0000	21.0000	10.1314	25.1236	9.1337	24.5295	1.3	19.6	-8.7	16.8
20.0000	11.0000	20.0159	13.4985	19.6937	9.2290	0.1	22.7	-1.5	-16.1
30.0000	1.0000	29.9003	1.6673	30.5211	1.9284	-0.3	66.7	1.7	92.8
1.0000	30.0000	1.4952	37.5107	1.5455	32.4130	49.5	25.0	54.6	8.0
5.0000	26.0000	4.7257	33.8040	5.5265	26.3603	-5.5	30.0	10.5	1.4
10.0000	21.0000	8.0282	29.1707	10.5027	21.3841	-19.7	38.9	5.0	1.8
15.0000	16.0000	13.2492	24.5374	15.4789	16.4079	-11.7	53.4	3.2	2.5
20.0000	11.0000	18.6702	19.9041	20.4552	11.4316	-6.6	80.9	2.3	3.9
25.0000	6.0000	22.9911	5.2708	25.4314	6.4554	-8.0	-12.2	1.7	7.6
30.0000	1.0000	28.3121	1.6374	30.4076	1.4792	-5.6	63.7	1.4	47.9
1.0000	1.0000	1.2112	1.9425	1.0984	0.9898	21.1	94.3	9.8	-1.0
2.0000	2.0000	2.2371	2.4548	1.9369	2.0019	11.9	22.7	-3.2	0.1
3.0000	3.0000	3.3331	1.9670	2.9955	2.9950	11.1	-34.4	-0.1	-0.2
5.0000	5.0000	5.2050	3.8447	4.9897	4.9844	4.1	-23.1	-0.2	-0.3
10.0000	10.0000	10.5435	9.4472	10.0000	10.0000	5.4	-5.5	0.0	0.0
20.0000	20.0000	21.2945	21.3246	20.0000	20.0000	6.5	6.6	0.0	0.0
30.0000	30.0000	29.7154	32.9021	30.0000	30.0000	-0.9	9.7	0.0	0.0
1.0000	1.0000	1.0092	1.0425	1.0001	0.9999	0.9	4.3	0.0	0.0
5.0000	5.0000	5.0075	4.8447	5.0000	4.9999	0.2	-3.1	0.0	0.0
10.0000	10.0000	10.3484	9.4472	9.9999	9.9999	3.5	-5.5	0.0	0.0
15.0000	15.0000	15.3365	16.0589	14.9998	14.9999	2.2	7.1	0.0	0.0
20.0000	20.0000	21.0013	21.3246	19.9998	19.9998	5.0	6.6	0.0	0.0
25.0000	25.0000	23.9992	27.3335	24.9997	24.9997	-4.0	9.3	0.0	0.0
30.0000	30.0000	29.7154	31.2021	29.9997	29.9997	-0.9	4.0	0.0	0.0

Como já tinha sido anteriormente verificado, da comparação entre métodos de quantificação, o método directo (Q2) apresenta maiores dificuldades na exactidão que o método de calibração multivariada (Q4).

Os melhores resultados obtidos referem-se à calibração com padrões equiespaçados em que os teores são similares (sinais proporcionados) – nesta situação o erro quadrático médio é 4.7 e 0.0 % nos casos de Q2 e Q4, respectivamente.

Nota-se ainda que quando os padrões incidem mais sobre uma determinada zona da gama analítica há tendência para que o erro sistemático aumente, comparativamente ao caso em que estes estão mais uniformemente distribuídos sobre esse intervalo.

No caso de variações descompensadas de sinal, o erro médio em Q2 e Q4 passa de 36.9 e 33.1 % para 37.6 e 20.0 % apenas devido ao facto de se espalharem mais os padrões ao longo da gama analítica, respectivamente.

De igual modo, para o caso em que ambos sinais variam de modo harmonioso, o erro médio em Q2 e Q4 passa de 29.4 e 2.8 % para 4.7 e 0.0 %, respectivamente.

Daqui se conclui que, para se otimizar a calibração deve-se procurar obter padrões em que os sinais estão todos bem representados (equitativos) e que representem, de uma forma uniforme, toda a gama analítica.

Capítulo **5**

Conclusões

Conclusões

Neste trabalho, foi aplicada a técnica de Fluorescência de Raios-X (ED-FRX) no controlo da qualidade em amostras de argilas, sob a forma de materiais prensados e ferros fundidos no estado sólido.

Numa fase inicial, foi dado ênfase à caracterização qualitativa de algumas amostras reais (argilas e ligas metálicas) e foram caracterizados padrões mistos com o intuito de desenvolver métodos de quantificação para os analitos identificados.

Foi avaliado o efeito de alguns parâmetros instrumentais, nomeadamente, o efeito da tensão e da intensidade de corrente aplicadas à fonte de radiação assim como, o efeito da presença de filtros (*kaptan*), na intensidade dos sinais emitidos por uma amostra representativa de argila.

Os resultados obtidos permitiram concluir que, a tensão aplicada à fonte de excitação condiciona a amplitude do espectro obtido e, conseqüentemente, a observação ou não de sinais referentes à fluorescência característica de cada elemento. A intensidade da corrente produz, como consequência, um aumento da intensidade do sinal emitido pela amostra. A presença de um filtro (filme polimérico orgânico) interfere com os sinais mais próximos da origem (alumínio e silício), suprimindo significativamente as suas intensidades. Esta observação pode ser interpretada de igual modo como um efeito de matriz, apresentado na secção 2.11.

