



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO DE EFEITOS DE SOBREPOSIÇÃO DE
ESPECTROS OBTIDOS POR WDXRF USANDO
O MÉTODO DE RIETVELD**

VERA LUCIA RIBEIRO SALVADOR

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Nelson Batista de lima**

**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SEPARAÇÃO DE EFEITOS DE SOBREPOSIÇÃO DE ESPECTROS
OBTIDOS POR WDXRF USANDO O MÉTODO DE RIETVELD**

VERA LUCIA RIBEIRO SALVADOR



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Dr. Nelson Batista de Lima**

"EXEMPLAR REVISADO PELO AUTOR"

SÃO PAULO

2005

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”

(Cora Coralina)

Ao Senhor

*que nos deu o Dom da vida,
nos presenteou com a liberdade,
nos abençoou com a inteligência,
nos deu a graça de lutarmos para
a conquista de nossas realizações*

agradeço

Aos meus pais (in memoriam)

e à Dulce pelo amor incondicional

dedico

Ao Edmar,

*pela contribuição na realização de
mais esta etapa de minha vida,
com muito amor, carinho e gratidão*

ofereço

Ao Dr. Nelson Batista de Lima

*pelo exemplo de professor e pesquisador
pelo incentivo, orientação, dedicação e competência,
por depositar em mim a sua confiança
por contribuir para o meu crescimento profissional
e principalmente pela amizade*

***gostaria de repetir aqui o meu respeito e
admiração e o meu muito obrigada por tudo***

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Kengo Imakuma

pela confiança em mim depositada, pela contribuição no meu conhecimento adquirido que em muito engrandeceu a minha formação profissional

À Dra. Ivone Mulakō Sato

pela amizade e pelas discussões, colaboração e apoio fornecidos a este trabalho

Ao Marcos Antonio Scapin e Wilson Santo Scapin Jr.

Principalmente pela amizade e também por serem sempre atenciosos, prestativos e colaboradores

Ao Dr. Antônio Couto

Pela amizade e apreciações, críticas e colaborações fornecidas à este trabalho

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Por permitir a realização deste trabalho

A Todos

que de alguma maneira, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho

SEPARAÇÃO DE EFEITOS DE SOBREPOSIÇÃO DE ESPECTROS OBTIDOS POR WDXRF USANDO O MÉTODO DE RIETVELD

Vera Lucia Ribeiro Salvador

RESUMO

Este trabalho apresenta uma nova metodologia para a separação de espectros sobrepostos na técnica de fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Esta metodologia permite melhorar os resultados analíticos convencionais e possibilita a determinação de espécies químicas de um mesmo elemento sem separação química, por meio da separação de espectros provenientes de transições eletrônicas de elétrons da camada de valência ou de camadas internas que sofram efeitos químicos. Com a utilização do software GSAS-EXPGUI pode-se separar linhas analíticas sobrepostas das espécies químicas presentes na amostra, possibilitando as suas determinações simultaneamente pela razão das suas intensidades. Este método tem por base a simulação de todo o perfil das linhas analíticas, a partir de parâmetros estruturais das fases constituintes, permitindo refinar parâmetros de natureza instrumental e cristalográfica. A comparação do padrão das linhas analíticas de raios X calculado com o observado e a redução das diferenças por meio do método de mínimos quadrados permitiu a obtenção de resultados quantitativos. Neste trabalho estão sendo discutidas as separações de espectros sobrepostos para as determinações das espécies químicas Cr (III), Cr (VI) e Fe (II), Fe (III), que apresentam sobreposição nas suas linhas analíticas de raios X de quase 100%.

SEPARATION OF OVERLAPPING EFFECTS IN SPECTRA FOR WDXRF USING THE RIETVELD METHOD

Vera Lucia Ribeiro Salvador

ABSTRACT

This work presents a new methodology for the overlapping spectra separation obtained by the technique of wavelength dispersion X-ray fluorescence (WDXRF). This methodology allows to improve the conventional analytic results and to facilitate the determination of chemical species of a same element without chemical separation, by means of the separation of coming spectra of electronic transitions of valence electrons or chemical effects in internal electrons. With the software "GSAS-EXPGUI" and the method of Rietveld overcomes the problem of overlapping lines of the present species in the sample and it facilitates the determination of the same ones simultaneously, without the need of samples patterns and calibration curves, what means an expressive gain in relation to other techniques. The preparation of the surface of the sample for the collection of the spectrum represents a critical stage for the acting of the analysis whose effects can be minimized being used the refinement of Rietveld, that allows the determination of the relationships of the intensities of the lines put upon by means of mathematical models, what establishes the basic conditions for obtaining of more precise results in the quantitative analysis. In the case of the determination of chemical species it can separate, for example Cr (III), Cr (VI) and Fe (II), Fe(III) that present overlapping of almost 100%.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 4.1 Transições eletrônicas e emissões das linhas K-L, K-M e L-M	9
Figura 4.2 Esquema de Moseley para mostrar a relação entre número atômico e comprimento de onda para as séries espectrais K, L e M	13
Figura 4.3 Espectro Contínuo	15
Figura 4.4 Transições eletrônicas que obedecem as regras de seleção (Van Grieken & Markowicz, 1992)	18
Figura 4.5 Diagrama dos níveis energéticos e espectro de linhas Características para o Elemento Cobre	20
Figura 4.6 Espectros $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) para o elemento cromo, para diferentes estados de oxidação, obtidos com colimadores especiais por Mazzilli (1982)	23
Figura 4.7 Absorção de Raios X	25
Figura 4.8 Curva de absorção de massa	26
Figura 4.9 Espalhamento incoerente.....	28
Figura 4.10 Efeito auger	30
Figura 4.11 Variação do rendimento de fluorescência de raios X para as séries K, L e M	31
Figura 4.12 Condições para a difração de raios X e a Lei de Bragg	34
Figura 4.13 Detector de cintilação	37
Figura 4.14 Detector proporcional com fluxo de gás	38
Figura 4.15 Esquema de funcionamento do analisador de altura de pulso (PHA)	45
Figura 5.1 Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação	

	de amostra, segundo McCusker et al (1999), nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados.	27
Figura 6.1	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L _{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L _{II}) sobrepostas	56
Figura 6.2	Fluxograma esquemático para as etapas do refinamento.....	58
Figura 6.3	Espectro das linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L _{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L _{II}) sobrepostas obtidas com o cristal analisador LiF (220), onde foram aplicados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg), evidenciando as fases presentes com a ajuda do programa GSAS-EXPGUI.. ..	59
Figura 6.4	Espectro das linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L _{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L _{II}) obtidas com o cristal analisador LiF (220), após o ajuste total pelo refinamento	60
Figura 6.5	Espectros individuais para as três espécies do elemento cromo, mostrando as posições de energia para as linhas satélites $\text{CrK}\beta'$ (menor intensidade) à esquerda das linhas $\text{CrK}\beta_{1,3}$ (maior intensidade), obtidos com colimadores especiais por Mazzilli, (1982)	68
Figura 6.6	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo a linha $\text{Cr(III)K}\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}).	70
Figura 6.7	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha $\text{Cr(III)K}\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo $94,17^\circ$	73
Figura 6.8	Espectro da linha $\text{Cr(III)K}\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento	74
Figura 6.9	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo a linha $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}).	77
Figura 6.10	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo $94,18^\circ$	79

Figura 6.11	Espectro da linha $\text{Cr(VI)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento	80
Figura 6.12	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo as linhas $\text{Cr(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e $\text{Cr(VI)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), sobrepostas.....	83
Figura 6.13	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI", para as linhas $\text{Cr(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e $\text{Cr(VI)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	85
Figura 6.14	Espectro contendo as linhas $\text{Cr(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e $\text{Cr(VI)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), obtidas com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento	86
Figura 6.15	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	90
Figura 6.16	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo $121,46^\circ$	93
Figura 6.17	Espectro da linha $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento	94
Figura 6.18	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	96
Figura 6.19	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo $121,48^\circ$	98
Figura 6.20	Espectro da linha $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento	99
Figura 6.21	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo as linhas $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	101
Figura 6.22	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os	

Figura 6.11	Espectro da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento	80
Figura 6.12	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo as linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), sobrepostas.....	83
Figura 6.13	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI", para as linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	85
Figura 6.14	Espectro contendo as linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}), obtidas com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento	86
Figura 6.15	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	90
Figura 6.16	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo 121,46°	93
Figura 6.17	Espectro da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento	94
Figura 6.18	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	96
Figura 6.19	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) com pico no ângulo 121,48°	98
Figura 6.20	Espectro da linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento	99
Figura 6.21	Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo as linhas Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	101
Figura 6.22	Primeira série de refinamento, onde foram realizados os	

ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI", para as linhas Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) 102

Figura 6.23 Espectro das linhas Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas, obtidas com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento 103

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 - Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995)	6
Tabela 4.1 Notação das Linhas Características (Tertian & Claisse, 1982) segundo Siegbahn, IUPAC e Mecânica Quântica para as Séries K e L.	19
Tabela 4.2 - Potenciais de Excitação para o Si, Cr, Zr e Pb	24
Tabela 6.1 Condições utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF), para obter os espectros contendo as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas	55
Tabela 6.2 Parâmetros do grupo de simetria para o cristal LiF	57
Tabela 6.3 Valores ajustados pela função gaussiana (GW, GV e GU), o ajuste do zero no ângulo 2θ e a razão das linhas separadas, para seis repetições do refinamento	61
Tabela 6.4 Valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação Percentual para os valores obtidos para o ajuste da função gaussiana (GW, GV e GU), do ajuste do zero no ângulo 2θ e da razão das linhas separadas no refinamento dos espectros e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2")	62
Tabela 6.5 Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a razão das intensidades das linhas $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III})	63
Tabela 6.6 Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana "GW"	64
Tabela 6.7 Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana "GV"	64
Tabela 6.8 Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana "GU"	65

Tabela 6.9	Crítério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana " R_{wp} "	66
Tabela 6.10	Crítério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana " χ^2 "	66
Tabela 6.11	Novos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação percentual para os valores obtidos para o ajuste da função gaussiana (GW, GV e GU), da razão das linhas separadas no refinamento dos espectros e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " χ^2 ")	67
Tabela 6.12	Composição das amostras preparadas para o estudo da separação das linhas do Cr(III) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) e Cr(VI) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	69
Tabela 6.13	Condições utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF), para obter os espectros contendo as linhas Cr (III) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) e Cr(VI) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}) sobrepostas	71
Tabela 6.14	Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Cr(III) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), para R_{wp} e " χ^2 ", para nove repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)	75
Tabela 6.15	Crítério de Chauvenet ($ x_i - \bar{x} $) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(III) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), GU, GV e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " χ^2 ")	76
Tabela 6.16	Crítério de Chauvenet ($k_{(n), s}$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(III) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), GU, GV e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " χ^2 ").	76
Tabela 6.17	Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Cr(VI) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), para R_{wp} e " χ^2 ", para nove repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)	81
Tabela 6.18	Crítério de Chauvenet ($ x_i - \bar{x} $) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI) $K\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II}), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " χ^2 ")	82

Tabela 6.19	Cr�terio de Chauvenet ($k_{(n)}, s$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").	82
Tabela 6.20	Valores ajustados para a fun�o gaussiana (GW, GV e GU), para a razão das linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) para R_{wp} e "CHI**2", para seis repeti�es do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de varia�o percentual (CV)	87
Tabela 6.21	Cr�terio de Chauvenet ($ x_i - \bar{X} $) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades das linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2")	88
Tabela 6.22	Cr�terio de Chauvenet ($k_{(n)}, s$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").	88
Tabela 6.23	Composi�o das amostras preparadas para o estudo da separa�o das linhas do Fe (II) K $\beta_{1.3}$ e Fe (III) K $\beta_{1.3}$	89
Tabela 6.24	Condi�es utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF), para obter os espectros contendo as linhas Fe (III)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) e Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) sobrepostas	91
Tabela 6.25	Valores ajustados para a fun�o gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$), para R_{wp} e "CHI**2", para tr�s repeti�es do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de varia�o percentual (CV)	95
Tabela 6.26	Valores ajustados para a fun�o gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$), para R_{wp} e "CHI**2", para tr�s repeti�es do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de varia�o percentual (CV)	100
Tabela 6.27	Valores ajustados para a fun�o gaussiana (GW, GV e GU), para a razão das linhas Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) / Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M $_{III,II}$) para R_{wp} e "CHI**2", para tr�s repeti�es do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de varia�o percentual (CV)	104

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Fluorescência de Raios X	4
3.2. Método Rietveld	6
4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	9
4.1. Aplicações	9
4.2. Histórico	12
4.3. Emissão do Espectro de Raios X	14
4.3.1. Espectro Contínuo	14
4.3.2. Espectro de Linhas Características de Raios X	17
4.4. Linhas Satélites X	21
4.5. Efeitos Químicos ou de Valência em Linhas Características de Raios X	21
4.6. Potenciais de Excitação	22
4.7. Propriedades dos Raios X	23
4.7.1. Absorção	23
4.7.2. Coeficiente de Absorção Linear	24
4.7.3. Coeficiente de Absorção de Massa	24
4.7.4. Barreira de Absorção - Absorção Edge	26
4.8. Espalhamento	27
4.8.1. Espalhamento Coerente	27
4.8.2. Espalhamento Incoerente	28
4.9. Efeito Auger	29
4.10. Rendimento de Fluorescência de Raios X	30

4.11. Equipamentos	31
4.11.1. Tubos de Raios X	31
4.11.2. Colimadores	32
4.11.3. Cristal Analisador	33
4.11.4. Princípios da Difração de Raios X	33
4.11.5. Detectores de Raios X	36
4.11.6. Amplificadores	38
4.11.7. Analisador de Altura de Pulso – PHA	38
5. MÉTODO DE RIETVELD	40
5.1. Método de Rietveld Aplicado à Difração de Raios X	40
5.1.1. Princípios do Método	40
5.1.2. Principais parâmetros de Refinamento	41
5.1.3. Programas Computacionais	42
5.1.4. Metodologia de Refinamento	43
5.1.5. Indicadores Estatísticos	46
5.2. Método de Rietveld Aplicado à Fluorescência de Raios X	46
5.2.1. Introdução	46
5.2.2. Obtenção do Arquivo de Dados Inicial	47
5.2.3. Definição do Arquivo de Entrada	48
5.2.4. Introdução das Variáveis no Arquivo de Entrada	49
5.2.5. Arquivo de Saída	51
5.3. Avaliação do Refinamento	51
6. PARTE EXPERIMENTAL	52
6.1. Metodologia	52
6.2. Amostras	52
6.3. Espectros	53
6.4. Separação das Linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II})	54
6.4.1. Refinamento da Estrutura do Cristal	

Analizador LiF	54
6.4.1.1. Amostra	54
6.4.1.2. Seleção dos Dados de Entrada Experimentais	54
6.4.1.3. Seleção dos Dados de Entrada Estruturais	56
6.4.1.4. Evolução do Refinamento	57
6.4.1.5. Resultados do refinamento	59
6.4.1.6. Validação da metodologia aplicada	61
6.5. Separação das Linhas Cr(III)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})	68
6.5.1. Refinamento da Estrutura do Cristal Analizador LiF	69
6.5.1.1. Amostra	69
6.5.1.2. Seleção dos dados de entrada experimentais	70
6.5.1.3. Estudo da amostra contendo apenas Cr(III)	70
6.5.1.3.1. Seleção dos dados de entrada estruturais	72
6.5.1.3.2. Evolução do Refinamento	72
6.5.1.3.3. Resultados do refinamento	72
6.5.1.3.4. Validação da metodologia aplicada	73
6.5.1.4. Estudo da amostra contendo apenas Cr(VI)	77
6.5.1.4.1. Seleção dos dados de entrada estruturais	77
6.5.1.4.2. Evolução do Refinamento	78
6.5.1.4.3. Resultados do refinamento	78
6.5.1.4.4. Validação da metodologia aplicada	79

6.5.1.5. Estudo da amostra contendo Cr(III) e Cr(VI)	83
6.5.1.5.1. Seleção dos dados de entrada estruturais	83
6.5.1.5.2. Evolução do Refinamento	84
6.5.1.5.3. Resultados do refinamento	84
6.5.1.5.4. Validação da metodologia aplicada	85
6.6. Separação das Linhas Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$	89
6.6.1. Refinamento da Estrutura do Cristal Analisador LiF	89
6.6.1.1. Amostra	89
6.6.1.2. Seleção dos dados de entrada experimentais	89
6.6.1.3. Estudo da amostra contendo apenas Fe(III)	90
6.6.1.3.1. Seleção dos dados de entrada estruturais	92
6.6.1.3.2. Evolução do Refinamento	92
6.6.1.3.3. Resultados do refinamento	92
6.6.1.3.4. Validação da metodologia aplicada	93
6.6.1.4. Estudo da amostra contendo apenas Fe(II)	95
6.6.1.4.1. Seleção dos dados de entrada estruturais	95
6.6.1.4.2. Evolução do Refinamento	96
6.6.1.4.3. Resultados do refinamento	97
6.6.1.4.4. Validação da metodologia aplicada	98
6.6.1.5. Estudo da amostra contendo Fe(III) e Fe(II)	100
6.6.1.5.1. Seleção dos dados de	

	entrada estruturais	100
6.6.1.5.2.	Evolução do Refinamento	100
6.6.1.5.3.	Resultados do refinamento	102
6.6.1.5.4.	Validação da metodologia aplicada	103
7.	CONCLUSÕES	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1. INTRODUÇÃO

A química analítica, com o rápido avanço tecnológico, vem contribuindo muito, com o estabelecimento de metodologias cada vez mais sensíveis, seletivas e confiáveis, devido à grande necessidade de se contar com ferramentas analíticas seguras nas determinações quantitativas e qualitativas de elementos químicos contidos em uma ampla variedade de materiais.

Esta procura por novas alternativas rápidas e seguras tem propiciado o desenvolvimento de muitas técnicas analíticas instrumentais que, além de representar um sólido avanço na sua própria área, tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitas aplicações nas diversas áreas de atuação.

A fluorescência de raios X, entre estas novas técnicas analíticas instrumentais, tem se destacado, principalmente pela rapidez nas suas determinações de maiores, menores e micros constituintes em materiais diversos, que freqüentemente requerem rápidas identificações ou mesmo quantificações em análises de caráter exploratório, nas áreas de química, metalurgia, geologia, arqueologia, artes, ciência dos materiais, biologia, bioquímica, polímeros, criminalística entre outras; onde a cada ano que passa vem aumentando o número de usuários e de aplicações.

Hoje com o avanço da tecnologia, novas exigências têm sido requisitadas pelos usuários como, por exemplo, a determinação das espécies de um mesmo elemento químico, presentes na amostra. Na fluorescência de raios X, o habitual nos software dos equipamentos comerciais é a utilização das transições eletrônicas nas camadas mais internas dos átomos, para a identificação e quantificação de um elemento químico, desta forma, sempre temos a determinação total dos elementos químicos e não das suas espécies presentes nas amostras.

Para a identificação das espécies químicas com a técnica de fluorescência

de raios X, é necessário gerar espectros contendo as linhas analíticas provenientes de transições eletrônicas envolvendo elétrons de camadas de valência, onde a sobreposição das mesmas é praticamente total. Na literatura encontram-se alguns trabalhos envolvendo a determinação das espécies de alguns elementos químicos, por meio da modificação de acessórios do espectrômetro de fluorescência de raios X e utilização de modelos matemáticos muito trabalhosos, envolvendo até processos de deconvolução das linhas sobrepostas.

Nesta nova metodologia apresentada neste trabalho, o processo de separação dos espectros sobrepostos é simples e relativamente rápido. Na primeira etapa é necessário ter o conhecimento das características cristalográficas do cristal analisador utilizado no espectrômetro de fluorescência de raios X e a obtenção do espectro contendo as linhas sobrepostas, provenientes de transições eletrônicas envolvendo camadas de valência do elemento químico em questão.

Na etapa seguinte a utilização do software "GSAS and EXPGUI PACKAGES" criado por Larson & Dreele (2000) e Toby (2001), que vem sendo aplicado na técnica de difração de raios X, para ajuste de padrão cristalográfico, sendo que na metodologia apresentada é utilizado para ajustar o pico contendo as linhas sobrepostas, para que possamos obter a razão entre as mesmas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia de separação de espectros sobrepostos obtidos pela técnica de fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), utilizando-se o método de Rietveld para obter-se uma relação entre as suas intensidades.

Por meio desta nova metodologia é possível a determinação de espécies químicas de um mesmo elemento sem separação química, por meio da separação dos espectros provenientes de transições eletrônicas de elétrons de camada de valência ou que apresentem efeitos químicos devidos às ligações com outros elementos.

O método de Rietveld, quando aplicado na determinação das relações das intensidades de linhas sobrepostas utilizando modelos matemáticos, pode estabelecer razões entre estas linhas, fornecendo as condições básicas, para a determinação quantitativa das espécies dos elementos químicos presentes na amostra.

Aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho, podem ser separados espectros que apresentam superposição quase total, como no caso da separação de espécies químicas de Cr (III) e Cr (VI) e de Fe (II) e Fe (III), que apresentam uma sobreposição de quase 100%.

É importante ser salientada a importância desta metodologia, para os estudos ambientais, onde apenas a presença de Cr (VI) traz graves problemas de toxidez. No caso de alguns estudos geológicos e tecnológicos a relação entre Fe (II) e Fe (III) é muito importante ser determinada para os estudos do comportamento e propriedades dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Conforme Jenkins et al. (1981); Müller (1972); Tertian & Claisse (1982); Williams (1987) e Van Grieken & Markowicz (1993), a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), consiste em incidir um feixe de raios X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes que são características para cada elemento químico (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas do átomo).

A técnica WDXRF, também permite a identificação e a quantificação de íons. Para isto é necessário medir o comprimento de onda de uma transição eletrônica, proveniente de um elétron da camada de valência do átomo, ou de elétrons que tenham a sua energia de ligação modificada por efeitos químicos devido às ligações de outros átomos na molécula. Este tipo de determinação é muito trabalhoso, pois só pode ser realizado por meio de separações de linhas analíticas com a utilização de processos matemáticos.

Asada et al. (1975) estudaram o efeito do estado de oxidação na intensidade das linhas K-M_V e K-M_{IV}, provenientes das transições eletrônicas, que envolvem o nível 3d nos elementos de transição. Utilizou um equipamento disponível comercialmente (espectrômetro WDXRF) em uma forma ligeiramente modificada. As relações de intensidade das linhas (K-M_V / K-M_{III}) para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu, como também para as linhas K-M_V e K-M_{IV} (radiação satélite) para V, Cr e Mn, foram investigadas. Os resultados sugeriram que mudanças nas intensidades das linhas K-M_V e K-M_{IV}, podem ser aplicadas na determinação do número de oxidação de um elemento químico, quando este está na forma de óxido.

Urch & Wood (1978) estudaram as variações das valências do manganês em minerais, usando as linhas do manganês $K-M_{III,II}$ e $K-M_{IV}$. Concluíram que nas análises de amostras geológicas por fluorescência de raios X é possível também a determinação do estado de oxidação para qualquer espécie de manganês presente.

Tanninen et al. (1985) utilizaram o espectro de emissão K-M para a determinação da valência do ferro. Estudaram a relação das intensidades das linhas $K-L_{III,II}$ e $K-M_{IV}$ em amostras de soldas.

Iwatsuki & Furasawa (1987) utilizaram a razão das intensidades: $K-N_{III} / K-M_{III,II}$, para estudar os estados de oxidação químicos para o As, Se e Br.

Klockenkämper & Koch (1989) determinaram as três fases do alumínio presentes em um aço (alumínio metálico, nitreto de alumínio e óxido de alumínio). Estas fases do alumínio têm significado especial para os estudos de metalurgia, necessitando serem distinguidas. Isto foi possível com a determinação das linhas K-M das três espécies.

Pinkerton et al. (1990) estudaram a variação da valência do S, utilizando modelos matemáticos.

Nestes últimos cinco anos, muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos para resolver os problemas de interferências espectrais, para minimizar erros de exatidão de resultados analíticos por fluorescência de raios X, sendo que os mais recentes estão utilizando métodos quimiométricos. (Martens & Naes, 1991, Zupan & Gasteiger, 1993, Ferreira et al., 1999).

Nagata (2001) estudou vários métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X.

Bueno et al. (2005), utilizaram métodos de quimiometria para estudo de classificação de plantas.

3.2. MÉTODO RIETVELD

O método de Rietveld é muito usado na técnica de difração de raios X. Na fluorescência de raios X este método pode ser aplicado para separar linhas sobrepostas, onde se pode obter a razão entre estas linhas.

O método de refinamento da estrutura cristalina, proposto por Rietveld (1969), foi uma das primeiras técnicas analíticas de difração de agregados policristalinos.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural. O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.

O termo refinamento utilizado no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Young (1995) editou um método contendo o modelo estrutural proposto por Rietveld, incluindo os seguintes parâmetros:

- Parâmetros de estrutura cristalina: coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, deslocamentos vibratórios dos átomos, densidade das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos (α, β, γ) entre os vetores.
- Parâmetros de perfil das reflexões: largura das reflexões, assimetria e forma.
- Parâmetros globais: funções de fundo de escala
- Parâmetros de intensidade: ajuste da altura de todas as reflexões do espectro observado.

Larson and Von Dreele (2000) desenvolveram o Programa GSAS (*“General Structure Analysis System”*) para ajuste de perfil de difração, no “Los Alamos National Laboratory” .

Entre os vários trabalhos que utilizam o método de Rietveld podemos citar o utilizado por Santos (1990) no estudo de cerâmicas piezelétricas, e por Carvalho (1996) no refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana. A técnica foi aplicada a difratogramas visando à análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia (Fancio, 1999) e também na análise quantitativa de misturas de quartzo-hematita e quartzo-calcita (Fronzaglia, 1999).

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) foi extensamente modificada. O programa DBW (Young & Wiles, 1981; Young et al., 1995) foi o mais utilizado para a aplicação do método de Rietveld até 1995.

Segundo Bish e Post (1989) e Young, (1995), o programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, está sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional, tendo constantes atualizações.

Young (1995) lista os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995).

Programa Computacional	Referência
Rietveld	Rietveld (1969)
Rietveld	Hewat (1973)
PFLS	Toraya e Marumo (1980)
DBW	Wiles e Young (1981)
X-ray Rietveld System	Baerlocher (1982)
LHPM1	Hill e Howard (1986)
GSAS	Larson e Von Dreele (1988)

4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Fluorescência de Raios X (XRF) está fundamentada na emissão atômica e no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação por uma fonte de raios X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico), gerando uma vacância. Em frações de segundo, para a estabilização do átomo, elétrons das camadas eletrônicas mais externas locomovem-se rapidamente para as vacâncias geradas, liberando uma diferença de energia existente entre os dois níveis eletrônicos envolvidos. Na Figura 4.1 está mostrado um esquema onde podem ser observadas as transições das séries K-L, K-M e L-M.

O processo de transição envolve níveis de energia que são característicos para cada elemento químico, desta forma a energia emitida, também é característica para cada elemento, podendo ser utilizada na sua identificação. A intensidade da radiação emitida, também é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra, permitindo desta forma, a sua quantificação.

4.1 - APLICAÇÕES

A técnica de fluorescência de raios X oferece algumas vantagens em relação a outras técnicas analíticas, especialmente em relação às características físicas da amostra (sólida, pó, precipitado, líquida, líquido viscoso, compostos orgânicos), não necessitando de pré-tratamentos de solubilização na preparação da amostra.

Para uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de fluorescência de raios X, também apresenta vantagens, fornecendo em alguns minutos uma rápida avaliação qualitativa e semiquantitativa dos seus constituintes.

A técnica de fluorescência de raios X não apresenta efeitos químicos

uma vez que os elétrons envolvidos pertencem às camadas mais internas, desta forma, a intensidade da radiação emitida independe da forma química em que o elemento se encontra. Também, como as demais, apresenta algumas limitações como o efeito de interferência matricial. Hoje estas limitações já estão muito reduzidas devido ao desenvolvimento de diversos programas de software de correções matriciais.

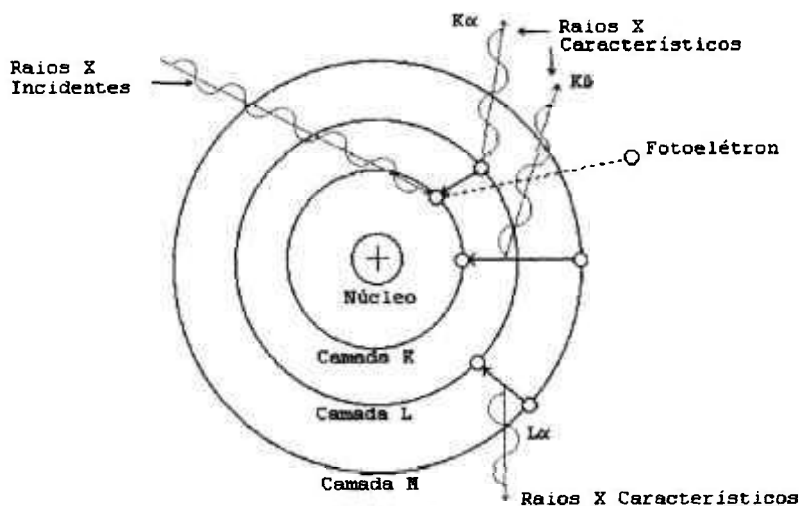


Figura 4.1 – Transições eletrônicas e emissões das linhas das séries K-L, K-M e L-M

Até a metade da última década dos anos 60, a XRF era utilizada apenas em espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WDXRF, "wavelength dispersive X-ray fluorescence"), baseados na lei de Bragg, necessitam de cristais analisadores para separar as radiações características que emergem da amostra, as quais para serem detectadas, necessitam que o cristal analisador e o detector tenham um movimento sincronizado e preciso.

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de separar raios X de energias próximas, foi possível o desenvolvimento dos equipamentos de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF,

“energy dispersive X-ray fluorescence”), e mais recentemente o desenvolvimento dos equipamentos de micro fluorescência de raios X (μ EDXRF, “micro energy dispersive X-ray fluorescence”), que permite analisar áreas muito pequenas (aproximadamente 50 μ m de diâmetro) com a utilização de micro capilares para direcionar o feixe de raios X.

Um outro tipo de espectrômetro que utiliza os princípios básicos da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia é o de Reflexão Total (TRXRF, “total reflection X-ray fluorescence”), que tem sido utilizado principalmente nas análises de elementos traços (na faixa de ppb, parte por bilhão). Neste tipo de equipamento geralmente são analisadas amostras líquidas e em volumes pequenos, da ordem de microlitros. Este tipo de equipamento está sendo muito aplicado em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, biologia, medicina, gemologia, arqueologia, balística, etc., especificamente em análises de contaminantes de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e produtos de alta pureza. Para a análise de materiais sólidos, estes devem passar por um processo de solubilização por digestão química e diluição apropriada, apresentando ainda a vantagem de necessitar de quantidades muito pequenas de amostra (da ordem de miligramas) para a digestão.

A correção do efeito de matriz, como a absorção e a intensificação dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra, que ocorrem na EDXRF e WDXRF não ocorrem na TRXRF, pois são utilizadas quantidades muito pequenas das amostras (< 10 μ L de amostras líquidas e evaporados ou < 10 μ g de amostras sólidas) depositadas em um suporte, de modo a formar um filme fino. Dessa forma, não há necessidade de correção para o efeito matriz, podendo-se utilizar nas análises quantitativas uma regressão linear simples entre as intensidades dos raios X e as concentrações dos elementos presentes nas amostras.

A técnica de EDXRF apresenta menor complexidade instrumental que a WDXRF e por este motivo tem sido muito utilizada nestes últimos anos, tanto

para análise qualitativa quanto para quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas (sem tratamento químico) e da ordem de 1 a 100 ppb para amostras líquidas (com tratamento de pré-concentração). Devido a estes fatores, esta técnica tem se sobressaído em análises multielementares, devido a sua simplicidade, velocidade e baixo custo analítico.

4.2. HISTÓRICO (Bertin, 1978; Van Grieken e Markowicz, 1993)

Em 1895 Röntgen trabalhando com descargas elétricas em uma ampola de Crookes, constatou que da região do vidro onde incidiam os raios catódicos (elétrons) emanava uma radiação, que provocava luminosidade em substâncias fluorescentes. Devido às suas características e origem desconhecidas, chamou-a de raios X.

Esta descoberta proporcionou o desenvolvimento de quatro grandes campos de pesquisas: a radiografia médica, a radiografia industrial, a difração de raios X e a fluorescência de raios X.

A descoberta dos raios X e a sua possível utilização na química analítica foram despercebidas até 1913, quando Moseley mostrou a relação entre o número atômico (Z) e o comprimento de onda (λ) para as séries espectrais de linhas de emissão para cada elemento, como pode ser visto no esquema mostrado na figura 4.2.

Moseley utilizou pela primeira vez um equipamento de raios X, que era muito primitivo, onde a própria amostra funcionava como alvo e tubo gerador. As altas temperaturas geradas impediam que substâncias voláteis ou de baixo ponto de fusão fossem analisadas.

Siegbahn, entre 1913 e 1923, calculou os comprimentos de onda das emissões de raios X secundárias para todos os elementos químicos.

O progresso da XRF continuou em 1922 com Hadding, utilizando os espectros de raios X para análise química de minérios. Três anos mais tarde,

Coster e Hevesy descobriram o Hf (primeiro elemento químico identificado pelo espectro de raios X).

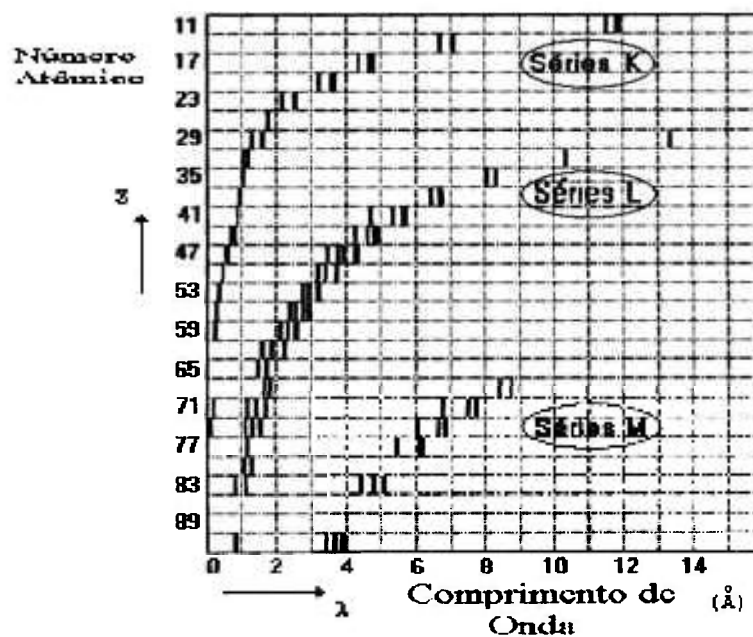


Figura 4.2 – Esquema de Moseley para mostrar a relação entre número atômico e comprimento de onda para as séries espectrais K, L e M.

Em 1928, Geiger e Müller desenvolveram um detector a gás com alto grau de confiança. Em 1938 a empresa Hilger and Watts Lta. disponibilizou comercialmente, o primeiro espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda, desenhado por Laby e em 1948 Friedman e Birks construíram o protótipo do primeiro equipamento comercial com tubo de raios X.

Os primeiros equipamentos comerciais surgiram no início da década de 1950. Os pulsos produzidos pelos detectores eram muito pequenos para fins de processamento e precisavam ser amplificados. Isto foi conseguido com um pré-amplificador, colocado próximo à saída do detector, juntamente com um

amplificador para aumentar o seu ganho. A intensidade final dos pulsos depende de três fatores: energia dos fótons de raios X incidentes, ganho do detector e do amplificador. Este modelo de equipamento não possuía vácuo, desta forma só era possível a determinação de elementos de número atômico superior ao Ti (22).

Na década dos anos 1960, com o surgimento e utilização do LiF (Fluoreto de Lítio) como cristal analisador e os tubos de raios X de Cr e Rh, tivemos um ótimo avanço no desempenho da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda. Atualmente, praticamente todos os equipamentos possibilitam a determinação dos elementos químicos a partir do ${}^9\text{F}$, sendo possível com o auxílio de cristais analisadores especiais, a determinação a partir do ${}^4\text{Be}$.

4.3 - EMISSÃO DO ESPECTRO DE RAIOS X

Os raios X podem ser produzidos por meio do bombardeamento dos materiais com elétrons, raios gama, partículas ou mesmo por raios X produzidos por um tubo de raios X. Quando produzido por este último, podemos observar dois tipos distintos de espectros de raios X: o espectro contínuo e o espectro de linhas características.

4.3.1 - Espectro Contínuo

O espectro contínuo (Figura 4.3), também conhecido como espectro geral, espectro branco, contínuo ou "Bremsstrahlung", é característico por quatro aspectos:

- faixa contínua de comprimento de onda (similar à luz branca).
- λ_0 - limite mínimo brusco do lado de menor comprimento de onda:

$$\lambda_0 (\text{Å}) = \frac{h \cdot c}{V (\text{keV})} \quad (4.1)$$

onde:

- h** é a constante de Planck = $6,6 \cdot 10^{-27}$ erg . s
- c** é a velocidade da luz no vácuo = $3 \cdot 10^{10}$ cm.s⁻¹.

Sendo **h** e **c** constantes, podem ser substituídas por seus valores, e lembrando que **1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ joules** e **1 nm = 10^{-9} m**, pode-se reescrever a equação (4.1) na forma:

$$\lambda_0 (\text{Å}) = \frac{12,4 (\text{kev} \cdot \text{Å})}{\dots V (\text{keV})} \quad (4.2)$$

- intensidade máxima ocorre aproximadamente em:

$$\lambda_{max} \cong 1,5 \lambda_0 \quad (4.3)$$

- diminuição gradativa na intensidade para comprimentos de onda maiores.

O espectro contínuo aparece quando elétrons de alta energia (velocidade) sofrem desaceleração ao se chocarem com os átomos do anodo do tubo de raios X (colisões inelásticas). Um elétron pode sofrer uma série de colisões até finalmente perder toda a sua energia. Daí vem o termo em alemão "Bremsstrahlung", que significa literalmente radiação decorrente de freamento.



Figura 4.3 - Espectro Contínuo.

A intensidade de emissão do espectro contínuo em função do comprimento de onda é dada pela relação de Kramer (Bertin, 1978; Lachance & Claisse, 1994):

$$I(\lambda) = C i Z \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (4.4)$$

onde: **C** é uma constante,
i é a corrente aplicada ao tubo de raios X e
Z é o número atômico do material do ânodo do tubo de raios X.

O comprimento de onda mínimo (λ_0) corresponde à energia máxima a que os elétrons estão submetidos, ou seja, a tensão máxima que o tubo de raios X está sendo operado.

O comprimento de onda máximo é obtido pela diferenciação da relação de Kramer:

$$\frac{dI}{d\lambda} = 0 \quad (4.5)$$

O espectro contínuo de raios X depende da tensão e da corrente aplicadas ao tubo de raios X e do material do anodo do tubo de raios X. Quando a tensão do tubo aumenta, o comprimento de onda mínimo diminui e a intensidade dos raios X aumenta.

A intensidade dos raios X do espectro contínuo é proporcional à corrente aplicada ao tubo de raios X, portanto para o espectro contínuo, observa-se a seguinte relação:

$$I \propto i \cdot Z \cdot V^2 \quad (4.6)$$

onde: **I** é dado em contagens por segundo,
i é dado em A,

Z número atômico e
V é dado em keV.