O espectrómetro de fluorescência de raios-X utilizado está equipado com um sistema de gás de purga, o hélio, utilizado para evitar a absorção da radiação proveniente do tubo de raios-X pelo ar. Este facto é de extrema importância para elementos leves, de baixo número atómico e conseqüentemente, de baixo rendimento de fluorescência. Para estes elementos, na ausência de hélio todos os fótons de raios-X emitidos pelo tubo iriam ser absorvidos pelo ar e não chegavam ao detector. Deste modo, não seria possível detectar qualquer sinal. Por outras palavras, os raios-X, principalmente os de baixa energia (elementos leves, abaixo do Si), são muito absorvidos pelo ar atmosférico. Substituindo a atmosfera de ar por uma atmosfera de hélio essa atenuação é mais baixa. Este sistema aumenta, portanto, a sensibilidade da medição destes elementos, dado que, temos um maior número de fótons que alcançam o detector. Neste caso, o ideal seria usar entre o tubo de raios-X, a amostra e o detector um sistema de vácuo (normalmente encontrado em equipamentos FRX-WDS). No entanto, essa opção não compensa em equipamentos FRX-EDS do tipo do *minipal*.

Realizaram-se estudos sobre o efeito de factores no sinal instrumental para cada elemento de interesse e estipularam-se as condições que optimizassem a sua quantificação.

A análise de factores inerente aos resultados da medição em condições atmosféricas normais e na presença de gás de purga (hélio), permitiu concluir, que as amostras de argila são estatisticamente diferentes.

Quanto ao estudo do efeito de factores na quantificação, verificou-se, através da análise de variância, que as amostras padrão de argila são estatisticamente diferentes. Relativamente ao factor blindagem, não existe diferença entre os resultados da medição em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga, e que os factores em causa não estão relacionados.

Analisando as mesmas amostras qualitativamente, ficou demonstrado que em condições de atmosfera normal e na presença de gás de purga existe diferença significativa na intensidade dos sinais correspondentes aos elementos mais leves (alumínio e silício). Na presença de hélio (gás de purga) os sinais correspondentes aos elementos mais leves apresentam-se significativamente maiores.

No estudo relativo ao efeito da variabilidade entre amostras e ao efeito da temperatura na homogeneidade das amostras de argila ficou demonstrado que, de um modo geral, a temperatura afecta a homogeneidade das amostras em relação a determinados elementos. Este resultado pode dever-se, possivelmente, à perda de água em determinados valores de temperatura.

Posteriormente, poderão ser testadas novas condições analíticas, como por exemplo, a avaliação do efeito da temperatura na homogeneidade das amostras de argila como etapa prévia à prensagem.

Os resultados apresentados e discutidos na secção 4.3 mostram que a condição 4 (7 keV; 500 μ A; ausência de filtro; He) é a mais adequada para a aquisição do sinal espectral da maioria dos elementos, na análise qualitativa das argilas.

O número de padrões a utilizar na construção da curva de calibração é determinante para a fiabilidade dos resultados. Conclui-se que, para se otimizar a calibração deve-se procurar obter padrões em que os sinais estão todos bem representados (equitativos) e que representem, de uma forma uniforme, toda a gama analítica.

Quando surgem interferências existem alguns métodos de correcção eficazes tais como, a desconvolução espectral, o ajuste de funções, ou a calibração multivariada.

A calibração multivariada foi utilizada para suprimir a interferência directa entre elementos com sinais próximos. Este método revelou-se mais simples de realizar do que a modelação de sinal através do ajuste de funções Gaussianas ao sinal instrumental. Também é possível observar que através da calibração multivariada o erro sistemático pode ser reduzido para cerca de um terço do valor obtido por via directa, que é da mesma ordem de grandeza que o valor obtido através do equipamento.

A desconvolução espectral e a simulação permitiram ainda simular condições drásticas para a quantificação e, deste modo, tirar conclusões sobre a robustez do método proposto. Assim, atendendo à dificuldade experimental para avaliar estas questões analíticas foi desenvolvido um estudo que envolve procedimentos de calibração e quantificação similares aos utilizados no trabalho.

Analisando o efeito do ruído ao nível do sinal verifica-se que a inexactidão aumenta com o

nível de ruído na variável dependente.

Em função de algumas dificuldades analíticas encontradas na análise quantitativa por FRX, principalmente decorrente dos efeitos de interferência de matriz, as metodologias estatísticas usadas mostraram-se eficazes para auxiliar na quantificação dos elementos presentes nas amostras de argilas. Foi possível estabelecer as condições óptimas para análise da maioria dos elementos leves e pesados por FRX.

A metodologia usada permite quantificar espécies mesmo na presença de dois problemas existentes em algumas análises por FRX: a interferência espectral e os efeitos interelementos.

Concluindo, os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho constituem o ponto de partida para o desenvolvimento de novos projectos na mesma área.