4.3.2 - Espectro de Linhas Características de Raios X

O espectro de linhas características de raios X consiste de uma série de comprimentos de onda discretos (linhas espectrais) características de cada elemento químico que está presente na amostra.

Quando um fóton de raios X energético interage com um átomo, muitos fenômenos podem ocorrer. Uma das interações envolve a transferência da energia do fóton para um elétron desse átomo (camada K ou L), resultando na sua ejeção (Figura 4.1). Em curto espaço de tempo as transições eletrônicas internas podem produzir as radiações fluorescentes.

Essas transições eletrônicas obedecem a critérios de seleção de acordo com a teoria atômica quântica. Para que uma transição eletrônica ocorra, dando origem a uma linha característica de fluorescência de raios X, é necessário que sejam obedecidas as três regras de seleção:

$$\Delta n \neq 0 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (4.7)$$

onde: **n** é o número quântico principal;
l é o número quântico azimutal e
j é o momento angular total.

As transições previstas por essas regras de seleção podem ser observadas na Figura 4.4.

Segundo Siegbahn (Bertin, 1978; Van Grieken e Markowicz, 1993), as várias séries do espectro de raios X possuem as seguintes notações:

- as linhas são escritas com letras maiúsculas indicando o nível final da transição envolvida. Por exemplo: espectro K corresponde às transições de elétrons que terminam na camada K.

- as letras maiúsculas são seguidas de letras gregas minúsculas, subscrita seguidas de números. Por exemplo: $K\alpha_1$.

Esta notação, embora muito utilizada, não dá uma idéia clara da transição eletrônica envolvida, existindo outras que são utilizadas, como podem ser observadas na Tabela 4.1.

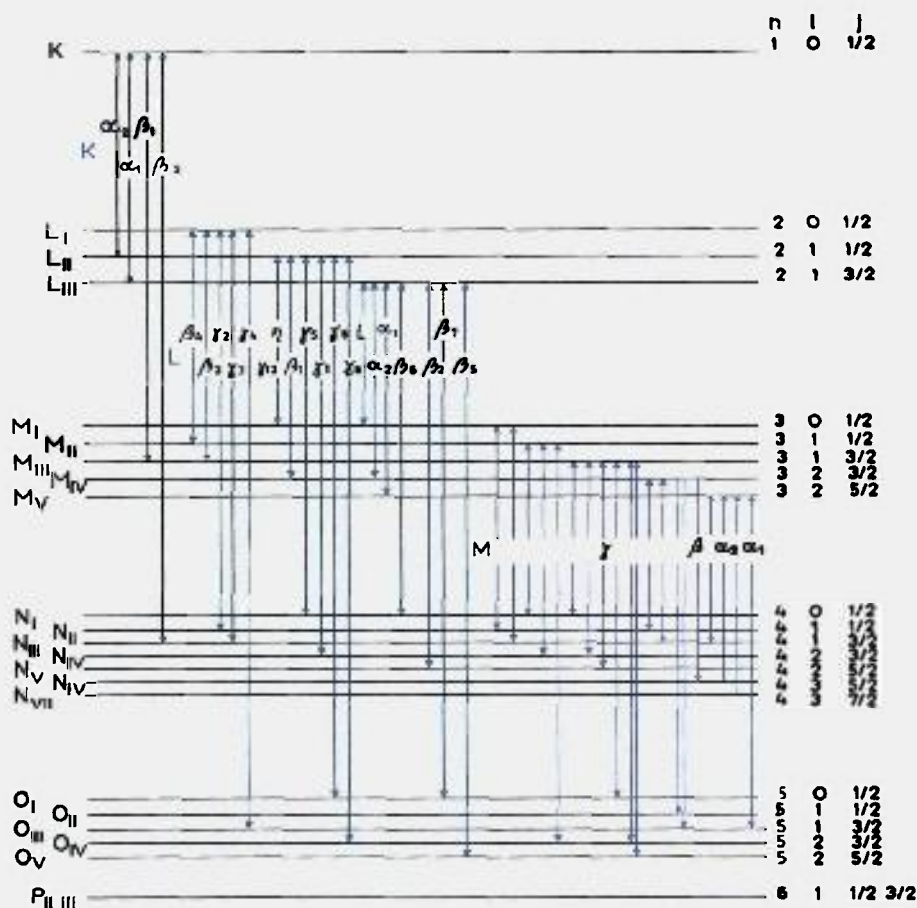


Figura 4.4 - Transições Eletrônicas que Obedecem as Regras de Seleção (Van Grieken & Markowicz, 1992)

Tabela 4.1 - Notação das Linhas Características (Tertian & Claisse, 1982) segundo Siegbahn, IUPAC e Mecânica Quântica para as Séries K e L

Siegbahn	IUPAC	Quântica
$K_{\alpha 1}$	K-L ₃	2p(3/2)-1s
$K_{\alpha 2}$	K-L ₂	2p(1/2)-1s
$K_{\beta 1}$	K-M ₃	3p(3/2)-1s
$L_{\alpha 1}$	L ₃ -M ₅	3d(5/2)-2p(3/2)
$L_{\alpha 2}$	L ₃ -M ₄	3d(3/2)-2p(3/2)
$L_{\beta 1}$	L ₂ -M ₄	3d(3/2)-2p(1/2)
$L_{\beta 2}$	L ₃ -N ₅	4d(5/2)-2p(3/2)
$L_{\beta 6}$	L ₃ -N ₁	4s(1/2)-2p(3/2)
$L_{\gamma 1}$	L ₂ -N ₄	4d(3/2)-2p(1/2)
$L_{\gamma 2}$	L ₁ -N ₂	4p(1/2)-2s(1/2)
$L_{\gamma 3}$	L ₁ -N ₃	4p(3/2)-2s(1/2)
$L_{\eta 1}$	L ₂ -M ₁	3s(1/2)-2p(1/2)

Cada linha característica pode ser representada pela diferença entre as energias inicial e final de ligação dos elétrons aos níveis envolvidos na transição, portanto para a linha $K_{\alpha 1}$ ou K-L_{III} temos:

$$E(K_{\alpha 1}) = \Delta E = E(K) - E(L_{III}) \quad (4.8)$$

OU

$$\lambda (K\alpha_1) = \frac{12,4}{E \text{ (keV)}} = \frac{12,4}{E(K) - E(L_{III})} \quad (4.9)$$

Na Figura 4.5 é mostrado o espectro K das linhas características para o elemento cobre, onde se pode observar a presença das linhas $K\alpha_1$ (K-L_{III}), $K\alpha_2$ (K-L_{II}), $K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e $K\beta_5$ (K-M_V) produzidas pelas transições eletrônicas entre os níveis permitidos do átomo de cobre.

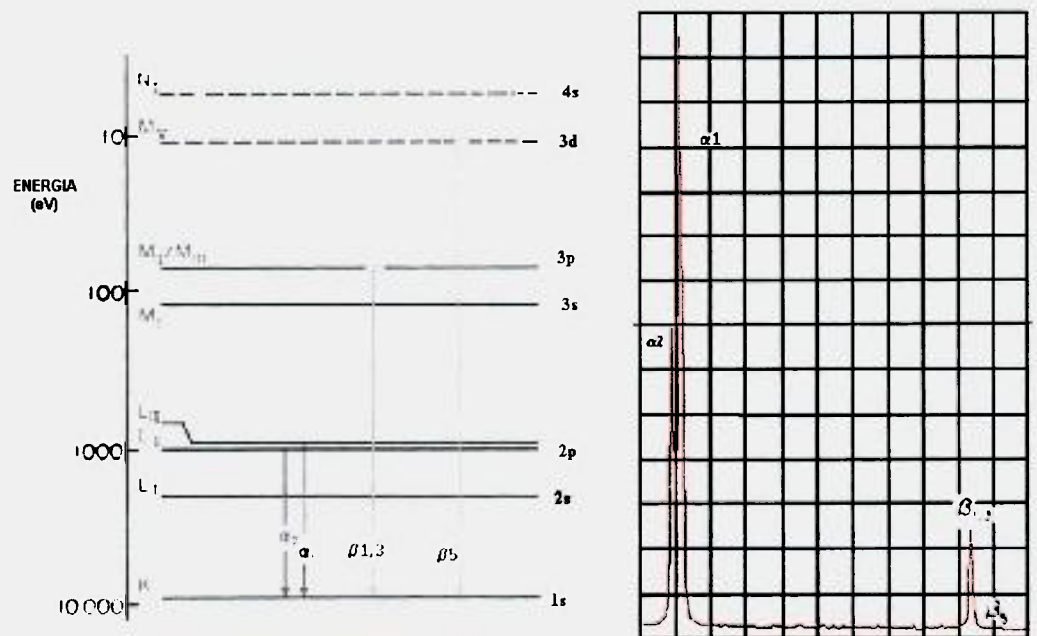


Figura 4.5 - Diagrama dos Níveis Energéticos e Espectro de Linhas Características para o elemento Cobre

4.4. –LINHAS SATÉLITES

Algumas linhas de raios X podem ter uma energia diferente da série de linhas pertencentes ao diagrama normal de energia. Quando é verificada a presença destas linhas no espectro, elas recebem a denominação de linhas satélites, possuem uma intensidade muito baixa e praticamente não influenciam nas análises dos elementos químicos contidos na amostra.

A origem destas linhas de raios X, que não pertencem ao diagrama normal de energia, surge devido à dupla ionização de um átomo por impacto de elétrons. A probabilidade de uma transição com múltiplos elétrons resultar na emissão de linhas de raios X satélite é consideravelmente maior para elementos de número atômico pequeno que para médios e altos. Os comprimentos de onda das linhas K satélite podem ser encontrados tabelados (Van Grieken & Markowicz, 1992).

4.5 - EFEITOS QUÍMICOS OU DE VALÊNCIA EM LINHAS CARACTERÍSTICAS DE RAIOS X

Considerando-se que a emissão das linhas características de raios X é um processo de transição que ocorre com os elétrons mais internos de um átomo é razoável supor que os elétrons mais externos, ou de valência apresentam pequeno ou nenhum efeito sobre as emissões de linhas características de raios X. Porém, isto não é completamente verdade para as linhas K, principalmente para os elemento de número atômico baixo e linhas L ou M de elementos com número atômico mais alto onde o estado físico e o químico da combinação dos elementos afetam as radiações características (Van Grieken & Markowicz, 1992).

As mudanças, observadas no comprimento de onda nas linhas características de raios X, quando ocorre uma combinação química, podem ser classificadas em três grupos:

- mudança no comprimento de onda, que pode ocorrer em comprimentos de onda maiores ou menores devido ao novo arranjo eletrônico formado e são da ordem de alguns elétrons volts,

- distorção na forma do pico dão alguma indicação da distribuição de energia dos elétrons que ocupam posições próximas ou na camada de valência e
- mudança na intensidade, das radiações características são resultados das alterações nas probabilidades de excitação dos elétrons que sofrem transições.

Em várias linhas de emissão de raios X características, para os metais de transição, pode-se observar a influência de "efeitos químicos", que não são exclusivos para os raios X que se originam de transições de elétrons da camada de valência (3d) para os orbitais internos.

A linha $K\beta_1$ (K-M_{III}) que surge da transição eletrônica $3p \rightarrow 1s$, na realidade consiste de transições eletrônicas provenientes de dois níveis energéticos: $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$, portanto deveriam produzir duas radiações, mas como possuem praticamente a mesma energia, produzem uma única linha $K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}).

Na Figura 4.6 é mostrado os espectros $K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), obtidos com colimadores especiais por Mazzilli (1982), para o elemento cromo. Os espectros são semelhantes para combinações nas quais o cromo aparece com oxidação zero, +3 e +6, com pequenas deslocamentos na posição de pico. Pode-se observar a presença $K\beta'$ (pico satélite) no lado de baixa energia do pico principal.

Para a determinação de espécies químicas com a técnica de fluorescência de raios X, estas pequenas mudanças na posição das linhas características podem ser utilizadas para medir o comprimento de onda das transições eletrônicas envolvendo a transferência de elétrons na camada de valência.

4.6 - POTENCIAIS DE EXCITAÇÃO

Para que um elétron seja retirado de uma camada eletrônica, o fóton incidente deve ter energia maior ou igual à que liga esse elétron ao núcleo. Na

Tabela 4.2 encontram-se exemplos de potenciais de excitação para o Si, Cr, Zr e Pb.

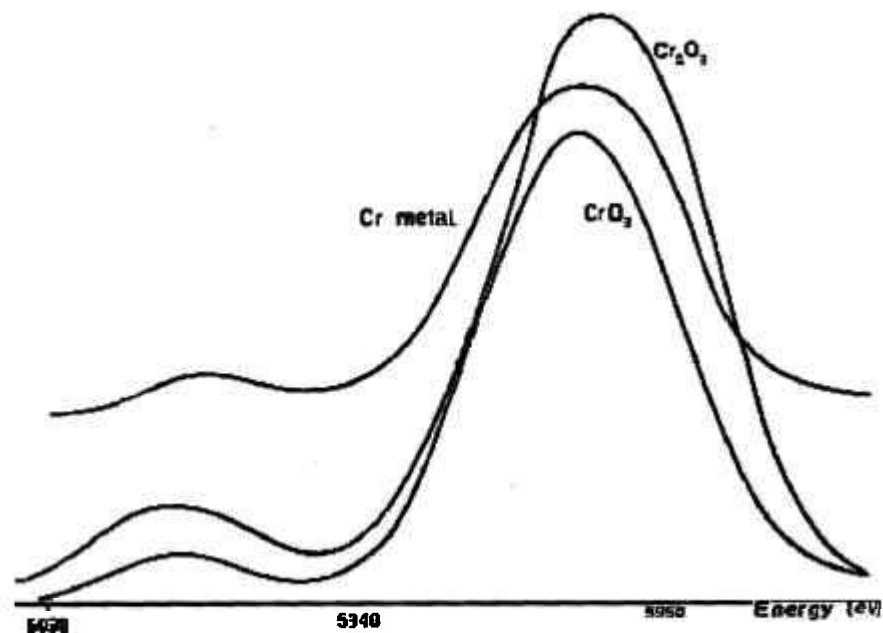


Figura 4.6 – Espectros $K\beta_{1,3}$ ($K-M_{III,II}$) para o elemento cromo, para diferentes estados de oxidação, obtidos com colimadores especiais por Mazzilli (1982)

4.7 - PROPRIEDADES DOS RAIOS X

4.7.1 - Absorção

Quando um feixe de raios X passa através da matéria sofre uma atenuação, ou redução na sua intensidade, como consequência de uma série complexa de interações com os átomos.

O efeito de absorção é muito significativo nas análises por fluorescência de raios X, uma vez que é uma função que depende da composição, necessitando sempre de correções químicas físicas ou matemáticas.

Tabela 4.2 - Potenciais de Excitação para o Si, Cr, Zr e Pb

	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃
Si							
E (keV)	1,839	0,149	0,099	.099			
λ (Å)	6,742	83,2	123				
Cr							
E (keV)	5,989	0,695	0,584	0,575	0,074	0,043	0,043
λ (Å)	2,070	17,839	21,230	21,562	168		
Zr							
E (keV)	17,998	2,532	2,307	2,222	0,430	0,344	0,331
λ (Å)	0,689	4,897	5,374	5,580	28,83		
Pb							
E (keV)	88,005	15,861	15,200	13,035	3,851	3,554	3,066
λ (Å)	0,141	0,782	0,816	0,951	3,219	3,489	4,044

4.7.2 - Coeficiente de Absorção Linear

Considerando-se uma camada, de espessura bem fina dx , de um material absorvedor (Figura 4.7) e supondo que a intensidade I de um feixe monocromático de raios X é reduzida de dI quando passa através de dx , temos:

$$dI = -\mu_x I_0 dx \quad (4.10)$$

onde: μ_x é uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de absorção linear.

4.7.3 - Coeficiente de Absorção de Massa

A absorção também depende da densidade do material absorvedor e tem como unidade de medida: massa por unidade de área:

$$I = I_0 \exp [- (\mu / \rho) \rho x] \quad (4.11)$$

onde: (μ / ρ) é o coeficiente de absorção de massa.

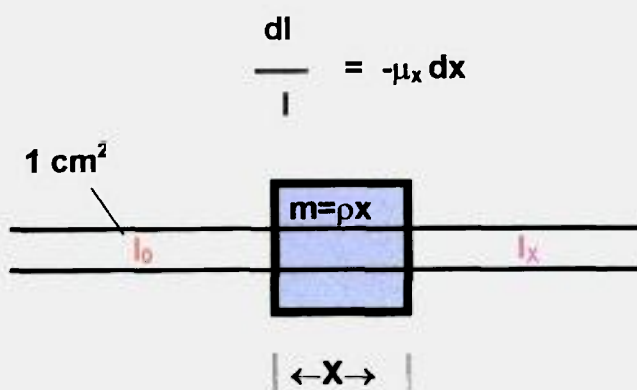


Figura 4.7 - Absorção de Raios X.

Fazendo-se a integração para a espessura x , temos:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (4.12)$$

ou

$$\mu = \frac{\ln(I_0 / I)}{x} \quad (4.13)$$

cuja unidade de medida é absorção por unidade de espessura.

O coeficiente de absorção de massa é o mais usado porque é uma propriedade de cada substância, independente do seu estado de agregação física. Ele é uma função somente do comprimento de onda e do número atômico.

No texto a seguir o símbolo μ indicará o coeficiente de absorção de massa em cm^2/g .

Para uma mistura constituída por n elementos temos:

$$\mu(\lambda) = \sum (c_i \mu_i) \quad (4.14)$$

onde: c_i é a concentração do elemento químico i .

4.7.4 - Barreira de Absorção - Absorção Edge

Um exemplo de curvas de absorção de massa pode ser visto na Figura 4.8. Pode-se observar, que a variação da absorção de massa com o comprimento de onda não é contínua, apresentando abruptas descontinuidades, que são chamadas de barreiras de absorção.

A barreira de absorção é definida como o comprimento de onda máximo ou a energia mínima que pode retirar um elétron de um dado nível de um átomo. Cada elemento tem tantas barreiras de absorção, quantos são seus potenciais de excitação.

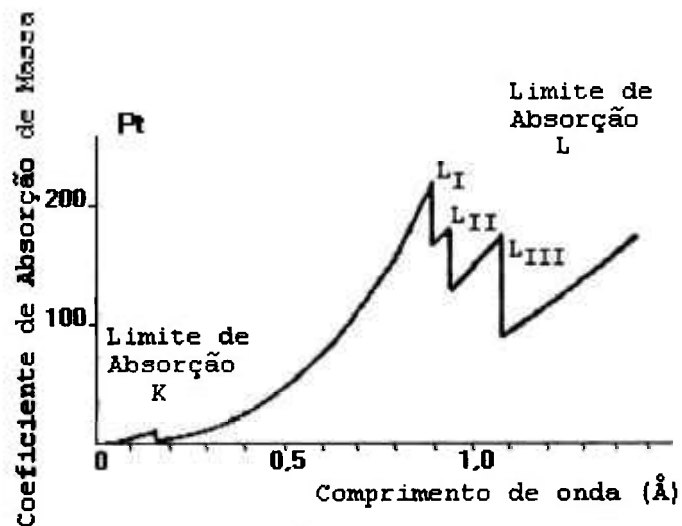


Figura 4.8 - Curva de Absorção de Massa

As barreiras de absorção são as bases de excitação secundária das linhas do espectro de raios X:

- para $\lambda > \lambda_{\text{abs}}$ os fótons não tem energia suficiente para expulsar ZK elétrons, assim nenhuma linha ZK aparece,
- quando λ diminui, os fótons ficam mais energéticos e μ/ρ diminui, isto é, o absorvedor torna-se mais transparente,
- para $\lambda = \lambda_{\text{abs}}$ os fótons tem exatamente a energia requerida para expulsar os elétrons ZK , a absorção aumenta abruptamente e as linhas ZK aparecem,
- para $\lambda \ll \lambda_{\text{abs}}$ os fótons tem uma energia muito maior que a necessária para expulsar elétrons ZK , mas tão energéticos que podem penetrar no absorvedor a tal profundidade, que a radiação ZK não pode emergir.