Referências Bibliográficas

- [1] Jenkins R. *X-Ray Fluorescence Analysis*. 1999: 173.
- [2] VanGrieken R. E., Markowicz A. A. (Eds.). *Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques*, 2nd ed. , Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- [3] Bennet H., Oliver G. J. *XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials*. John Wiley & Sons, 1992.
- [4] Burke V. E., Jenkins R., Smith D. K. (Eds.). *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*. Wiley-VCH, 1998.
- [6] Jenkins R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [7] BE-Business Electronics Philips Portuguesa, SA.
- [8] Christensen L. H., Drabaek I. *Anal. Chim. Acta* 1986; **188**: 15.
- [9] Civici N. VanGrieken R. *X-Ray Spectrom.* 1997; **26**: 147.
- [10] Henderson C. M. B., Cressey G., Redfern S. A. T. *Radiat. Phys. Chem.* 1995; **45**: 459.
- [11] Mantler M., Schreiner M. *X-Ray Spectrom.* 2000; **29**: 3.
- [12] Cesareo R. et al. *J. Trace Microprobe Tech.* 1996; **14**: 711.
- [13] Török S. B., Lábár J., Schmeling M., VanGrieken R. E. *Anal. Chem.* 1998; **70**: 495.
- [14] Ellis A. T., Holmes M., Kregsamer P., Potts P. J., Strelci C., West M., Wobrauschek P. *J. Anal. At. Spectrom.* 1998; **13**: 209.
- [15] Bradley D. A., Farquharson M. J., *X-Ray Spectrom.* 1999; **28**:270.
- [16] Börjesson J. , Mattsson S., Medical Applications of X-ray Fluorescence for Trace Element Research. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, 2007.
- [17] Marguí E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantification of metals in vegetal material. *Trend. Anal. Chem.* 2009; **28(3)**: 362-372.
- [18] Ewing G. W., *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Ed. Edgard Blucher: vol. 1, São Paulo, 1972: cap.9.
- [19] Zaichick V., Ovchjarenko N., Zaichick S. *Appl. Radiat. Isot.* 1999; **50**: 283.
- [20] Leyden D. E. *Fundamentals of X-Ray Spectrometry – as Applied to Energy Dispersive Techniques*. Trator X-Ray, INC.: Califórnia, 1984: cap. 1, 2 , 7.
- [21] Ellis A. T., Holmes M., Kregsamer P., Potts P. J., Strelci C., West M., Wobrauschek, P. *J. Anal. At. Spectrom.* 1998; **13**: 209.
- [22] Jenkins R., De Vries J. L. *Practical X-Ray Spectrometry*, 2nd ed., Springer-Verlag: New York INC., Hong Kong; 1970: cap. 01.
- [23] Dunlop R. A. *Experimetal Physics* . Oxford University Press; New York, 1988: cap. 12.
- [24] Skoog D. A, Holler F., Nieman T. *Principios de Analisis Instrumental*, 5th ed., 2000.
- [25] Carvalho M. L. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural; Identificação e Caracterização de Faianças de Coimbra por Espectrometria de Raios-X; Faculdade de Química, Universidade de Lisboa, 2008.
- [26] Bertin E.P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. New York: 1970.

- [27] Muller R., Gould R.W., Gedcke D. *Quantitative X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker: New York, 1981.
- [28] Williams K. L. *Introduction to X-ray Spectrometry*. Allen & Unwin: London, 1987.
- [29] Tertian; R., Claisse F. *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*. Heyden: London, 1982.
- [30] Sá M. C. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais; *Caracterização Morfológica, Micoestrutural e Microanalítica de Materiais por: Microscopia Electrónica de Varrimento-SEM e Microanálise por Raio X-EPMA:EDS/WDS*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Metais; 2006.
- [31] Silva A. Instituto Superior Técnico; Materiais II, Ferros fundidos.
- [32] Smith F. W. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3th.Ed.,1998.
- [33] Gomes C. F. *Argilas - o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1988.
- [34] Miller J. N., Miller J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 4th ed. Ellis H.: Harlow, 2000.
- [35] Leyden D. E. *Spectroscopy* 1987; **2**: 28.
- [36] Sahin Y., Karabulut A., Budak G., *Appl. Spectrosc. Rev.* 1996; **31**: 333.
- [37] Boger Z., Karpas Z. *Anal. Chim. Acta* 1994; **292**: 243.
- [38] Adams M. J., Allen J. R. *Analyst* 1998; **123**: 537.
- [39] Bertin E. P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press; Nova York, 1970: cap. 01.
- [40] Bosch R. F. Gimeno A. J. V. Martínez P. V., Bosch M. F. *Spectrochim. Acta* 1995; **50B**: 739.
- [41] Garivait S., Quisefit J. P., Chateaubourg P., Malingre G. *X-Ray Spectrom.* 1997; **26**: 257.
- [42] García-González M. T., Haro-Ruiz M. D., Hernández-Laguna A., *Analyst* 1992; **117**: 1169.
- [43] Maenhaut W., Vandenhoute J., Duflou H., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987; **326**: 736.
- [44] Sherman J., *Spectrochim. Acta* 1955; **7**: 283.
- [45] Rousseau R. M. *Adv. X-Ray Anal.* 1994; **37**: 639.
- [46] Lachance G. R. *Spectrochim. Acta* 199; **48B**: 343.
- [47] Criss J. W., Birks L. S. *Anal. Chem.* 1968; **40**: 1080.
- [48] Vries J. L., Vrebos B. A. R. *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques*. Van Grieken R. E., Markowicz, A. A., Ed., M. Dekker; Nova York, 1993; 295.
- [49] Birks L. S. *X-Ray Spectrochemical Analysis*, vol.11, 2nd ed., Interscience Publishers; Nova York, 1969: cap.07, 08.
- [50] Christensen L. H., Pind, N., *X-Ray Spectrom.* 1981; **10**: 156.
- [51] Martens H., Naes T., *Multivariate Calibration*. John Wiley & Sons: Chichester, 1999: cap. 01, 03.
- [52] Massart D. L., VanDesinste B. G. M., Deming S. N. *Chemometrics, a text book*. Data handling in science and technology, vol.2, Elsevier: Amsterdam, 1988.
- [53] Wang Y., Zhao X., Kowalski B. R. *Appl. Spectrosc.* 1990; **44**: 998.
- [54] Szoboszlai N., Polgári Z., Mihucz V. G., Zárny G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. *Anal. Chim. Acta* 2009; **633**: 1-18.

- [55] Gunicheva T. N., Aisueva T. S., Afonin V. P. *X-Ray Spectrom.* 1995; **24**: 187.
- [56] Hua Y., Yap C. T. *Anal. Sci.* 1994; **10**: 867.
- [57] Adams M. J., Allen J. R. *Analyst* 1998; **123**: 537.
- [58] Jenkins R., *X-Ray Spectrometry*, vol. 99, John Wiley & Sons: Canadá, 1988: cap.07, 09.
- [59] Finkel'shtein A. L., Gunicheva T. N., Afonin V. P. *J. Anal. Chem.* 1984; **39**: 306.
- [60] Adams M. J., Allen J. R. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998; **13**: 119.
- [61] Bos A., Bos M., Van der Linden, W. E. *Anal. Chim. Acta* 1993; **277**: 289.
- [62] Wegrzynek D., Holynska B., Ostachowicz B. *Spectrochim. Acta* 1998; **53B**: 43.
- [63] Marcó Parra L. M., Greaves E. D., Paz J. L., Sajo-Bohus L. *X-Ray Spectrom.* 1993; **22**: 362.
- [64] Honkimäki V., Hämäläinen K., Manninen S. *X-Ray Spectrom.* 1996; **25**: 215.
- [65] Swerts J., Van Espen P., Geladi P. *Anal. Chem.* 1993; **65**: 1181.
- [66] Facchin I., Mello C., Bueno M. I. M. S., Poppi, R. J. *X-Ray Spectrom.* 1999; **28**: 173.

A1. Fluorescência típica dos elementos

Tabela A1.1 – Tabela representativa das energias características dos elementos da tabela periódica.