4.8- ESPALHAMENTO

4.8.1 - Espalhamento Coerente

O espalhamento coerente também conhecido como não modificado, elástico ou de Rayleigh tem o fóton de raios X defletido sem perda de energia, isto é, sem alterar o comprimento de onda,

Na dispersão coerente, os raios X incidentes induzem os elétrons, na matéria irradiada, a oscilarem na mesma frequência dos raios X. Os elétrons oscilando, emitem raios X em todas as direções, novamente em uma mesma frequência;

4.8.2 - Espalhamento Incoerente

O espalhamento incoerente, também conhecido como modificado, inelástico ou Compton tem o fóton de raios X defletido com perda de energia e aumento no comprimento de onda.

O mecanismo do espalhamento incoerente é mostrado na Figura 4.9. O fóton de raios X incidente colide com um elétron fracamente ligado em um orbital externo de um átomo. Este elétron com o impacto deixa o átomo, levando uma parte da energia do fóton, e a parte restante é defletida com a correspondente perda ou com um aumento no comprimento de onda.

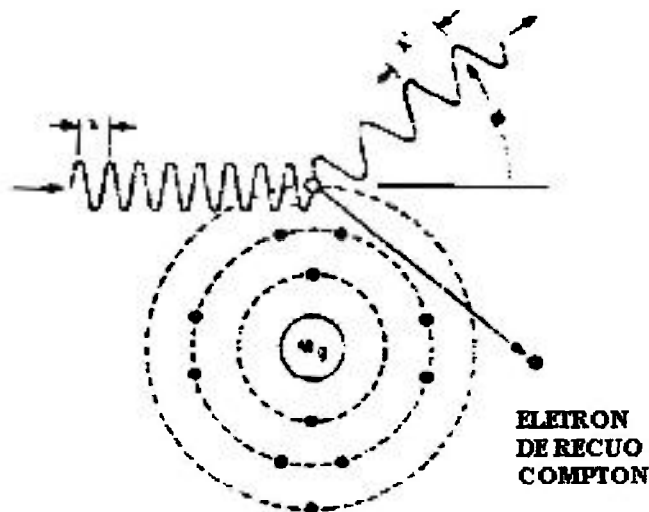


FIGURA 4.9 - Espalhamento Incoerente

O choque segue as leis de conservação de energia, tendo o elétron direção e a velocidade prevista e os raios X terão mudança do comprimento de onda:

$$\Delta\lambda = 0,0243 (1 - \cos \phi) \quad (4.15)$$

onde: ϕ é o ângulo de espalhamento e $\Delta\lambda$ não depende do comprimento de onda dos raios X e do número atômico do material.

Tanto as linhas do espectro contínuo do material alvo do tubo de raios X como as do espectro de linhas características da amostra podem sofrer espalhamento.

O espalhamento incoerente é muitas vezes indesejável, por complicar o espectro e causar interferências espectrais, mas em muitos casos ele é muito utilizado para corrigir o efeito matriz de absorção – intensificação e mineralógico.

4.9 - EFEITO AUGER

Em um átomo, alternativamente à emissão de raios X, a energia pode ser libertada como um elétron, esse processo é conhecido como conversão interna ou efeito Auger e é característico para cada elemento químico.

Podemos supor que a transição de um elétron do nível L para o K resulte na produção de um fóton K-L na forma usual. Entretanto neste caso, o fóton não deixa o átomo de origem, mas é absorvido pelo próprio átomo com conseqüente expulsão de um elétron L ou M. Nesse processo, o átomo passa por uma dupla ionização, tendo dois buracos, um deles criado pelo processo inicial e o outro pelo processo Auger (Figura 4.10).

O efeito Auger ocorre mais comumente em átomos de baixo número atômico, devido aos elétrons serem mais fracamente ligados e os fótons característicos mais facilmente absorvidos. O efeito é mais marcante para a série L que para a K pela mesma razão e pode também ocorrer com a excitação primária, sendo mais pronunciado quanto maior a excitação.

Esse efeito produz as linhas satélites das linhas espectrais, tendo comprimento de onda levemente diferente daquele originado da mesma transição eletrônica em um átomo unicamente ionizado.

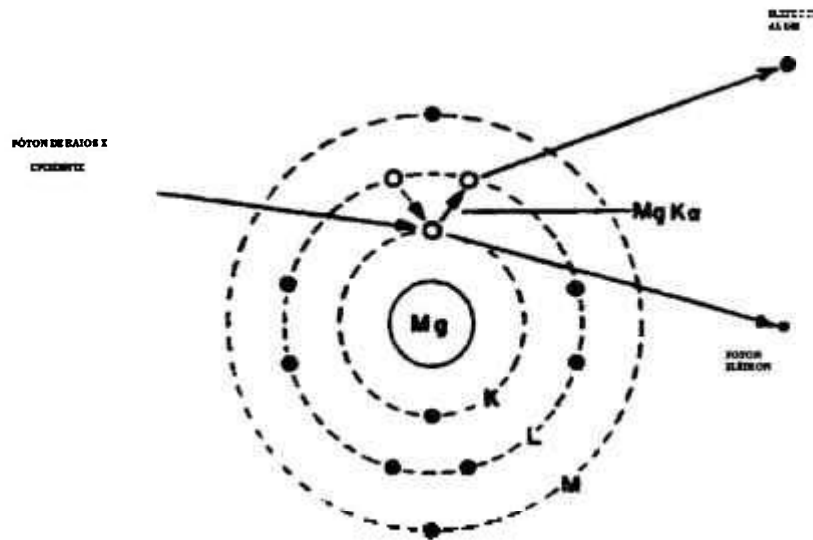


Figura 4.10- Efeito Auger

4.10. RENDIMENTO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS X

Rendimento de Fluorescência de raios X (W_K) é a relação entre o número de fótons K emitidos (nK) e o número de vacâncias K produzidas (NK), portanto é uma consequência do efeito Auger.

$$W_K = \frac{\sum (nK)_i}{Nk} = \frac{nK\alpha_1 + nK\alpha_2 + nK\beta_1 + \dots}{Nk} \quad (4.16)$$

Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência de raios X, como o número de fótons de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada eletrônica, representado na Figura 4.11. Pode ser notado o baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), na camada L, até para os elementos de número atômico 60 e na camada M, para todos os elementos.

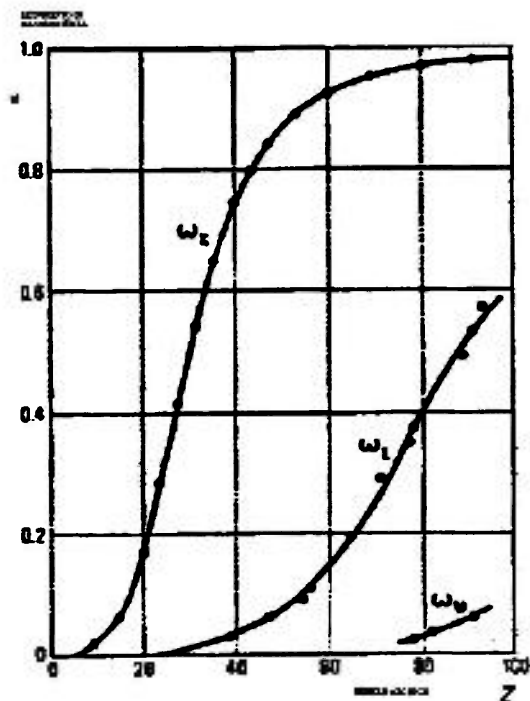


Figura 4.11 - Variação do Rendimento de Fluorescência de raios X para as Séries K, L e M.

4.11. EQUIPAMENTOS

4.11.1. Tubos de Raios X

Os espectrômetros do tipo WDXRF utilizam um sistema de geração de alta tensão (20 -100kV) e potência de 2 a 4 kW. Atualmente o anodo mais utilizado é o de Rh, existindo, também os de Cr, W, Cu, Au e Mo.

A estrutura básica de um tubo de raios X é um diodo (tubo de vácuo), que consiste de um filamento (cátodo), gerando termos-elétrons e do alvo (ânodo), onde os elétrons são freados gerando os raios X. Próximo ao alvo há uma janela que permite a passagem dos raios X para o exterior do tubo.

O espectrômetro de fluorescência de raios X que utiliza o tubo de janela frontal necessita de um sistema de circulação de água fechado, com água deionizada, devido ao aterramento do catodo. O tubo de janela lateral possui

aterramento no anodo, portanto pode ser utilizada água comum de abastecimento, para a sua refrigeração.

O tubo de ródio com janela frontal é muito sensível para os elementos de número atômico menor que o S^{16} , apresentando também, boa sensibilidade para os elementos pesados. A vantagem do uso deste tubo é que ele pode fazer medidas de elementos pesados e leves sem necessidade de trocar o tubo de raios X.

No caso dos tubos com janela lateral, alvos de W, Mo serão aplicados para análise de elementos pesados e alvos de Cr para análise de elementos leves. Tubos com alvo de Mo são especialmente aplicados para análise de elementos poluentes ambientais (Hg, Pb, As, e outros).

O espaço entre a ampola de vidro e o invólucro metálico é preenchido com óleo, para disseminação do calor gerado. O processo de geração de raios X é muito ineficiente, sendo que aproximadamente 90% da energia gerada transformam-se em calor, o que obriga a manter o tubo sob refrigeração constante, por circulação de água. Os tubos de raios X, para EDXRF, são menos potentes (0,5 a 1,0 kW), e não necessitam de refrigeração.

A ampola de vidro do tubo é revestida por uma camisa metálica recoberta por chumbo, não só para proteção do vidro, como também para não haver vazamento de radiação.

O tubo de raios X com 4 KW de potência e uma janela fina de Be podem ser submetidos a uma corrente de até 140mA. Esta condição permite um grande aumento na sensibilidade e detecção, principalmente de elementos ultra-leves, tais como berílio. Existem também opção de tubos com dois alvos (Rh/Cr) possibilitam alta sensibilidade para Ti, Cl, Rh, Ag, etc...

4.11.2. Colimadores

A emissão da radiação característica dos elementos da amostra ocorre em todas as direções, tornando-se necessário transformá-la em um feixe paralelo,

para fazê-lo incidir na superfície da amostra ou do cristal analisador. Os colimadores têm esta função, são formados por placas paralelas, muito finas e igualmente espaçadas. Sua eficiência é uma função do seu comprimento e da distância entre as placas. Para a região de comprimentos de onda longos (3 - 4 Å) é preferível trabalhar com colimadores grossos, para não haver perda de intensidade, que já é baixa.

4.11.3. Cristal Analisador

Os cristais analisadores são utilizados somente nos equipamentos de WDXRF. A função dos cristais analisadores é difratar, segundo a "Lei de Bragg", a radiação fluorescente emitida pela amostra.

4.11.4. Princípios da Difração de Raios X

O fenômeno da difração de raios X ocorre quando uma onda eletromagnética interage com os elétrons do átomo de um cristal, estes entram em ressonância com a radiação gerando ondas com a mesma energia da onda incidente e se espalhando isotropicamente (Figura 4.12). A onda espalhada por um elétron interage com a onda espalhada pelos outros elétrons, formando uma interação construtiva ou destrutiva dependendo do comprimento de onda (λ) e do ângulo (θ) do feixe da radiação incidente e da distância interplanar (d) entre os planos de átomos do cristal.

Para que a interação seja construtiva, as ondas espalhadas por átomos de um mesmo plano devem estar em fase (ocorre quando o ângulo do feixe de incidência é igual ao ângulo do feixe difratado, e quando ambos estão no mesmo plano normal à superfície refletora) e a distância percorrida entre os dois planos sucessivos tem que ser igual a um número inteiro de comprimento de onda. Estas duas condições são expressa na Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (4.17)$$

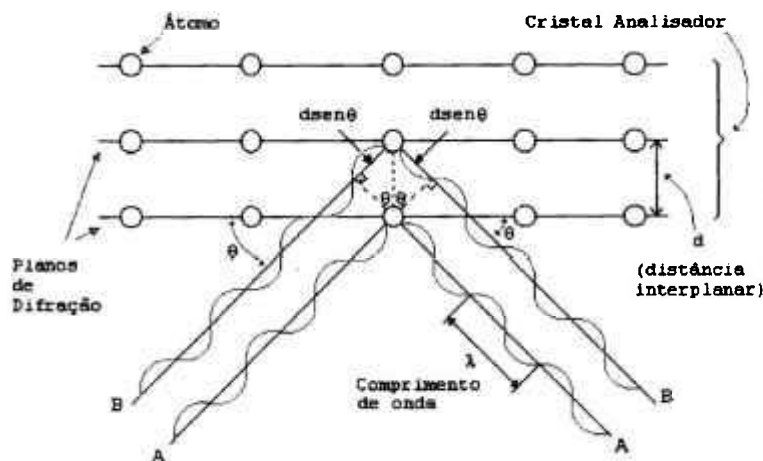
onde:

n número inteiro de comprimento de onda,

λ comprimento de onda,

2d distância entre dois planos,

θ ângulo entre o feixe e o cristal



$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Figura 4.12 – Condições para a difração de raios X e a Lei de Bragg

Na Figura 4.12 pode-se observar que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X A e B é dada por:

$$dsen\theta + dsen\theta = 2dsen\theta \tag{4.18}$$

Quando os feixes de raios X com comprimento de onda λ incidem conforme mostra a Figura 4.12 temos:

$$2dsen\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3...) \tag{4.19}$$

e os feixes de raios X serão refletidos de acordo com a Lei de Bragg.

Os cristais analisadores podem ser planos ou curvos, e a variedade disponível é grande. A seleção do cristal, para cada elemento a ser analisado, é uma função do comprimento de onda, eficiência da reflexão, grau de dispersão e poder de resolução.

O cristal mais utilizado é o fluoreto de lítio da família de planos hkl igual a 200 (LiF 200). A variedade de cristais disponíveis é ampla, indicando que a eficiência é restrita. Na difração da radiação, a dispersão angular $\Delta\theta/\Delta\lambda$ em um cristal com espaçamento $2d$ é dada por:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} = \frac{n}{2d \cdot \sin\theta} \quad (4.20)$$

Portanto a dispersão angular será maior quando o espaçamento do cristal é pequeno, o que implica em uma faixa maior de espectro coberta por cada cristal analisador, mas com baixa resolução entre os picos.

A escolha do cristal analisador a ser usado é uma função, primeiramente, do comprimento de onda a ser detectado, o que implica em buscar a primeira ordem de resolução, por ser mais intensa. Muitas vezes, porém, a segunda ordem é procurada, porque pode haver, na amostra estudada, elementos cuja segunda ordem possa interferir na região de interesse.

Novos cristais foram e estão sendo criados, não só para obter-se melhor resolução (como LiF 420), como também para detecção de elementos leves. Os novos cristais LSM ("Layered Synthetic Microstructure"), comercialmente denominados "SX", são obtidos por deposição de camadas alternadas de átomos ou moléculas de baixo e alto número atômico, como W/Si ou W/C. Os SX já permitem a análise dos elementos leves como do Be ao F.

4.11.5. Detectores de raios X

Os detectores de raios X têm a função de converter a energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos. Os detectores utilizam um processo de fotoionização onde a interação entre a energia dos fótons e o material do detector produz certo número de elétrons. A corrente produzida é convertida em pulsos por um capacitor e um resistor, de forma que um pulso é produzido para cada fóton.

Os detectores captam a radiação fluorescente e conseguem distinguir diferentes radiações características pelas suas energias. Assim, nos equipamentos de EDXRF o detector capta todo o espectro simultaneamente, enquanto nos de WDXRF, o detector capta seqüencialmente as linhas características que foram separadas pelo cristal analisador.

Nos equipamentos de EDXRF, o detector geralmente é o Si(Li), que deve estar sempre à temperatura do nitrogênio líquido para que o Li não seja deslocado. Os detectores usados no WDXRF são o de cintilação ("SC - scintillation counter") e o contador proporcional ("PC - proportional counter").

O detector de cintilação faz a conversão dos raios X absorvidos em luz, por meio de um cristal de iodeto de sódio dopado com tálio (Figura 4.13), em seguida, um tubo fotomultiplicador transforma essa energia em pulsos eletrônicos. A alta eficiência e extrema rapidez do cintilador são contrabalançadas por baixa resolução e ruído inerente à fotomultiplicadora, não sendo possível usar esse detector para elementos de número atômico inferior a 20.

Existem dois tipos de detectores proporcional: selado e de fluxo (FPC). O contador selado contém um volume fixo de gás, enquanto que o de fluxo, por ter uma janela muito mais fina (1,2 ou 6 μm), permite que o gás escape em poucos meses. Para contornar esse problema, um fluxo constante de gás é mantido durante o funcionamento do equipamento.

O gás de preenchimento dos contadores proporcionais é um gás inerte, e quando um fóton entra no detector e colide com o gás, um elétron pode ser deslocado e formar um par iônico; o número de pares gerados é proporcional à

energia do fóton. Os pares eletrônicos são acelerados por uma diferença de potencial aplicada à mistura gasosa, em direção ao anodo, ocasionando novas colisões. Esse efeito de avalanche é denominado "gas amplification" e é moderado pela presença de um outro gás, como o metano. A colisão de elétrons com átomos causam a emissão de uma radiação ultravioleta, que é medida por um pré-amplificador, como nos detectores SC, mas como as perdas são menores nesse sistema, a resolução do FPC (Figura 4.14) é melhor do que a do SC. O argônio é o gás inerte mais comumente usado, na proporção 90%Ar-10%CH₄,. esta mistura é conhecida comercialmente como Argometa ou Mistura P-10. Outros gases nobres, como xenônio e criptônio, de custo muito mais elevado, porém de maior eficiência, são usados em contadores selados.

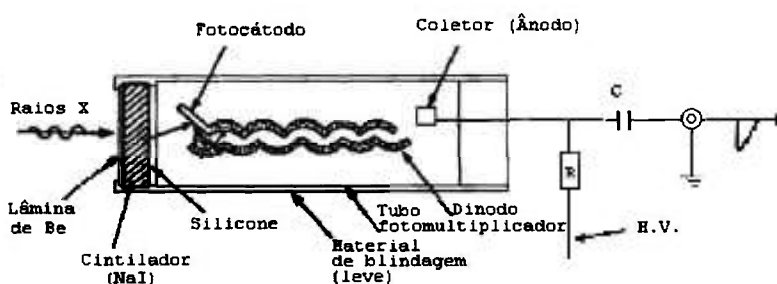


Figura 4.13 – Detector de cintilação

A escolha do detector a ser usado depende da região de energia a ser investigada. O FPC é ideal para medir comprimentos de onda maiores, o que significa números atômicos menores, ao contrário do SC, complementando-se os dois. A combinação dos dois pode ser conseguida, pois as janelas de entrada e saída no FPC são laterais e o SC pode ser colocado em seqüência.

4.11.6. Amplificadores

Os pulsos produzidos pelos detectores são ainda muito pequenos para fins de processamento e devem ser amplificados. Isso é conseguido com um pré-amplificador, colocado próximo à saída do detector, e com um amplificador que aumente bastante o ganho. A amplitude final dos pulsos é devida a três fatores: energia dos fótons de raios X incidentes, ganho do detector e ganho do amplificador.