	Element	K α 1	K α 2	K β 1	K β 2	K α b	L α 1	L α 2	L β 1	L β 2	L γ 1	L α lab	L α llab	L α lllab	M α	M ν (ab)
1 H	Hydrogen					0.014										
2 He	Helium					0.025										
3 Li	Lithium	0.052				0.055							0.003	0.003		
4 Be	Beryllium	0.110				0.112							0.002	0.002		
5 B	Boron	0.185				0.192							0.003	0.003		
6 C	Carbon	0.277				0.283							0.002	0.002		
7 N	Nitrogen	0.392				0.400							0.008	0.008		
8 O	Oxygen	0.525				0.531							0.009	0.009		
9 F	Fluorine	0.677				0.687										
10 Ne	Neon	0.849				0.874						0.048	0.022	0.022		
11 Na	Sodium	1.041		1.067		1.072						0.055	0.034	0.034		
12 Mg	Magnesium	1.253		1.295		1.303						0.063	0.050	0.049		
13 Al	Aluminum	1.486	1.486	1.553		1.559						0.087	0.073	0.072		
14 Si	Silicon	1.740	1.739	1.832		1.840						0.118	0.099	0.098		
15 P	Phosphorus	2.014	2.014	2.136		2.142						0.153	0.129	0.128		
16 S	Sulfur	2.308	2.306	2.464		2.470						0.193	0.164	0.163		
17 Cl	Chlorine	2.622	2.621	2.815		2.820						0.238	0.203	0.202		
18 Ar	Argon	2.957	2.955	3.192		3.203						0.287	0.247	0.245		
19 K	Potassium	3.313	3.310	3.589		3.608						0.341	0.297	0.294		
20 Ca	Calcium	3.691	3.688	4.012		4.038	0.341	0.344				0.399	0.352	0.349		
21 Sc	Scandium	4.091	4.085	4.460		4.496	0.395	0.399				0.462	0.411	0.406		
22 Ti	Titanium	4.510	4.504	4.931		4.964	0.452	0.458				0.530	0.460	0.454		
23 V	Vanadium	4.9452	4.944	5.427		5.464	0.511	0.519				0.604	0.519	0.512		
24 Cr	Chromium	5.414	5.405	5.946		5.9887	0.573	0.581				0.679	0.583	0.574		
25 Mn	Manganese	5.898	5.877	6.490		6.537	0.637	0.647				0.762	0.650	0.639		
26 Fe	Iron	6.403	6.390	7.057		7.111	0.705	0.717				0.849	0.721	0.708		
27 Co	Cobalt	6.930	6.915	7.649		7.709	0.776	0.790				0.929	0.794	0.779		
28 Ni	Nickel	7.477	7.460	8.264	8.328	8.331	0.851	0.866				1.015	0.871	0.853		
29 Cu	Copper	8.047	8.027	8.904	8.976	8.980	0.930	0.948				1.100	0.953	0.933		
30 Zn	Zinc	8.638	8.615	9.571	9.657	9.661	1.012	1.032				1.200	1.045	1.022		
31 Ga	Gallium	9.251	9.234	10.263	10.365	10.368	1.098	1.122				1.30	1.134	1.117		
32 Ge	Germanium	9.885	9.854	10.981	11.100	11.103	1.188	1.216				1.42	1.248	1.217		
33 As	Arsenic	10.543	10.507	11.725	11.863	11.867	1.282	1.317				1.529	1.359	1.323		
34 Se	Selenium	11.221	11.181	12.495	12.651	12.657	1.379	1.419				1.652	1.475	1.434		
35 Br	Bromine	11.923	11.877	13.290	13.465	13.475	1.480	1.526				1.794	1.599	1.552		
36 Kr	Krypton	12.649	12.597	14.112	14.313	14.323		1.638				1.931	1.727	1.675		
37 Rb	Rubidium	13.394	13.335	14.960	15.184	15.201	1.694	1.692	1.752			2.067	1.866	1.806		
38 Sr	Strontium	14.164	14.097	15.834	16.083	16.106	1.806	1.805	1.872			2.221	2.008	1.941		
39 Y	Yttrium	14.957	14.882	16.736	17.011	17.037	1.922	1.920	1.996			2.369	2.154	2.079		
40 Zr	Zirconium	15.774	15.690	17.666	17.969	17.998	2.042	2.040	2.124	2.219	2.302	2.547	2.305	2.220		
41 Nb	Niobium	16.614	16.520	18.614	18.951	18.989	2.166	2.163	2.257	2.367	2.462	2.706	2.467	2.374		
42 Mo	Molybdenum	17.478	18.373	19.600	19.964	20.002	2.293	2.290	2.395	2.518	2.623	2.884	2.627	2.523		
43 Tc	Technicium	18.410	18.328	20.608	21.012	21.054	2.424	2.420	2.538	2.674	2.792	23.054	2.795	2.677		
44 Ru	Ruthenium	19.278	19.149	21.646	22.072	22.117	2.558	2.554	2.683	2.836	2.964	3.236	2.966	2.837		
45 Rh	Rhodium	20.214	20.072	22.712	23.169	23.224	2.696	2.692	2.834	3.001	3.144	3.419	3.145	3.002		
46 Pd	Palladium	21.175	21.018	23.816	24.297	24.347	2.838	2.833	2.990	3.172	3.328	3.617	3.329	3.172		
47 Ag	Silver	22.162	21.988	24.942	25.454	25.517	2.984	2.978	3.151	3.348	3.519	3.810	3.528	3.352		
48 Cd	Cadmium	23.172	22.982	26.093	26.641	26.712	3.133	3.127	3.316	3.528	3.716	4.019	3.727	3.538		
49 In	Indium	24.207	24.000	27.274	27.859	27.937	3.287	3.279	3.487	3.713	3.920	4.237	3.939	3.729		
50 Sn	Tin	25.270	25.042	28.483	29.106	29.190	3.444	3.435	3.662	3.904	4.131	4.464	4.157	3.928		

	Element	Kα1	Kα2	Kβ1	Kβ2	K _{ab}	La1	La2	Lβ1	Lβ2	Ly1	L _{lab}	L _{llab}	L _{lllab}	Ma	M _{v(ab)}
51	Sb	Antimony	26.357	26.109	29.723	30.387	30.491	3.605	3.595	3.843	4.100	4.347	4.697	4.381	4.132	
52	Te	Tellurium	27.471	27.200	30.993	31.698	31.809	3.769	3.758	4.029	4.301	4.570	4.934	4.613	4.341	
53	I	Iodine	28.610	28.315	32.292	33.016	33.170	3.937	3.926	4.220	4.507	4.800	5.190	4.856	4.559	
54	Xe	Xenon	29.802	29.485	33.644	34.446	34.579	4.111	4.098	4.422	4.720	5.036	5.452	5.104	4.782	
55	Cs	Cesium	30.8970	30.623	34.984	35.819	35.983	4.286	4.272	4.620	4.936	5.280	5.720	5.358	5.011	
56	Ba	Barium	32.191	31.815	36.376	37.255	37.443	4.467	4.451	4.828	5.156	5.531	5.995	5.623	5.247	
57	La	Lanthenum	33.440	33.033	37.799	38.728	38.932	4.651	4.635	5.043	5.384	5.789	6.283	5.894	5.489	
58	Ce	Cerium	34.717	34.276	39.255	40.231	40.440	4.840	4.823	5.262	5.613	6.052	6.561	6.165	5.729	0.833
59	Pr	Praseodymium	36.023	35.548	40.746	41.772	41.998	5.034	5.014	5.489	5.850	6.322	6.846	6.443	5.968	0.883
60	Nd	Neodymium	37.359	36.845	42.269	43.298	43.571	5.230	5.206	5.722	6.090	6.602	7.144	6.727	6.215	0.929
61	Pm	Promethium	38.687	38.160	43.945	44.955	45.207	5.431	5.408	5.956	6.336	6.891	7.448	7.018	6.466	0.978
62	Sm	Samarium	40.124	39.523	45.400	46.553	46.846	5.636	5.609	6.206	6.587	7.180	7.754	7.281	6.721	
63	Eu	Europium	41.529	40.877	47.027	48.241	48.515	5.846	5.816	6.456	6.842	7.478	8.069	7.624	6.983	1.081
64	Gd	Gadolinium	42.983	42.280	48.718	49.961	50.228	6.059	6.027	6.714	7.102	7.788	8.393	7.940	7.252	1.131
65	Tb	Terbium	44.470	43.373	50.391	51.737	51.998	6.275	6.241	6.979	7.368	8.104	8.724	8.258	7.519	1.185
66	Dy	Dysprosium	45.985	45.193	52.178	53.491	53.789	6.495	6.457	7.249	7.638	8.418	9.083	8.621	7.850	1.340
67	He	Helium	47.528	46.686	53.934	55.292	55.615	6.720	6.680	7.528	7.912	8.748	9.411	8.920	8.074	1.293
68	Er	Erbium	49.099	48.205	55.690	57.088	57.483	6.948	6.904	7.810	8.188	9.089	9.776	9.263	8.364	1.347
69	Tm	Thulium	50.730	49.762	57.576	58.969	59.376	7.181	7.135	8.102	8.472	9.424	10.144	9.628	8.652	1.405
70	Yb	Ytterbium	52.360	51.236	59.352	60.959	61.313	7.414	7.367	8.401	8.758	9.779	10.486	9.977	8.943	1.462
71	Lu	Lutecium	54.683	52.959	61.282	62.946	63.306	7.654	7.604	8.708	9.048	10.142	10.867	10.345	9.241	1.521
72	Hf	Hafnium	55.757	54.579	63.209	64.936	65.313	7.898	7.843	9.021	9.346	10.514	11.264	10.734	9.556	1.581
73	Ta	Tantalum	57.524	56.270	65.210	66.999	67.400	8.145	8.087	9.341	9.649	10.892	11.676	10.130	9.876	1.644
74	W	Tungsten	59.310	57.973	67.233	69.090	69.508	8.396	8.333	9.670	9.959	11.283	12.090	11.535	10.198	1.709
75	Re	Rhenium	61.131	59.707	69.298	71.220	71.662	8.651	8.584	10.008	10.273	11.684	12.522	11.955	10.531	1.774
76	Os	Osmium	62.991	61.477	71.404	73.393	73.860	8.910	8.840	10.354	10.596	12.093	12.965	12.383	10.869	1.842
77	Ir	Iridium	64.886	63.278	73.549	75.605	76.108	9.173	9.098	10.706	10.918	12.509	13.413	12.819	11.211	1.914
78	Pt	Platinum	66.820	65.111	75.736	77.866	78.379	9.441	9.360	11.069	11.249	12.939	13.873	13.268	11.559	1.978
79	Au	Gold	68.794	66.980	77.968	80.165	80.723	9.711	9.625	11.439	11.582	13.379	14.353	13.733	11.919	2.048
80	Hg	Mercury	70.821	68.894	80.282	82.526	83.113	9.987	9.896	11.823	11.923	13.828	14.841	14.212	12.285	2.120
81	Tl	Thallium	72.860	70.820	82.558	84.904	85.529	10.266	10.170	12.210	12.268	14.288	15.346	14.697	12.657	2.195
82	Pb	Lead	74.957	72.794	84.922	87.343	88.014	10.549	10.448	12.611	12.620	14.762	15.870	15.207	13.044	2.268
83	Bi	Bismuth	77.097	74.805	87.335	89.833	90.521	10.836	10.729	13.021	12.977	15.244	16.393	15.716	13.424	2.342
84	Po	Polonium	79.296	76.868	89.809	92.386	93.112	11.128	11.014	13.441	13.338	15.740	16.935	16.244	13.817	2.418
85	As	Astatine	81.525	78.596	92.319	94.976	95.740	11.424	11.304	13.873	13.705	16.248	17.490	16.784	14.214	
86	Rn	Radon	83.800	81.080	94.877	97.616	98.418	11.724	11.597	14.316	14.077	16.768	18.058	17.337	14.618	
87	Fr	Francium	86.119	83.243	97.483	100.305	101.147	12.029	11.894	14.770	14.459	17.301	18.638	17.904	15.028	
88	Ra	Radium	88.485	85.466	100.136	103.048	103.927	12.338	12.194	15.223	14.839	17.845	19.233	18.481	15.442	
89	Ac	Actinium	90.894	87.681	102.846	105.838	106.759	12.650	12.499	15.712	15.227	18.405	19.842	19.078	15.865	
90	Th	Thorium	93.334	89.942	105.592	108.671	109.630	12.966	12.809	16.200	15.620	18.977	20.460	19.688	16.296	2.991
91	Pa	Protactinium	95.851	92.271	108.408	111.575	112.581	13.291	13.120	16.700	16.022	19.559	21.102	20.311	16.731	3.077
92	U	Uranium	98.428	94.648	111.289	114.549	115.591	13.613	13.438	17.218	16.425	20.163	21.753	20.941	17.163	3.165
93	Np	Neptunium	101.005	97.023	114.181	117.533	118.619	13.945	13.758	17.740	16.837	20.774	22.417	21.596	17.614	3.552
94	Pu	Plutonium	103.653	99.457	117.146	120.592	121.720	14.279	14.802	18.278	17.254	21.401	23.097	22.262	18.066	
95	Am	Americium	106.351	101.932	120.163	123.706	124.876	14.618	14.411	18.829	17.677	22.042	23.793	22.944	18.525	
96	Cm	Curium	109.098	104.447	123.235	126.875	128.088	14.961	14.743	19.393	18.106	22.699	24.503	23.640	18.960	
97	Bk	Berkellium	111.906	107.023	126.362	130.101	131.357	15.309	15.079	19.971	18.540	23.370	25.230	24.352	19.461	
98	Cf	Californium	114.745	109.603	129.544	133.383	134.683	15.661	15.420	20.562	18.980	24.056	25.971	25.080	19.938	
99	Es	Einsteinium	117.646	112.244	132.781	136.724	138.067	16.018	15.764	21.165	19.426	24.758	26.729	25.824	20.422	
100	Fm	Fermium	120.598	114.926	136.075	140.122	141.51	16.379	16.113	21.785	19.879	25.475	27.503	26.584	20.912	