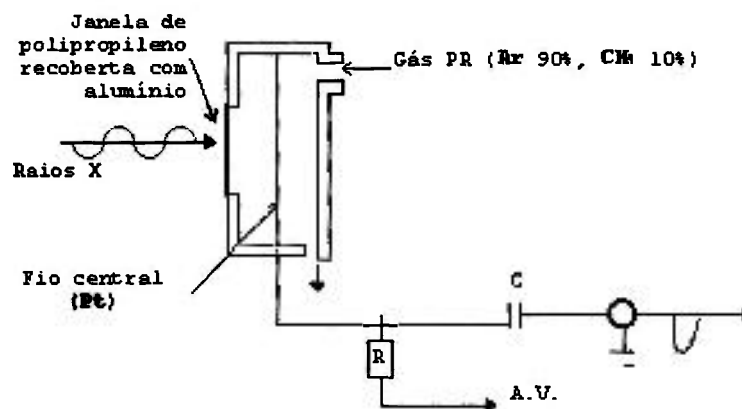


Figura 4.14 – Detector Proporcional com Fluxo de Gás

4.11.7. Analisador de Altura de Pulso - PHA

Uma vez amplificados, os pulsos são enviados ao analisador de altura de pulsos (PHA, "pulse height analyzer") que, além de rejeitar eletronicamente radiações indesejáveis provenientes de espalhamento ou reflexões de ordens superiores, possibilita sua quantificação, pois a base do PHA é a proporcionalidade entre a energia dos fótons e os pulsos. A altura dos pulsos de um mesmo elemento não é exatamente a mesma para todos, mas gira em torno de um valor médio. A distribuição dos pulsos é uma curva gaussiana que pode ser colocada em um gráfico para o controle da estabilidade e resolução do detector

do equipamento. A Figura 4.15 mostra um diagrama de blocos e um esquema de funcionamento do analisador de altura de pulso (PHA).

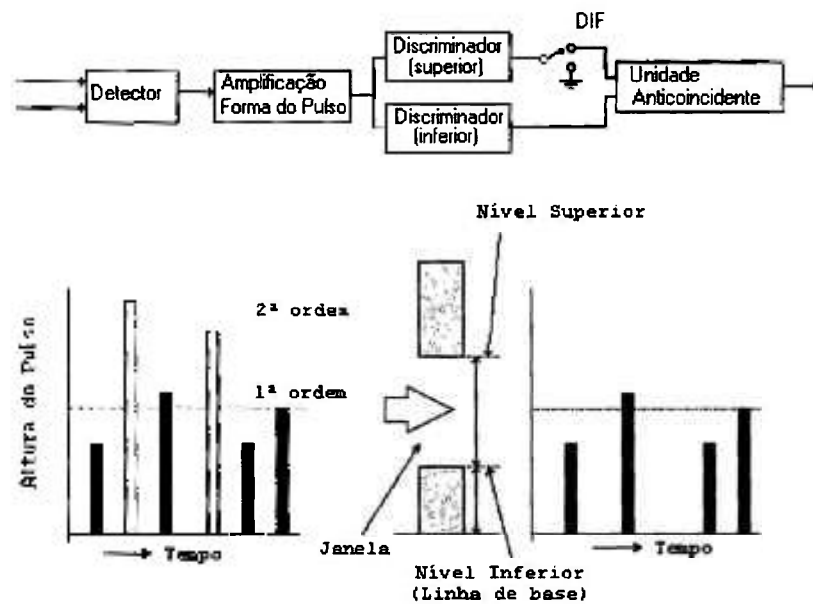


Figura 4.15 – Esquema de funcionamento do analisador de altura de pulso (PHA)

5. MÉTODO DE RIETVELD

O método desenvolvido por Rietveld para a difração de raios X e difração de nêutrons, baseia-se no cálculo de todo o difratograma, ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos que os precederam, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante ao da difração de monocristal.

5.1. MÉTODO DE RIETVELD APLICADO À DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.1.1. Princípios do Método

O método de Rietveld faz uma comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada um destes pontos são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir um espectro da amostra com boa qualidade.

O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e de vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_Y (Hill & Howard, 1997) dada por:

$$S_Y = \sum w_i (y_i - y_{ci}) \quad (5.1)$$

onde:

$w = 1/y_i$ intensidade observada no i -ésimo passo,
 y_{ci} intensidade calculada no i -ésimo passo, e
 i é a soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido por meio do método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente. O método de Rietveld teve o seu estabelecimento no final da década de 60, e só passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de centenas ou milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade y_i (medida pelo detector) e uma posição angular $2\theta_i$. A variação de um ponto para outro é feita em passos " Δ ", determinados pelo operador.

5.1.2. Principais Parâmetros de Refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos por Carvalho (1996) e Gobbo (2003) como apresentado abaixo:

- Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- Linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.
- Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para

corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.

- Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller h, k, l , e, portanto, aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de " d ", são manipulados conjuntamente com os das intensidades.
- Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
- Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

5.1.3. Programas Computacionais

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) foi extensamente modificada. O programa DBW (Young & Wiles, 1982; Young et al., 1995) provavelmente foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995.

Um dos últimos desafios da análise quantitativa de fase é conseguir valores precisos em sistemas complexos que contêm fases cristalinas e fases amorfas como está mostrado recentemente na literatura, pelo número de documentos publicado (Artioli et al., 1986; De La Torre et al., 2001; Perchiazzi,

2004; Gualtieri, 2000; Cerny et al, 1995; Lutterott et al., 1990; Paiva-Santos et al., 1989).

A introdução da interface gráfica GSAS-EXPGUI – “General Structure Analysis System” (Larson e Von Dreele, 2000; Toby, 2001) foi objetivando uma ajuda aos usuários, que visitam o Centro da NIST para Pesquisa de Nêutrons e necessitam aprender a análise de Rietveld (Rietveld, 1969), além de estender as capacidades do software de GSAS e facilitar projetos de pesquisa, permitindo para os usuários especialistas, um trabalho mais rápido.

O pacote de GSAS foi desenvolvido em longo período, na última década por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele. Está sendo muito utilizado, e é um dos softwares mais completo de cristalografia. Além da determinação da estrutura cristalina, o GSAS também é usado para determinação de parâmetros de rede (até mesmo para materiais com estruturas desconhecidas).

Pode ser encontrado na Internet um exercício para treinamento de refinamento completo (Gualtiere, 2001), utilizando o programa de software EXPGUI, na página:

http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/files/expgui_quant_gualtieri.pdf.

5.1.4. Metodologia de Refinamento

Post e Bish (1989) apresentam uma sugestão para etapas de um refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada.

É sugerido que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes ajustados de linha de base (radiação de fundo – Bg) e fator de escala e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que se

observem as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico.

As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. Young (1995) e Bish & Post (1989) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do refinamento. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados (χ^2) confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente.

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início ao refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de cela para cada fase.

Um guia de refinamento pelo método de Rietveld ("*Rietveld refinement guidelines*") foi elaborado por McCusker et al. (1999), no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo por meio de uma análise visual, identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 5.1 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al. (1999).

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor-se à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a

uma reta. Por meio da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, podem-se obter informações mais detalhadas.

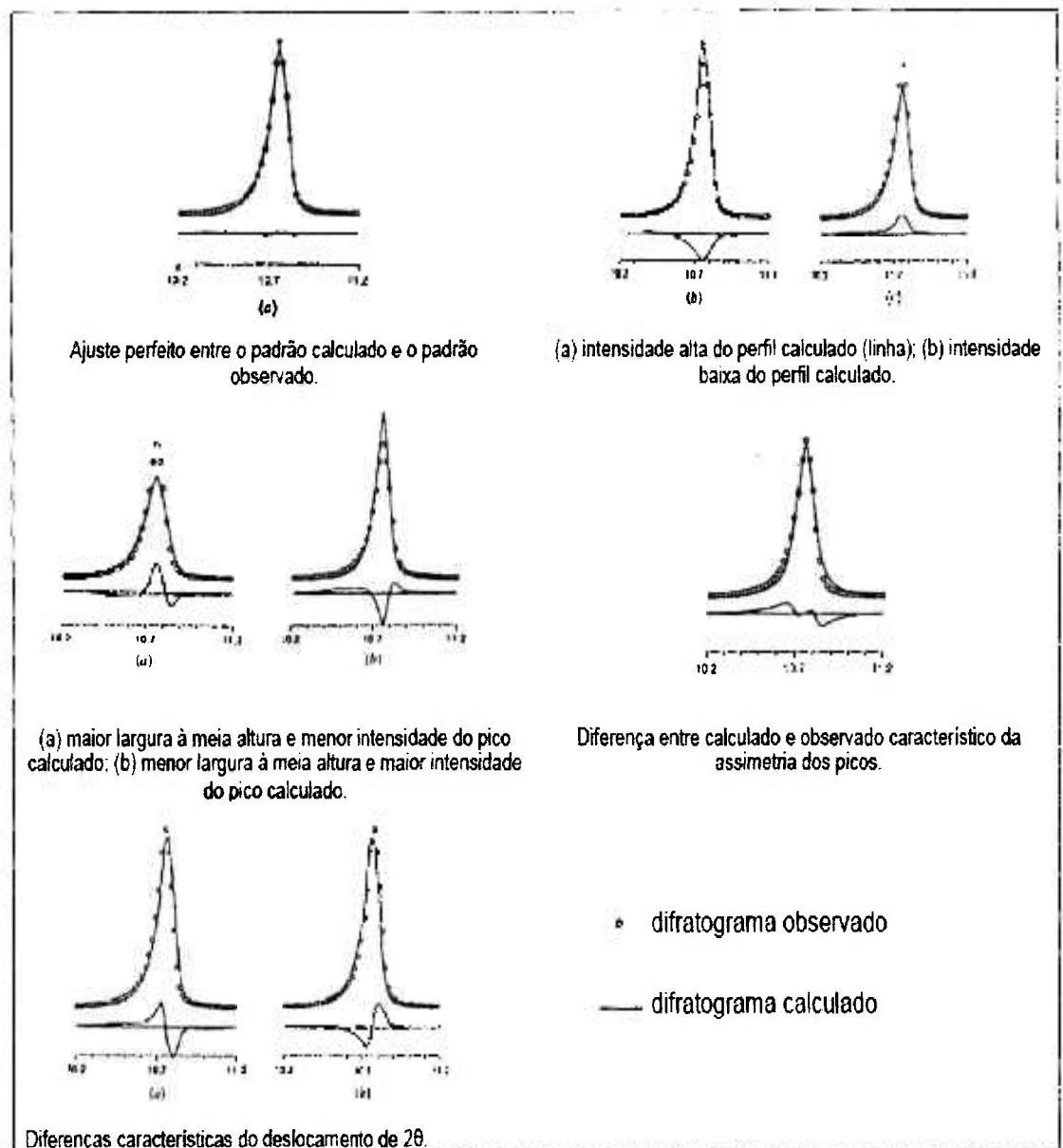


Figura 5.1. - Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al. (1999), nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados.

5.1.5. Indicadores Estatísticos

A qualidade do refinamento é verificada por meio de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. Do ponto de vista matemático o valor do resíduo deve convergir a 1,0 para um refinamento perfeito. Na prática, valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

5.2. MÉTODO DE RIETVELD APLICADO À FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

5.2.1. Introdução

O método de Rietveld permite a determinação de espécies químicas de um mesmo elemento sem separação química, por meio da separação dos espectros sobrepostos provenientes de transições eletrônicas de elétrons de camada de valência ou que apresentem efeitos químicos devidos às ligações com outros elementos. Este método, quando aplicado na determinação das relações das intensidades destas linhas sobrepostas, por meio da utilização de modelos matemáticos, pode estabelecer razões entre estas linhas, fornecendo as condições básicas, para a determinação quantitativa das espécies dos elementos químicos presentes na amostra.

A execução do programa "GSAS – EXPGUI" é iniciada a partir da criação de um arquivo de dados que contém as intensidades obtidas no espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e de um arquivo de entrada contendo os dados cristalográficos do cristal analisador utilizado no equipamento de fluorescência de raios X.

Os resultados são obtidos por meio de um arquivo de saída gerado pelo programa, que contém todas as informações necessárias para avaliação do refinamento e o resultado da relação das intensidades para as linhas separadas.

5.2.2. Obtenção do Arquivo de Dados Inicial

Para a obtenção dos espectros contendo as linhas sobrepostas, adequadas ao refinamento pelo método de Rietveld, são necessários alguns cuidados na preparação da amostra, a qual deve ter tamanho de partículas pequeno e a sua superfície deve ser lisa e homogênea, para evitar o efeito de rugosidade superficial.

Os melhores resultados no refinamento são obtidos quando as condições de coleta de dados são determinadas previamente. Os principais fatores a determinar são: comprimento de onda, cristal analisador, colimação do feixe, intervalo angular que contem as linhas sobrepostas, tipo de detector, distância angular entre os passos de varredura e tempo de contagem.

A escolha de valores adequados para o tempo de contagem (que define a estabilidade da intensidade) e para o intervalo angular do passo (que em um dado intervalo determina o número de passos) depende das condições experimentais e das características do elemento estudado. O aumento do número de passos (pela diminuição da largura dos passos) e do tempo de contagem, aumentam a precisão dos dados.

O passo de 0.01° e o tempo de contagem de 9 segundos em cada passo resultam em um número adequado de contagens para os elementos analisados neste trabalho. O tempo de contagem total pode variar de duas horas no máximo, dependendo do intervalo angular.

Após a obtenção do espectro contendo as linhas sobrepostas, deve-se analisá-lo cuidadosamente antes de iniciar o refinamento. As intensidades, posições dos picos e reflexões de Bragg, devem ser comparadas com os dados tabelados.

5.2.3. Definição do Arquivo de Entrada

As variáveis contidas no arquivo de entrada são os dados necessários para a construção do padrão de difração calculado, ou seja, dados referentes à estrutura cristalográfica do cristal analisador, dados para ajuste da forma das linhas do padrão e dados instrumentais. Os principais dados são:

- limites do intervalo 2θ do espectro contendo as linhas sobrepostas,
- comprimentos de onda das linhas sobrepostas,
- especificação da metodologia para o ajuste da radiação de fundo no espectro contendo as linhas sobrepostas,
- símbolo do grupo espacial do cristal analisador,
- símbolo e valência de cada átomo (utilizados para entrada das tabelas de fatores de espalhamento),
- número de fases,
- escolha da função de perfil,
- número de ciclos,
- fatores de relaxação para cada ciclo.

Os parâmetros que podem ser ajustados simultaneamente no refinamento são:

- fator de escala,
- deslocamento da amostra,
- radiação de fundo,
- correção para $2\theta_0$,
- parâmetros de rede,
- parâmetros da largura à meia altura,

- posições atômicas,
- número de ocupação atômica,
- assimetria.

5.2.4. Introdução das Variáveis no Arquivo de Entrada

Os parâmetros que podem ser refinados são divididos em dois grupos:

1. Parâmetros de Perfil:

- largura à meia-altura,
- 2θ - zero,
- parâmetro de assimetria.

2. Parâmetros estruturais:

- fator de escala,
- parâmetros de célula.

Os valores iniciais da radiação de fundo, largura de picos e parâmetros de célula devem ser aproximados do padrão observado. Inicialmente, somente um parâmetro da radiação de fundo e um parâmetro da largura à meia altura devem ser introduzidos no refinamento.

Durante os primeiros ciclos, somente os fatores de escala e os coeficientes da radiação de fundo são ajustados, depois, gradualmente em ciclos sucessivos outros parâmetros são incluídos.

O gráfico do padrão calculado versus padrão observado deve ser analisado durante as etapas do refinamento, para que sejam detectados

problemas como o ajuste inadequado da radiação de fundo e irregularidades na forma dos picos.

Durante os ciclos seguintes do refinamento, podem ser ajustados o deslocamento da amostra ou termo de correção do ponto zero. Devem-se observar os resultados desta etapa, pois existe grande correlação entre estas variáveis.

Os valores de **U**, **V** e **W**, referentes à largura à meia altura podem ser incluídos nas primeiras etapas do refinamento. O valor **W** é o primeiro a ser refinado, pois não tem dependência angular no cálculo da largura à meia altura. Este valor pode ser estimado a partir do padrão de difração observado.

Quando o refinamento convergir adequadamente, o que pode ser avaliado pelo resíduo R_{WP} que é uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, indicando o quão bom ficou o refinamento e pelo índice de qualidade do refinamento (**CHI**2**).

Os valores de **U** e **V** podem ser refinados em etapas posteriores, pois apresentam correlação com o valor **W**. Neste ponto do refinamento, a forma do pico e a radiação de fundo devem estar adequadamente modelados. Depois, o segundo e o terceiro parâmetros (**U** e **V**) podem ser incluídos, seguidos pelos parâmetros da forma do pico e assimetria.

Os parâmetros devem ser ajustados cuidadosamente, para que o ajuste não resulte em um falso mínimo. O falso mínimo resulta do aumento da correlação entre os parâmetros, o que pode levar a desvios nos resultados dos parâmetros refinados. Portanto, os resultados devem ser avaliados para cada ciclo. Pode ser necessário fixar determinados parâmetros para introduzir em etapas posteriores, ou seja, mudar a ordem em que os parâmetros estão sendo refinados pode minimizar os problemas de correlação.

5.2.5. Arquivo de Saída

O arquivo de saída contém os valores finais dos parâmetros ajustáveis e os valores calculados do desvio padrão, ou seja, os resíduos R_{WP} e o índice de qualidade do refinamento (CHI^{**2}).

5.3. AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e comparação com os calculados, observação do gráfico contendo os padrões: calculado e observado; comparação dos mesmos dados para diferentes funções de perfil e resíduos obtidos.

O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que contenha um erro mínimo entre os perfis calculado e observado.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. METODOLOGIA

Os espectros contendo as linhas analíticas sobrepostas foram obtidos com a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

Para o elemento químico cobre separou-se as linhas $K\alpha_1$ (K-L_{III}) e $K\alpha_2$ (K-L_{II}), para verificar a eficiência da metodologia aplicada. No caso dos elementos cromo e ferro, o objetivo era separar as linhas analíticas das suas espécies ($K\beta_{1,3}$). Estas linhas são afetadas pelos efeitos químicos provocados pelos elementos ligantes, que ocorrem nas radiações características das transições de elétrons do sub nível 3p (devido ao rearranjo de elétrons (3d) próximos à camada de valência) para a camada K destes átomos.

Todas as separações foram realizadas com a utilização de radiações de segunda ordem, por apresentarem um efeito de separação melhor.

Os espectros das linhas sobrepostas foram separados com a ajuda do software "**GSAS AND XPGUI PACKAGES**", que utiliza o Método de Rietveld para o refinamento dos espectros.

6.2. AMOSTRAS

As amostras podem ser analisadas na forma metálica, de pó prensado ou de solução ou simplesmente sem preparação química ou física, podendo ser analisadas em uma pequena parte da mesma que possa ser levada ao espectrômetro, contida no interior de um suporte de amostras.

A metodologia apresentada pode também, analisar amostras amorfas.

6.3. ESPECTROS

Os espectros, com as linhas analíticas sobrepostas dos elementos químicos analisados, foram obtidos no espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX-3000 da RIGAKU, no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN-SP.

Para separar as linhas características sobrepostas utilizando-se o método de Rietveld, temos como pré-requisitos básicos a aquisição de um espectro de ótima qualidade e com uma boa intensidade para que o espectro consiga ser bem refinado, isto é, os picos de Bragg devem ser graficamente representados no mínimo, por dez pontos e o incremento de 2θ deve ser constante e de preferência com passo de $0,01^\circ$.

Após a aquisição dos espectros no espectrômetro de fluorescência de raios X, os mesmos são tratados e transferidos, por meio de um programa apropriado, para que os arquivos tenham a terminação ".dat" e a seguir a terminação ".gsas" para poderem ser reconhecidos, refinados e separados pelo Método de Rietveld (TOBY, 2001) no programa: **GSAS AND EXPGUI PACKAGES** criado por Larson and Dreele (2000). Na versão GSAS é um programa gratuito obtido no site: <http://www.ccp14.ac.uk/>.

Este programa permite que todos os parâmetros de refinamento sejam utilizados, tornando-se possível a verificação da qualidade do refinamento por meio do índice de refinamento por regressão linear "CHI**2", que é uma função de minimização, indicada na literatura como a melhor função de refinamento. Nas etapas do refinamento, se "CHI**2" convergir para valores pequenos, isto indica um bom procedimento, caso convergir para valores maiores, que o anterior, significa que algum parâmetro está apresentando problema. Neste caso deve-se parar o refinamento e analisar com cuidado os parâmetros para identificar aqueles que estão com problema e então tomar decisões que dependem do parâmetro envolvido. Após

as correções necessárias prossegue-se com os refinamentos, sempre buscando diminuir o valor de "CHI**2" ao menor valor possível.

O acompanhamento por visualização gráfica dos espectros é muito importante durante o refinamento, para poder ser verificado o comportamento dos espectros. O software GSAS - EXPGUI foi escolhido por dar maior flexibilidade à escolha dos parâmetros de refinamento, além de ser aberto às universidades e amplamente difundido no meio acadêmico nacional e internacional.

6.4. SEPARAÇÃO DAS LINHAS $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II})

O objetivo da separação das linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas, foi para verificar os resultados do método proposto neste trabalho, comparando-os com o obtido na literatura.

6.4.1. Refinamento da Estrutura do Cristal Analisador LiF

6.4.1.1. Amostra

Para a obtenção do espectro contendo as linhas analisadas para o cobre, utilizou-se uma amostra de uma liga metálica (latão) contendo 60 % de cobre.

6.4.1.2. Seleção dos dados de entrada experimentais

Para refinar a estrutura do cristal analisador LiF e separar as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas, foi utilizado um espectro de segunda ordem (para facilitar a separação das linhas), obtido com o cristal analisador LiF (220), no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF).

As condições utilizadas no WDXRF encontram-se na Tabela 6.1. O espectro contendo as linhas sobrepostas encontra-se na Figura 6.1.

Tabela 6.1 – Condições utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X, (WDXRF) para obter o espectro contendo as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas.

Elemento Químico	Cu
Tubo de Raios X	Rh
Comprimento de onda da $\text{CuK}\alpha_1$	1,5405999 Å
Comprimento de onda da $\text{CuK}\alpha_2$	1,5444000 Å
Ângulo 2θ da $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III})	65,48°
Ângulo 2θ da $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II})	65,66°
Corrente (mA)	50
Tensão (kV)	50
Atmosfera	vácuo
Colimador (μm)	350
Detector	SC
Cristal Analisador	LiF (220)
2d (Å)	2,8480
Passo de varredura	0,01°
Ângulo inicial (2θ)	64,50°
Ângulo final (2θ)	66,50°
Tempo em cada passo (s)	9

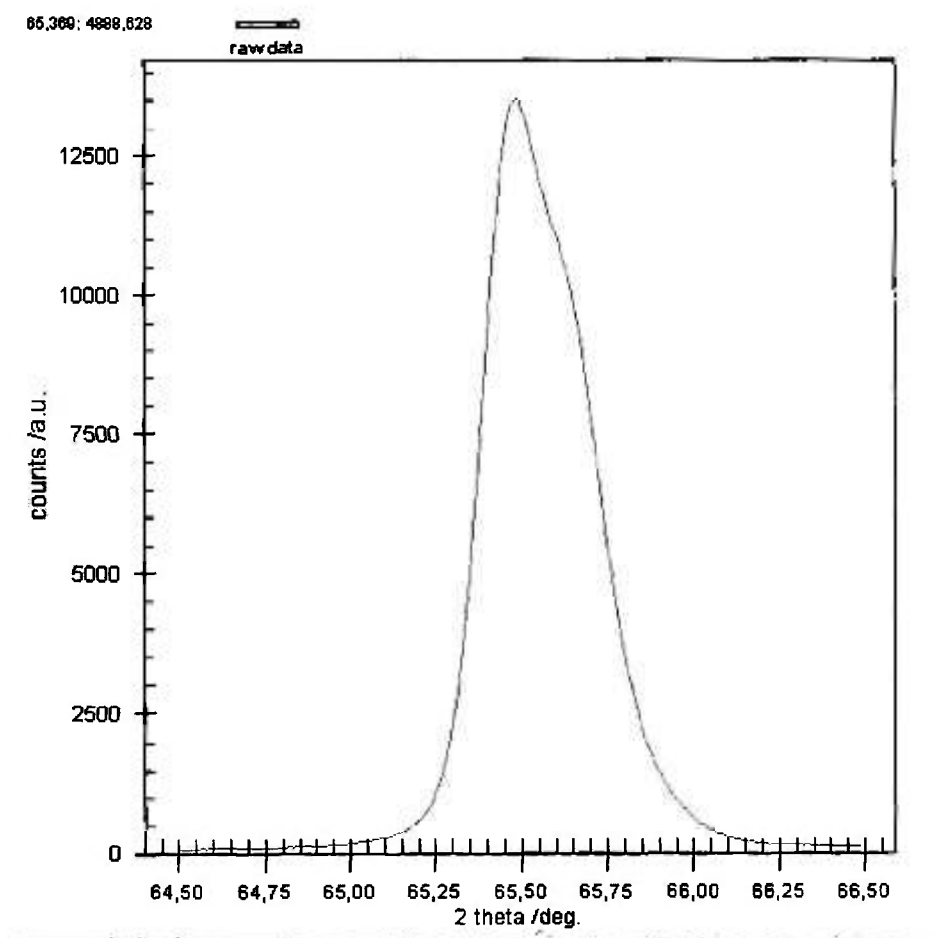


Figura 6.1 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas.

6.4.1.3. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na "International Tables of Crystallography".

Tabela 6.2 Parâmetros do grupo de simetria para o cristal LiF

a	4,027 Å
b	4,027 Å
c	4,027 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Grupo espacial	Fm-3m (225)
Célula unitária	Cúbica de face centrada
Simetria de Laue	M3m

6.4.1.4. Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} ; "CHI**2" e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento.

Na Figura 6.2 é apresentado um fluxograma esquemático das etapas de refinamento adotadas, com o procedimento que se mostrou mais ágil e com os melhores resultados (R_{wp} , "CHI**2" e avaliação gráfica). Este fluxograma deve ser visualizado como um procedimento utilizado para os elementos estudados. Para um mesmo espectro foram realizados vários refinamentos, os quais se mostraram muito precisos.

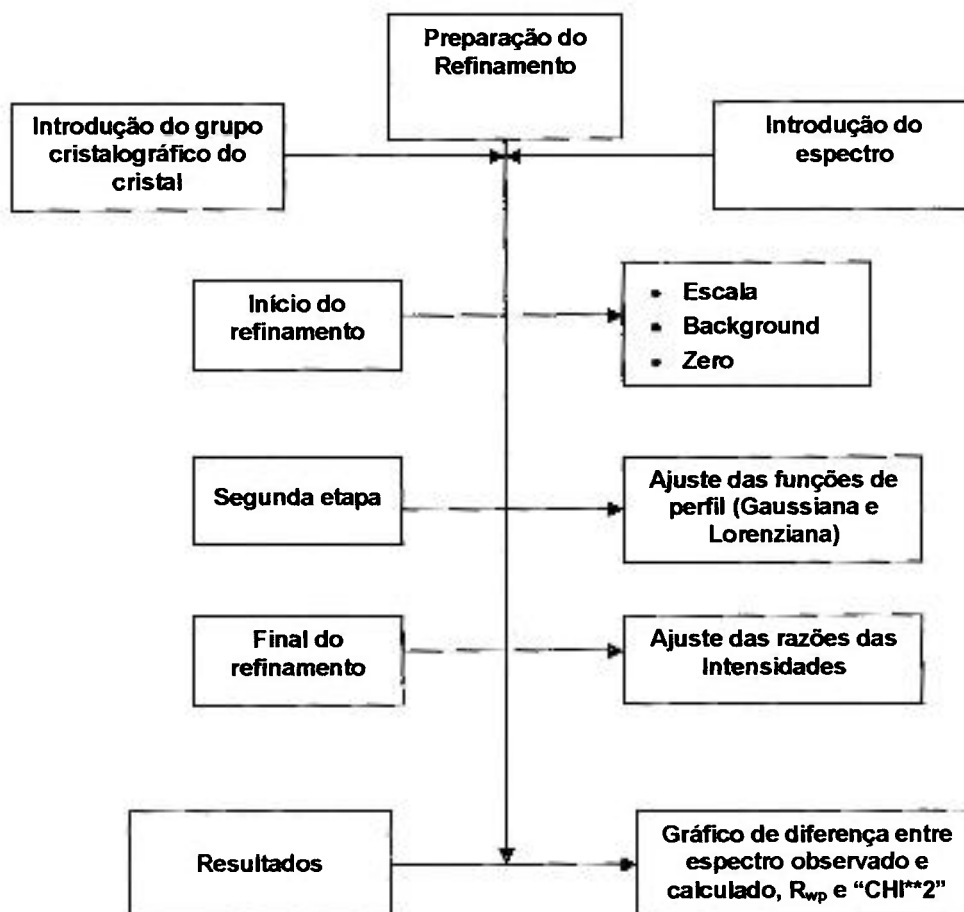


Figura 6.2 - Fluxograma esquemático para as etapas do refinamento

O espectro mostrado na Figura 6.1 foi introduzido no programa de software "GSAS-EXPGUI", utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (B_g), que pode ser observado na Figura 6.3, já se pode perceber a presença das duas linhas $CuK\alpha_1$ ($65,48^\circ$) e $CuK\alpha_2$ ($65,66^\circ$)

(em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul)..

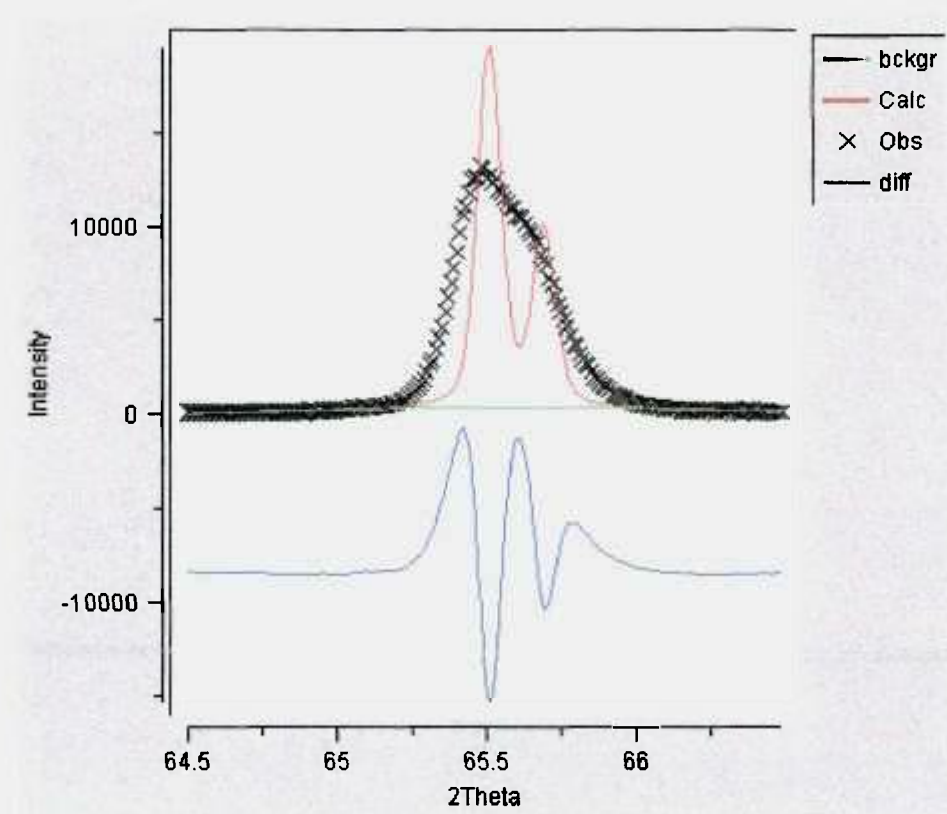


Figura 6.3 – Espectro das linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas obtidas com o cristal analisador LiF (220), onde foram aplicados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg), evidenciando as fases presentes com a ajuda do programa de software “GSAS-EXPGUI”.

6.4.1.5. Resultados do refinamento

Na Figura 6.4 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

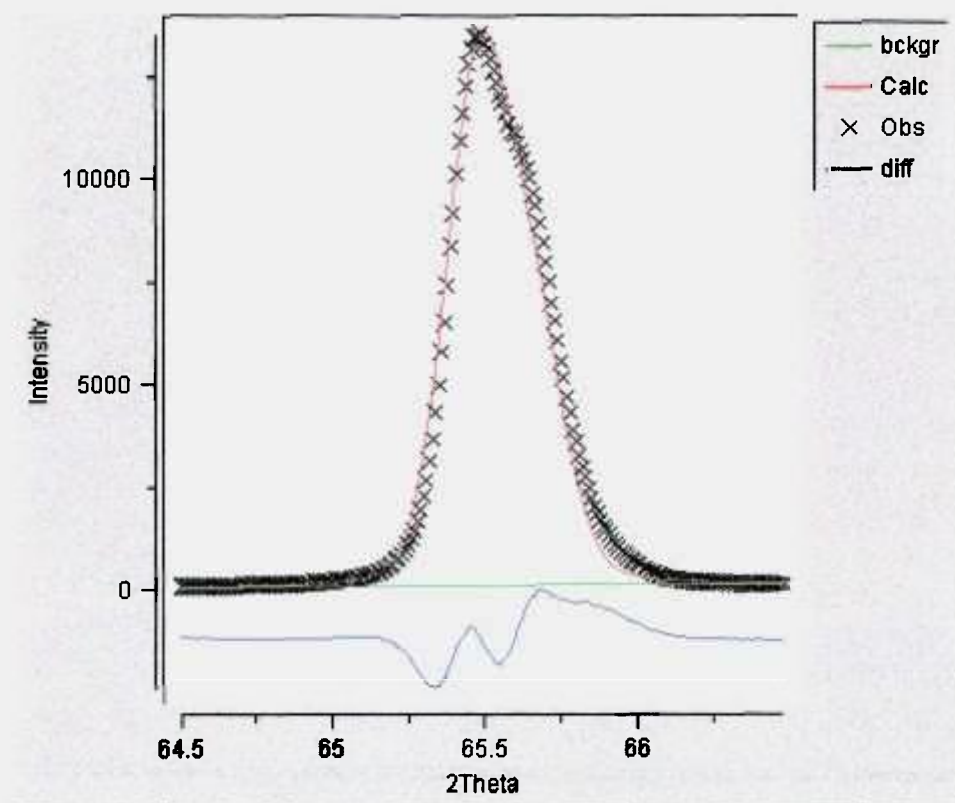


Figura 6.4 – Espectro das linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) sobrepostas, obtidas com o cristal analisador LiF (220), após o ajuste total pelo refinamento.

Na Tabela 6.3 encontram-se os valores ajustados pela função gaussiana (GW, GV e GU), o ajuste do zero no ângulo 2θ , da razão das linhas separadas ($\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III})) e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para seis repetições do refinamento.

Tabela 6.3 - Valores ajustados pela função gaussiana (GW, GV e GU), o ajuste do zero no ângulo 2θ e a razão das linhas separadas, para seis repetições do refinamento

repetição	01	02	03	04	05	06
Razão	0,50238	0,50022	0,50216	0,49936	0,50048	0,50081
Ajuste do 2θ - zero	-1,368	-1,200	-1,202	-1,268	-1,232	-1,395
GU	0,04092	0,04132	0,04000	0,03938	0,03996	0,04100
GV	11,6366	12,0080	10,9989	11,5872	11,6058	11,3985
GW	102,894	99,9889	98,9779	99,2062	99,1286	98,9008
R_{wp}	0,1035	0,1009	0,1006	0,1010	0,1008	0,1005
CHI^{**2}	0,3440	0,3259	0,3261	0,3285	0,3248	0,3209

6.4.1.6. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades das linhas $CuK\alpha_2$ ($CuK-L_{II}$) / $CuK\alpha_1$ ($CuK-L_{III}$), função gaussiana (GW, GV e GU), o ajuste do zero no ângulo 2θ , e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " CHI^{**2} ").

Na Tabela 6.4 encontram-se os valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação percentual para os valores obtidos para o ajuste da função gaussiana (GW, GV e GU), do ajuste do zero no ângulo 2θ e da razão das linhas separadas no refinamento dos espectros e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , " CHI^{**2} ").

Tabela 6.4 - Valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação percentual para os valores obtidos para o ajuste da função gaussiana (GW, GV e GU), do ajuste do zero no ângulo 2θ e da razão das linhas separadas no refinamento dos espectros e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{WP} , "CHI**2").

Componentes ajustadas pelo refinamento	Média	Desvio padrão	Variância	Coeficiente de variação percentual (%)
Razão das linhas	0,50090	0,00117	1,3593E-06	0,23
Ajuste do 2θ - zero	-1,278	0,0847	0,007173	6,60
GU	0,0404	0,0008	5,73E-07	1,87
GV	11,539	0,331	0,109544	2,87
GW	99,8623	1,53459	2,3549625	1,54
R_{WP}	0,1012	0,0011	1,29E-06	1,12
CHI**2	0,3284	0,0081	6,48E-05	0,0245

Para a eliminação de possíveis valores dispersos (outliers) foi aplicado aos valores dos componentes refinados, o teste de rejeição do Critério de Chauvenet (6 repetições) (Santos, Victor M., 2001), conforme Eq.(6.1),

$$|x_i - X| > k_{(n)} \cdot s \quad (6.1)$$

onde:

- x_i valor de cada medida.
- X média do conjunto,
- $K_{(n)}$ coeficiente de Chauvenet tabelado,
- s desvio padrão do conjunto.

Na Tabela 6.5 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para a razões das intensidades das linhas $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}). Como pode ser observado, não existem valores dispersos.

Tabela 6.5 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a razões das intensidades das linhas $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III})

razões das intensidades das linhas $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III})	Critério de Chauvenet $x_i - \bar{X}$	$k_{(n), s}$ (n = 6, k = 1,73)
0,50238	0,00148	0,00202
0,50022	0,00068	0,00202
0,50216	0,00126	0,00202
0,49936	0,00154	0,00202
0,50048	0,00042	0,00202
0,50081	0,00009	0,00202

Na Tabela 6.6 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para o ajuste da função gaussiana "GW". Como pode ser observado, o primeiro valor está disperso, portanto deve ser eliminado.

Na Tabela 6.7 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para o ajuste da função gaussiana "GV". Como pode ser observado, não existem valores dispersos.

Tabela 6.6 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para a para a ajuste da função gaussiana "GW".

GW	Critério de Chauvenet $ x_i - \bar{X} $	$k_{(n)} \cdot s$ (n = 6, k = 1,73)
102,894	3,032	2,655
99,989	0,127	2,655
98,978	0,884	2,655
99,206	0,656	2,655
99,206	0,656	2,655
98,901	0,962	2,655

Tabela 6.7 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para o ajuste da função gaussiana "GV".

GV	Critério de Chauvenet $ x_i - \bar{X} $	$k_{(n)} \cdot s$ (n = 6, k = 1,73)
11,637	0,097	0,573
12,008	0,469	0,573
10,999	0,540	0,573
11,587	0,048	0,573
11,606	0,067	0,573
11,399	0,141	0,573

Na Tabela 6.8 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para o ajuste da função gaussiana "GU". Como pode ser observado, não existem valores dispersos.

Tabela 6.8 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para o ajuste da função gaussiana "GU".

GU	Critério de Chauvenet $ x_i - \bar{X} $	$k_{(n)} \cdot s$ (n = 6, k = 1,73)
0,0409	0,0005	0,0013
0,0413	0,0009	0,0013
0,0400	0,0004	0,0013
0,0394	0,0011	0,0013
0,0400	0,0005	0,0013
0,0410	0,0006	0,0013

Na Tabela 6.9 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para o ajuste do indicador de qualidade " R_{WP} ". Como pode ser observado, o primeiro valor está disperso, portanto deve ser eliminado.

Na Tabela 6.10 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet para o ajuste do indicador de qualidade " CHI^{**2} ". Como pode ser observado, o primeiro valor está disperso, portanto deve ser eliminado.