A2. Composição dos materiais certificados

Tabela A2.1 - Tabela representativa das energias características e composição química dos elementos presentes nos padrões de ferros fundidos certificados.

	Número atômico	K α	L α	Padrão Bs CC-22	Padrão B.S.1B	Padrão 244C	Padrão 245B
B	10.81	0.19	0.00	0.043	0.012	0.086	0.003
C	12.01	0.28	0.00	2.87	2.50	2.57	2.95
Mg	24.31	1.25	0.00	0.001	0.00	0.031	0.003
Al	26.98	1.49	0.00	0.006	0.015	0.071	0.038
Si	28.09	1.74	0.00	0.74	1.85	2.15	1.59
P	30.97	2.01	0.00	0.27	0.026	0.027	0.42
S	32.06	2.31	0.00	0.16	0.035	0.012	0.035
Ti	47.9	4.51	0.45	0.022	0.057	0.034	0.11
V	50.94	4.95	0.51	0.25	0.113	0.002	0.055
Cr	52.00	5.41	0.57	0.98	0.79	0.248	0.197
Mn	55.00	5.90	0.64	1.84	1.89	0.715	1.38
Fe	55.85	6.40	0.71	91.97	90.03	92.9	92.5
Co	58.93	6.93	0.78	0.01	0.2	0.05	0.007
Ni	58.71	7.48	0.85	0.15	2.12	0.344	0.194
Cu	63.55	8.05	0.93	0.34	0.013	0.301	0.081
Zn	65.37	8.64	1.01	0.00	0.00	0.027	0.00
As	74.92	10.54	1.28	0.091	0.004	0.043	0.006
Se	78.92	11.22	1.38	0.00	0.00	0.00	0.029
Zr	91.22	15.77	2.04	0.026	0.002	0.037	0.004
Nb	92.91	16.61	2.17	0.013	0.021	0.006	0.029
Mo	95.94	17.48	2.29	0.022	0.175	0.059	0.115
Sn	118.69	25.27	3.44	0.079	0.01	0.175	0.076
Sb	121.75	26.36	3.61	0.059	0.001	0.004	0.052
Te	127.6	27.47	3.77	0.034	0.021	0.00	0.017
La	138.91	33.44	4.65	0.00	0.00	0.008	0.00
Ce	140.12	34.72	4.84	0.002	0.01	0.017	0.00
w	183.85	59.31	8.40	0.012	0.1	0.052	0.02
Pb	207.19	74.96	10.55	0.001	0.001	0.003	0.02
Bi	208.98	77.10	10.84	0.00	0.00	0.00	0.009

A3. Certificado de um dos materiais utilizados



CZECH METROLOGY INSTITUTE

CERTIFYING BODY FOR REFERENCE MATERIALS

Radiová 3
102 00 Praha 10

CERTIFICATE

SET OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS CZ 2002 LOW ALLOY CAST IRON FOR SOLID SAMPLE SPECTROMETRY CRM 243B, 244C, 247C, 248D

Designed for the calibration and validation of methods of spectrometrical analysis on the planes of solid samples with an analyzed area of at least 4 mm in diameter: Atomic Emission Spectrometry with spark, glow discharge or laser excitation and X-ray Fluorescence Spectrometry. The CRMs complement the other members of the set, certified on March 21st by the Certificate No. 017/CR/045. They can be used within a set of nine or as individual samples.

Manufacture and Technical Parameters. The samples were chill-cast white on a massive copper block with controlled speed at a controlled temperature of the molten metal.

The samples are truncated pyramids with a base analytical surface (38x38mm), a minimum total height of 20 mm and a side ledge from 11 to 13 mm high. The samples can be used till 1 mm of the ledge height remains. The certified portion of a sample thus extends from 10 to 12 mm from the original analytical surface.

The samples are electro-spark marked on surfaces opposite to the analytical surfaces.

Shrinkage cavities and porosity which may appear in the uncertified portions of the samples due to the applied technology and the properties of the material do not affect the analytical performance of the certified portions.

Homogeneity was tested by Atomic Emission Spectrometry with an analytical area approximately 4 mm in diameter.

Tested were the random homogeneity and the trend homogeneity along the height of the certified portion and the trend homogeneity of the casting sequence. The latter test was supported by Combustion - IR Molecular Absorption Spectrometry and Thermoevolution.

Producer.


ČKD Technical Laboratories, Na Harfě 9, CZ - 190 02 Praha, Czech Republic

Fax: +420 266 036 583, E-mail: info@techlab.cz

Project Manager: Miroslav Gorný

Quality Management System ISO 9001 is in force with the producer. Production, testing and certification were carried out in compliance with the ISO-REMCO Guide 34 (2000).