Tabela 6.9 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para o ajuste do indicador de qualidade "R_{WP}"

R_{WP}	Critério de Chauvenet x_i - X 	k_(n) · s (n = 6, k = 1,73)
0,1035	0,0023	0,0020
0,1009	0,0003	0,0020
0,1006	0,0006	0,0020
0,1010	0,0002	0,0020
0,1008	0,0004	0,0020
0,1005	0,0007	0,0020

Tabela 6.10 - Critério de Chauvenet aplicado aos valores obtidos para o ajuste do indicador de qualidade "CHI**2"

R_{WP}	Critério de Chauvenet x_i - X 	k_(n) · s (n = 6, k = 1,73)
0,3440	0,0156	0,0139
0,3259	0,0025	0,0139
0,3261	0,0023	0,0139
0,3285	0,0001	0,0139
0,3248	0,0036	0,0139
0,3209	0,0075	0,0139

Como pode ser observado o primeiro refinamento teve que ser eliminado em alguns parâmetros ajustado, portanto eliminando-se este primeiro refinamento, na Tabela 6.11 temos a nova média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual para o refinamento do espectro contendo as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) e $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}).

Tabela 6.11 - Novos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação percentual para os valores obtidos para o ajuste da função gaussiana (GW, GV e GU), da razão das linhas separadas no refinamento dos espectros e dos índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

Componentes ajustadas pelo refinamento	Média	Desvio padrão	Variância	Coeficiente de variação percentual (%)
Razão das linhas	0,50061	0,00117	1,36E-06	0,23
GU	0,0403	0,0008	6,44E-07	1,99
GV	11,520	0,366	0,1341	3,18
GW	99,256	0,432	0,1864	0,44
R_{wp}	0,1008	0,0002	4,3E-08	0,21
CHI**2	0,3252	0,0028	7,71E-06	0,85

Pela literatura temos que a razão das intensidades $\text{CuK}\alpha_2$ (CuK-L_{II}) / $\text{CuK}\alpha_1$ (CuK-L_{III}) é de 50%. Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 0,50061 ou 50,061 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0,12 %.

6.5. SEPARAÇÃO DAS LINHAS Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})

O objetivo da separação das linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas, foi para verificar os resultados do método proposto neste trabalho, para aplicação desta metodologia em amostras de controle ambiental.

Na Figura 6.5 podem ser visualizados os espectros individuais, para as três espécies do elemento químico cromo, obtidos com colimadores especiais por Mazzilli (1982), com o objetivo de mostrar as posições das linhas analíticas (Cr K $\beta_{1,3}$) para cada uma das espécies.

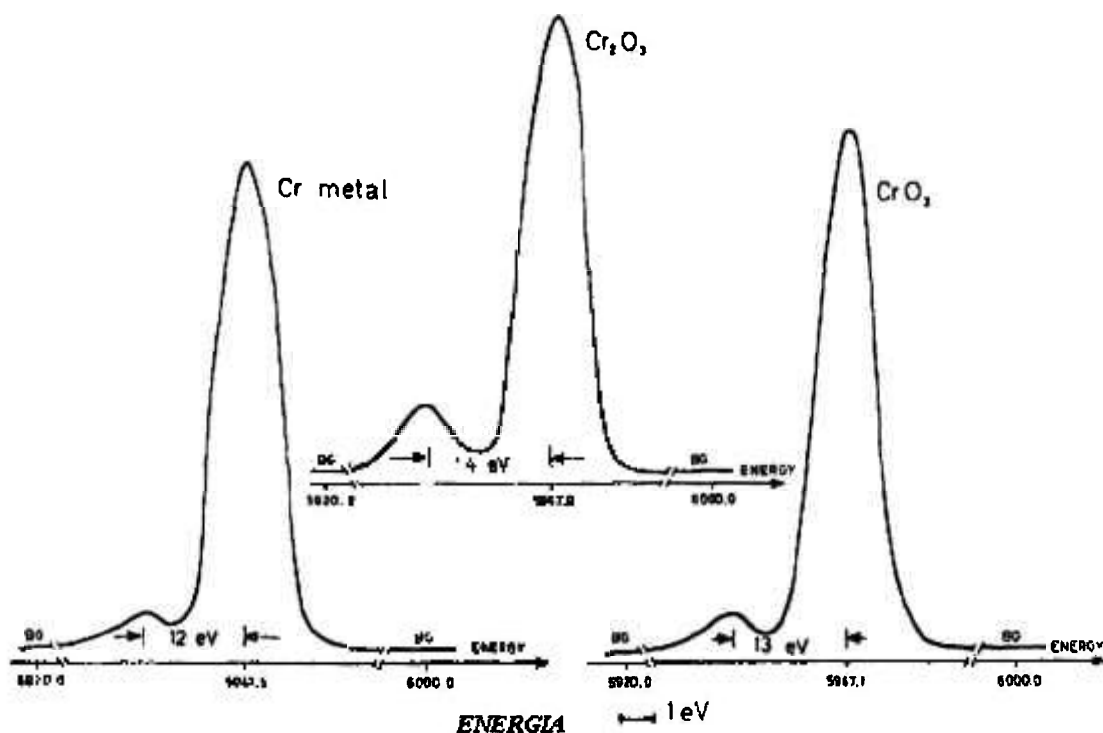


Figura 6.5 - Espectros individuais para as três espécies do elemento cromo, mostrando as posições de energia para as linhas satélites CrK β' (menor intensidade) à esquerda das linhas CrK $\beta_{1,3}$ (maior intensidade), obtidos com colimadores especiais por Mazzilli, (1982)

A posição da linha do Cr (III) $K\beta_{1,3}$ encontra-se em 5847,9 eV e Cr (VI) $K\beta_{1,3}$ em 5947,1 eV. Transformando-se os valores da energia em comprimento de onda temos: Cr (III) em 2,0848 Å e Cr (VI) em 2,0850 Å. Nesta mesma figura, pode-se observar à esquerda dos picos de maior intensidade, as posições de energia para as linhas satélites $CrK\beta'$ (menor intensidade).

6.5.1. Refinamento da Estrutura do Cristal Analisador LiF

6.5.1.1. Amostra

Para a obtenção dos espectros contendo as linhas analisadas para o cromo, foram utilizadas as amostras padrões puras da Merck na forma de solução de Cr(III) e Cr(VI) de acordo com a Tabela 6.12.

As amostras (Tabela 6.12) foram preparadas em triplicatas na forma de depósito em papel de filtro, sendo depositado um volume de 100 μ L no papel de filtro de 20 mm de diâmetro.

Tabela 6.12. – Composição das amostras preparadas para o estudo da separação das linhas do Cr(III) $K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI) $K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})

Amostra	Teores
Cr(III)	100 μ g/mL
Cr(VI)	100 μ g/mL
Am 1:1	Cr(III):100 μ g/mL e Cr(VI): 100 μ g/mL

6.5.1.2. Seleção dos dados de entrada experimentais

Para refinar a estrutura do cristal analisador LiF e separar as linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas, foi utilizado um espectro de segunda ordem (para facilitar a separação das linhas), obtido com o cristal analisador LiF (220), no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF).

As condições utilizadas no WDXRF encontram-se na Tabela 6.13.

6.5.1.3. Estudo da amostra contendo apenas Cr(III)

O espectro contendo a linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) encontra-se na Figura 6.6.

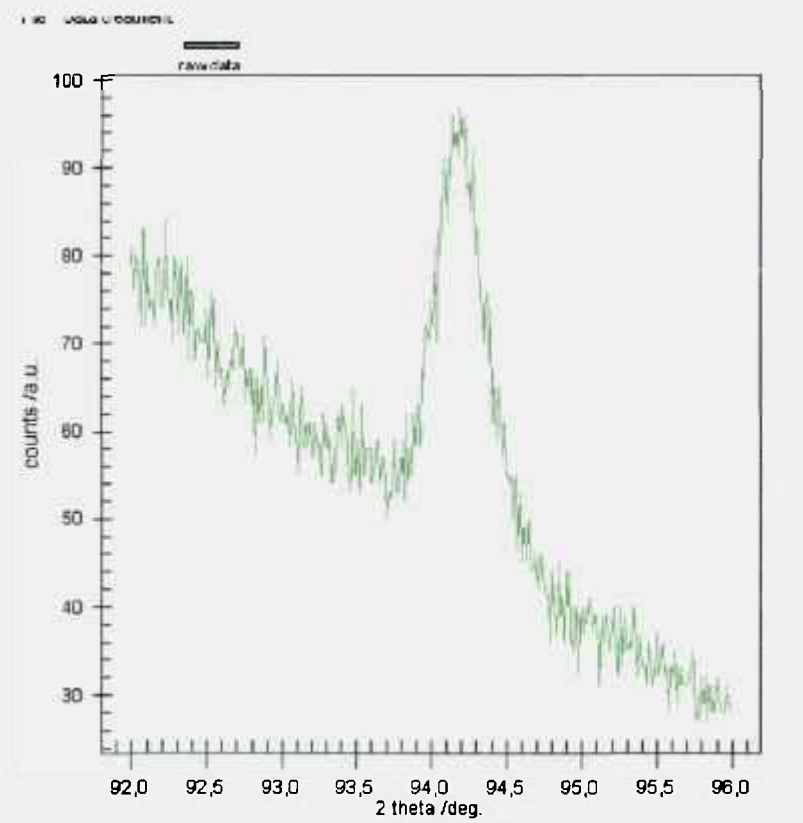


Figura 6.6 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo a linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}).

Tabela 6.13. – Condições utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X, (WDXRF) para obter o espectro contendo as linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas.

Elemento Químico	Cr
Tubo de Raios X	Rh
Comprimento de onda da Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	2,0848 Å
Comprimento de onda da Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	2,0850 Å
Ângulo 2 θ da Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	94,17°
Ângulo 2 θ da Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	94,18°
Corrente (mA)	50
Tensão (kV)	50
Atmosfera	vácuo
Colimador (μ m)	350
Detector	SC
Cristal Analisador	LiF (220)
2d (Å)	2,8480
Passo de varredura	0,01°
Ângulo inicial (2 θ)	92,00°
Ângulo final (2 θ)	96,00°
Tempo em cada passo (s)	9

6.5.1.3.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na "International Tables of Crystallography".

6.5.1.3.2 Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} , "CHI**2" e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.6 foi introduzido no programa de software "GSAS-EXPGUI", utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) pode ser observado na Figura 6.7, onde se pode observar a presença da linha $Cr(III)K\beta_{1.3}$ ($K-M_{III,II}$) com pico no ângulo $94,17^\circ$ (em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul)..

6.5.1.3.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.8 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.14 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha $Cr(III)K\beta_{1.3}$ ($K-M_{III,II}$) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para nove repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

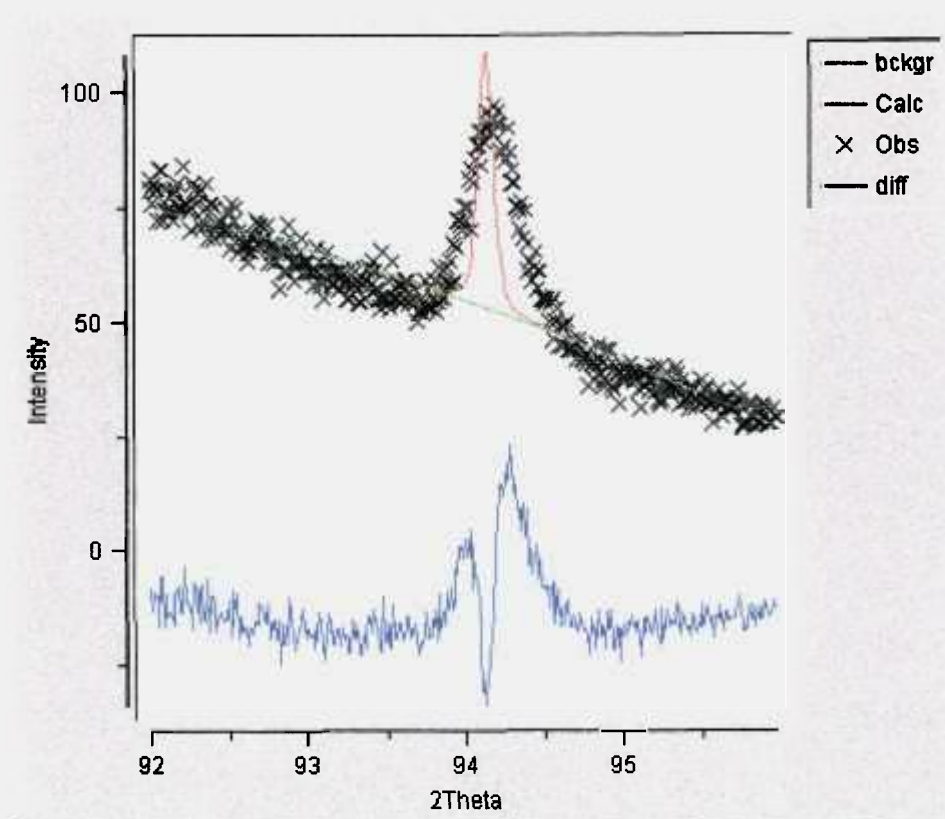


Figura 6.7.-. Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 94,17^o,

6.5.1.3.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

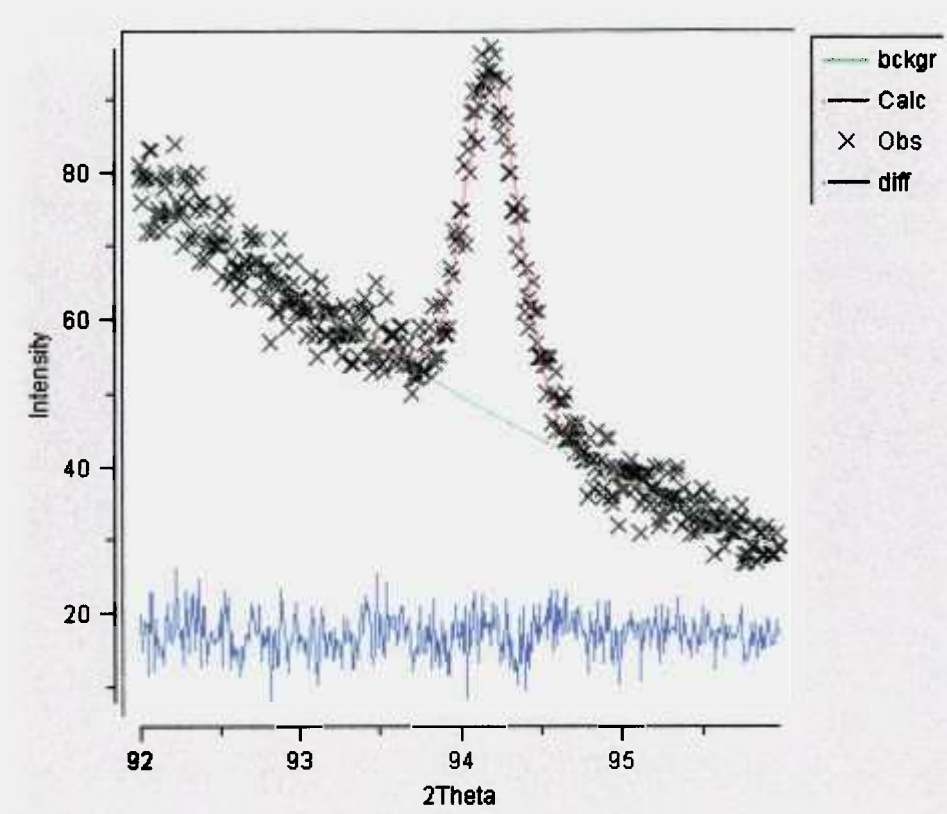


Figura 6.8 – Espectro da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento.

Na Tabela 6.15 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{x}|$) para as razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”). Como pode ser observado na Tabela 6.16, não existem valores dispersos.

A amostra Cr(III) refinada, contém 100 % de Cr(III). Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 1,0136 ou 101,36 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 1,36 %.

Tabela 6.14 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para R_{WP} e "CHI**2", para nove repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	0,9969	0,0	13,838	268,258	0,0526	0,1777
02	1,0000	0,0	14,135	259,410	0,0557	0,1767
03	1,0000	0,0	14,093	266,970	0,0555	0,1741
04	1,0445	0,0	14,340	273,780	0,0545	0,1721
05	1,0238	0,0	14,135	272,400	0,0546	0,1724
06	0,9996	0,0	13,810	259,383	0,0555	0,1775
07	1,0441	0,0	13,870	259,452	0,0532	0,173
08	1,0138	0,0	14,024	273,191	0,0554	0,1736
09	0,9999	0,0	14,132	264,852	0,0556	0,1751
MÉDIA	1,0136		14,042	266,411	0,055	0,175
DESVIO PADRÃO	0,019		0,174	6,012	0,001	0,002
CV(%)	1,92		1,24	2,26	2,07	1,24

Tabela 6.15 - Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{X}|$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), GU, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2")

Razão da linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	GU	GW	R_{wp}	"CHI**2"
0,0167	0,2039	1,8473	0,0021	0,0030
0,0136	0,0931	7,0007	0,0010	0,0020
0,0136	0,0513	0,5593	0,0008	0,0006
0,0309	0,2981	7,3693	0,0002	0,0026
0,0102	0,0931	5,9893	0,0001	0,0023
0,0140	0,2319	7,0277	0,0008	0,0028
0,0305	0,1716	6,9587	0,0015	0,0017
0,0002	0,0184	6,7803	0,0007	0,0011
0,0137	0,0901	1,5587	0,0009	0,0004

Tabela 6.16 - Critério de Chauvenet ($k_{(n)} \cdot s$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), GU, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

Parâmetros refinados	$k_{(n)} \cdot s$ (n = 10, k = 1,96)
razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M _{III,II})	0,0312
GU	0,3423
GW	11,783
R_{wp}	0,0022
"CHI**2").	0,0042

6.5.1.4. Estudo da amostra contendo apenas Cr(VI)

O espectro contendo a linha $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) encontra-se na Figura 6.9.

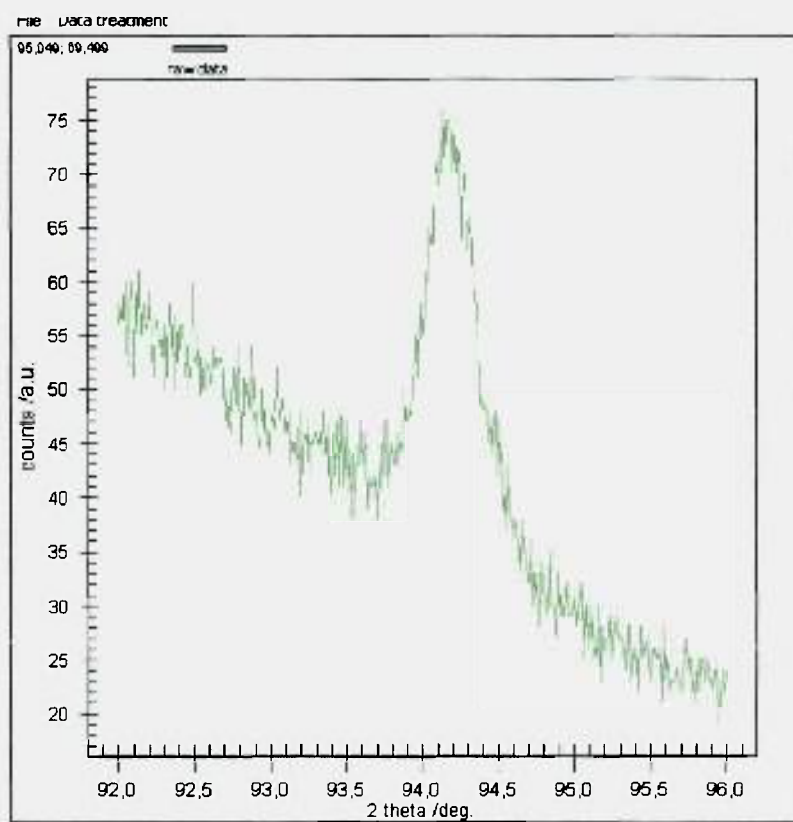


Figura 6.9 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo a linha $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}).