Certificate No.: 017-CM-2002-03 Date of issue: 17.10.2003 Valid until: 17.10.2018


Dr. František Jelinek
Deputy Director



Page 1 from 3

SET OF LOW ALLOY CAST IRON SPECTROMETRIC CERTIFIED REFERENCE MATERIALS CZ 2002

THE SUPPLEMENT - TYPES 243, 244, 247, 248

N°	% m/m	Elements																
		C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Ti	Al	Mg	Ce	B	H ⁺	
243B	value	2.39	0.408	2.44	0.173	0.031	0.998	0.324	0.191	0.232	0.227	0.032	0.013	0.000	0.390	0.019		
	U _c	0.02	0.009	0.02	0.004	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001		
244C	value	2.57	0.715	2.15	0.022	0.012	0.344	0.248	0.361	0.092	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	
	U _c	0.03	0.007	0.02	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
247C	value	3.13	0.89	1.29	0.099	0.033	3.693	0.029	0.54	0.024	0.010	0.007	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
	U _c	0.03	0.01	0.02	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
248D	value	3.46	0.230	1.79	0.028	0.042	0.714	0.057	0.122	0.001	0.193	0.111	0.015	0.039	0.036	0.035	0.001	
	U _c	0.02	0.002	0.02	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	
N°	% m/m	Elements																
		Sn	Sb	As	Pb	Bi	Zn	Se	Te	Co	W	Nb	Zr	La	N	Fe	H ⁺	
243B	value	0.110	0.070	0.078	0.013	0.000	0.029	0.019	0.000	0.027	0.028	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	U _c	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
244C	value	0.175	0.004	0.043	0.002	0.000	0.027	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
	U _c	0.003	0.001	0.002	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
247C	value	0.040	0.002	0.012	0.002	0.007	0.019	0.000	0.007	0.007	0.002	0.048	0.009	0.023		0.000		
	U _c	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001		
248D	value	0.018	0.015	0.021	0.011	0.003	0.010	0.000	0.005	0.009	0.001	0.005	0.014	0.016		0.000		
	U _c	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001		

Certified values: bold figures with uncertainty statement
 Uncertainties: thin figures without uncertainty statement. For information only, they must not be used for validation or calibration.
 Uncertainties: U_c, expanded combined uncertainty as the ± halfwidth interval except for certified zero values for which the + interval applies.

This page is valid with the corresponding Certificate only.

The CRM were certified on: 17.10.2003

The certification terminates on: 17.10.2013

CERTIFICATION

Principle and Traceability. Certification based on an interlaboratory experiment performed by various independent analytical methods was carried out in compliance with the ISO Guide 35 (1989). The results were traced to the above CRM 241-249 A-D set and standard primary substances. The methods were validated by matrix-matching CRMs.

Methods. Atomic Emission Spectrometry with spark and glow discharge excitation and X-ray Fluorescence Spectrometry were applied on a plane of the solid sample. Crushed certified portions of the samples were analyzed by Combustion - IR Molecular Absorption Spectrometry, Thermoevolution, Instrumental Neutron Activation Analysis and by solution methods which comprised Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma excitation directly and with hydrides generation, Flame and Electro-Thermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry, Molecular Absorption Spectrometry (Spectrophotometry) and Gravimetry.

Participating laboratories:

Analytical Laboratories Plzeň, Plzeň, CZ	Škoda Auto, Mladá Boleslav, CZ
ARL, Ecublens, Switzerland	Třinecké železářny, Třinec, CZ
ČKD Technical Laboratories, Praha, CZ	U.S.Steel, Košice, Slovakia
Institute of Chemical Technology, Praha, CZ	Vítkovice, Ostrava, CZ
LECO Instrumente Plzeň, Plzeň, CZ	ŽďAS, Žďár nad Sázavou, CZ
Nová huť, Ostrava, CZ	Železářny a drátovny Bohumín, Bohumín, CZ
Physics Institute, Řež u Prahy, CZ	Železářny Hrádek, Hrádek u Rokycan, CZ
Škoda, Plzeň, CZ	

Evaluation. First the values of laboratory means were assessed technically to justify the deletion of possible outliers. Next the normal distribution of the laboratory means in each set was verified and the unrounded arithmetic averages and their standard deviations calculated.

Certified values are the averages of at least six accepted laboratory means the normal distributions of which were not rejected, rounded identically as their stated uncertainties.

Uncertainty was estimated with respect to ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (1993) and Document EURACHEM, 1995 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement as an expanded combined uncertainty. It is expressed as the \pm halfwidth interval except for certified zero values for which only the + halfwidth interval applies. The sources of the estimates of uncertainty were the standard deviation of an average of the laboratory means and a contribution of the combined inhomogeneities when found to be statistically significant. A coverage factor from 2.0 to 2.5 was applied by depending on the number of accepted laboratory means. The uncertainty statement is given by two significant figures at most and holds only for analytical areas 4 mm or more in diameter.

Uncertified values are given when less than six accepted laboratory means were available and serve only as supplementary matrix information. They must not be used for calibration and validation.

Stability and storage. The CRM materials and certified constituents are stable over the entire period of validity. The samples must be stored in a non-corrosive environment.

Users instructions. The analytical surfaces of the CRMs must be prepared prior to analysis in the same way as the analyzed samples in agreement with the Instrument Operation Instructions.