6.5.1.4.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na “International Tables of Crystallography”.

6.5.1.4.2. Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} ; "CHI**2" e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.9 foi introduzido no programa de software "GSAS-EXPGUI", utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg), pode ser observado na Figura 6.10, onde, também se pode observar a presença da linha $Cr(VI)K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo $94,18^\circ$ (em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul).

6.5.1.4.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.11 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.17 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha $Cr(VI)K\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para nove repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

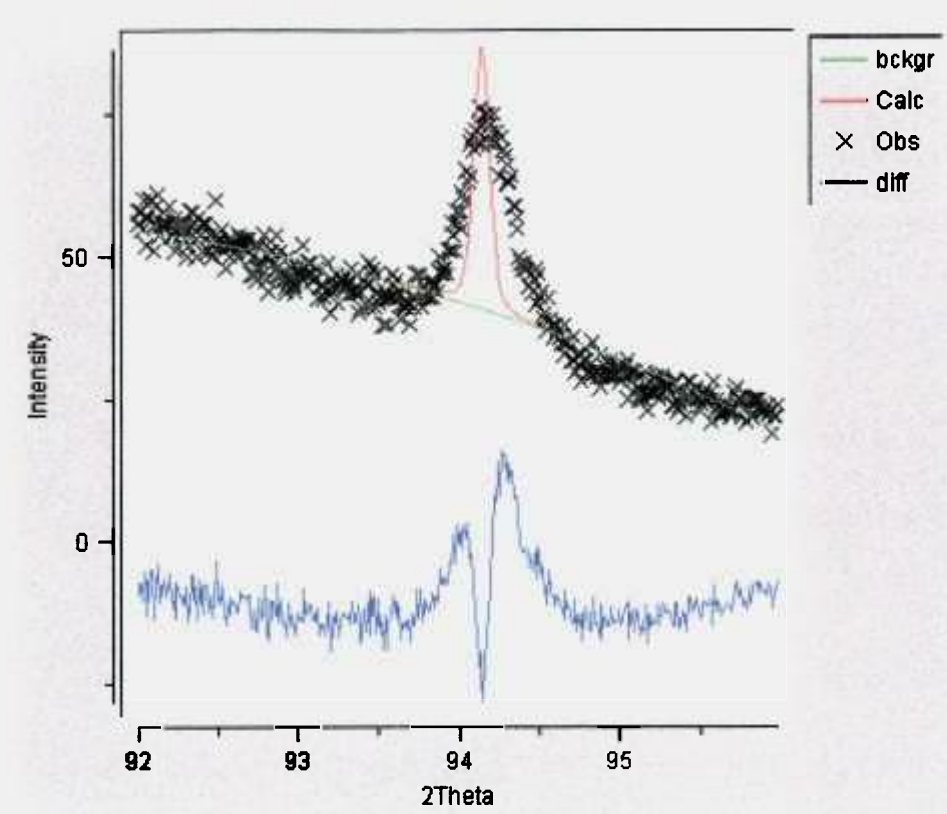


Figura 6.10.-. Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software “GSAS-EXPGUI”. Pode-se observar a presença da linha Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 94,18^o,

6.5.1.4.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”).

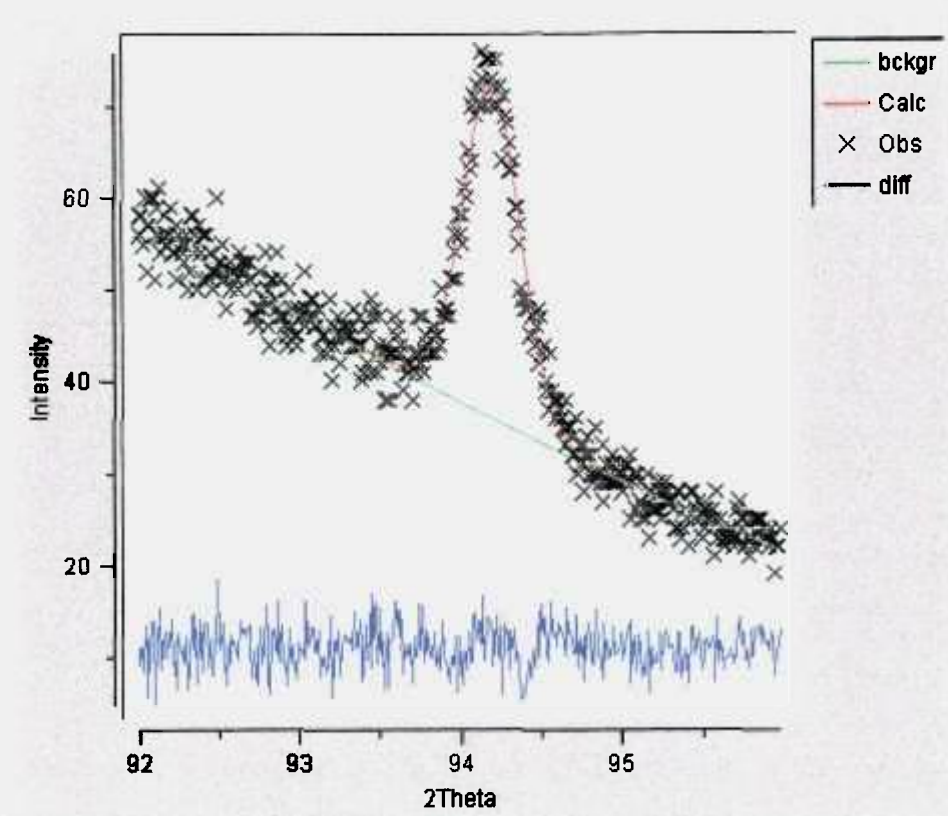


Figura 6.11 – Espectro da linha Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento.

Na Tabela 6.18 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{X}|$) para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”). Como pode ser observado na Tabela 6.19, não existem valores dispersos.

A amostra Cr(VI) refinada, contém 100 % de Cr(VI). Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 1,0069 ou 100,69 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0,69 %.

Tabela 6.17 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para R_{WP} e "CHI**2", para nove repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	1,0566	0,0156	13,810	281,134	0,0539	0,1258
02	0,9921	0,0124	14,056	293,460	0,0535	0,1232
03	1,0000	0,0146	13,945	293,295	0,0535	0,1231
04	0,9998	0,0157	13,810	308,509	0,0539	0,1243
05	1,0104	0,0139	13,967	272,820	0,0534	0,1228
06	1,0000	0,0123	13,943	305,225	0,0526	0,1237
07	0,9995	0,0132	13,801	259,601	0,0536	0,1253
08	1,0000	0,0125	13,840	284,962	0,0532	0,1229
09	0,9964	0,0122	13,883	284,965	0,0532	0,1230
MÉDIA	1,0069	0,0138	13,895	287,108	0,0534	0,1238
DESVIO PADRÃO	0,0207	0,0015	0,0883	15,291	0,0004	0,0011
CV (%)	2,06	10,87	0,64	5,33	0,75	0,89

Tabela 6.18 - Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{X}|$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2")

Razão da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	GU	GV	GW	R_{wp}	"CHI**2"
0,0497	0,0020	0,0850	5,9739	0,0005	0,0020
0,0148	0,0012	0,1610	6,3521	7,78E-05	0,0006
0,0069	0,0010	0,0500	6,1871	7,78E-05	0,0007
0,0071	0,0021	0,0850	21,4011	0,0005	0,0005
0,0035	0,0003	0,0720	14,2879	2,2E-05	0,0010
0,0069	0,0013	0,0480	18,1171	0,0008	8,9E-05
0,0064	0,0004	0,0940	27,5068	0,0002	0,0015
0,0069	0,0011	0,0550	2,1459	0,0002	0,0009
0,0105	0,0014	0,0120	2,1429	0,0002	0,0008

Tabela 6.19- Critério de Chauvenet ($k_{(n)} \cdot s$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), GU, GV e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

Parâmetros refinados	$k_{(n)} \cdot s$ ($n = 10, k = 1,96$)
razões das intensidades da linha Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	0,04069
GU	0,0028
GV	0,1731
GW	29,9704
R_{wp}	0,0008
CHI**2".	0,0022

6.5.1.5. Estudo da amostra contendo Cr(III) e Cr(VI)

O espectro contendo as linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas encontra-se na Figura 6.12.

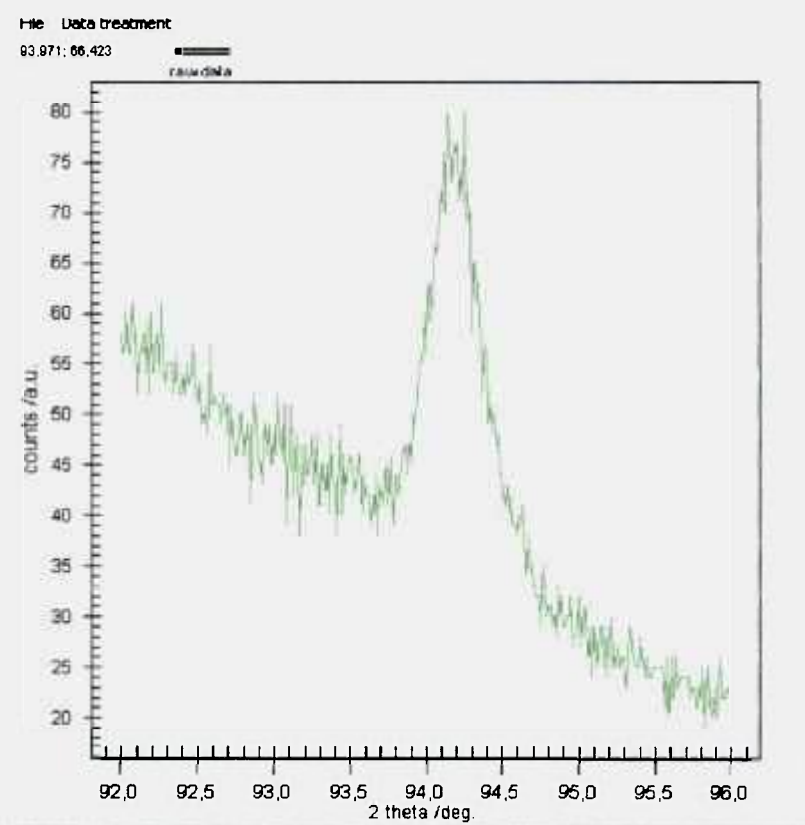


Figura 6.12 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (220), contendo as linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), sobrepostas.

6.5.1.5.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na “International Tables of Crystallography”.

6.5.1.5.2. Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} ; "CHI**2" e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.12 foi introduzido no programa de software "GSAS-EXPGUI", utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) pode ser observado na Figura 6.13, onde se pode observar a presença das linhas $Cr(III)K\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) e $Cr(VI)K\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) (em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul)..

6.5.1.5.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.14 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.20 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão das linhas $Cr(III)K\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) / $Cr(VI)K\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}).e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para seis repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

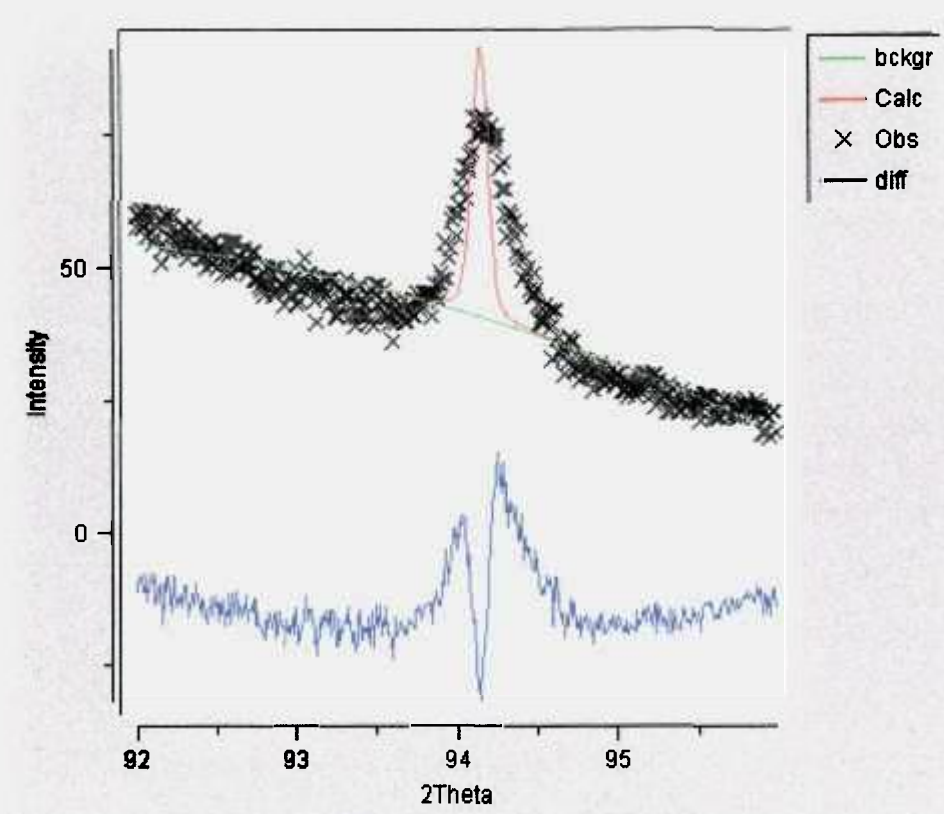


Figura 6.13.-. Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (220) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI" para as linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) e Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}).

6.5.1.5.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes realizados no refinamento obtidos para as razões das intensidades das linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

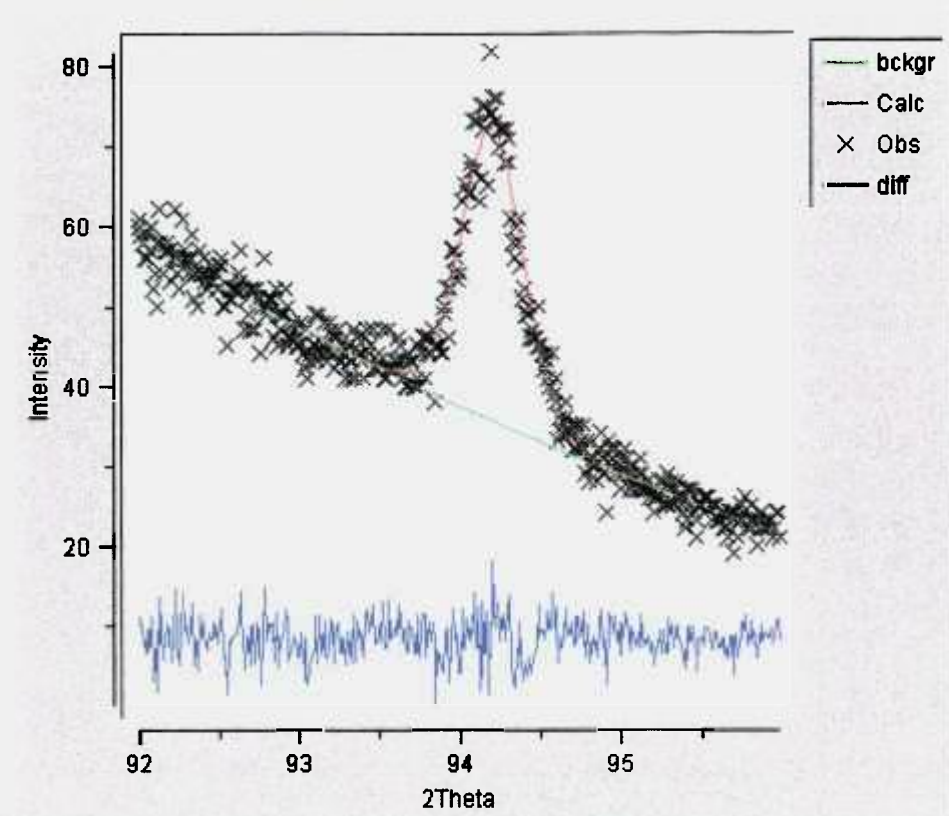


Figura 6.14 – Espectro contendo as linhas $\text{Cr(III)K}\beta_{1,3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$), e $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) obtidas com o cristal analisador LiF (220) após o ajuste total pelo refinamento.

Na Tabela 6.18 encontram-se os valores obtidos para o Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{X}|$) para as razões das intensidades das linhas $\text{Cr(III)K}\beta_{1,3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) / $\text{Cr(VI)K}\beta_{1,3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”). Como pode ser observado na Tabela 6.19, não existem valores dispersos.

A amostra analisada contém Cr(III)/Cr(VI) na razão de 1:1. Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 0,9985, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0,15 %.

Tabela 6.20 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão das linhas Cr(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) / Cr(VI)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para R_{WP} e "CHI**2", para seis repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	0,9997	0,0816	13,810	293,778	0,0547	0,1303
02	1,0000	0,0891	13,978	284,660	0,0544	0,1288
03	0,9910	0,0895	13,985	306,104	0,0545	0,1287
04	1,0067	0,0845	13,817	288,575	0,0572	0,1283
05	1,0000	0,0829	13,859	306,552	0,0565	0,1304
06	0,9938	0,0829	13,842	283,307	0,0568	0,1318
MÉDIA	0,9985	0,0851	13,8818	293,829	0,0557	0,1297
DESVIO PADRÃO	0,0055	0,0034	0,0792	10,3435	0,0013	0,0013
CV (%)	0,55	4,10	0,57	3,65	2,26	1,02

Tabela 6.21 - Critério de Chauvenet ($|x_i - \bar{X}|$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades das linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2")

Razão da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II}) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K- M _{III,II})	GU	GV	GW	R_{wp}	"CHI**2"
0,0012	0,0035	0,0718	0,0513	0,0010	0,0006
0,0015	0,0040	0,0962	9,1693	0,0013	0,0009
0,0075	0,0044	0,1032	12,2746	0,0012	0,0010
0,0082	0,0006	0,0650	5,2543	0,0015	0,0014
0,0015	0,0022	0,0228	12,7226	0,0008	0,0007
0,0047	0,0022	0,0398	10,5223	0,0011	0,0021

Tabela 6.22- Critério de Chauvenet ($k_{(n)}, s$) aplicado aos valores obtidos para as razões das intensidades das linhas Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) / Cr(VI)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), GU, GV, GW e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

Parâmetros refinados	$k_{(n)}, s$ (n = 6, k = 1,73)
razões das intensidades da linha Cr(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M _{III,II})	0,0095
GU	0,0059
GV	0,1370
GW	17,8942
R_{wp}	0,0022
CHI**2.	0,0023

6.6. SEPARAÇÃO DAS LINHAS Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$

O objetivo da separação das linhas Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$ sobrepostas, foi para verificar os resultados do método proposto neste trabalho, para aplicação desta metodologia em amostras geológicas e de controle tecnológico de materiais.

6.6.1 Refinamento da Estrutura do Cristal Analisador LiF

6.6.1.1. Amostra

Para a obtenção dos espectros contendo as linhas analisadas para o ferro, foram utilizadas as amostras padrões puras da Merck (Fe_2O_3) e da Alfa AESAR (FeS), de acordo com a Tabela 6.23. As amostras foram preparadas na forma de pastilha prensada. A amostra (Am 1:1) contendo Fe (II) e Fe (III), apresenta razão Fe (III) / Fe (II) teórica igual a 1,10.

Tabela 6.23. – Composição das amostras preparadas para o estudo da separação das linhas do Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$

Amostra	Teores
Fe(II)	100 %
Fe(III)	100 %
Am 1:1	Fe(II):50 % e Fe(III): 50 %

6.6.1.2. Seleção dos dados de entrada experimentais

Para refinar a estrutura do cristal analisador LiF e separar as linhas Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$ sobrepostas, foi utilizado um espectro de segunda ordem (para

facilitar a separação das linhas), obtido com o cristal analisador LiF (200), no espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF).

As condições utilizadas no WDXRF encontram-se na Tabela 6.24.

6.6.1.3. Estudo da amostra contendo apenas Fe(III)

O espectro contendo a linha Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) encontra-se na Figura 6.15.

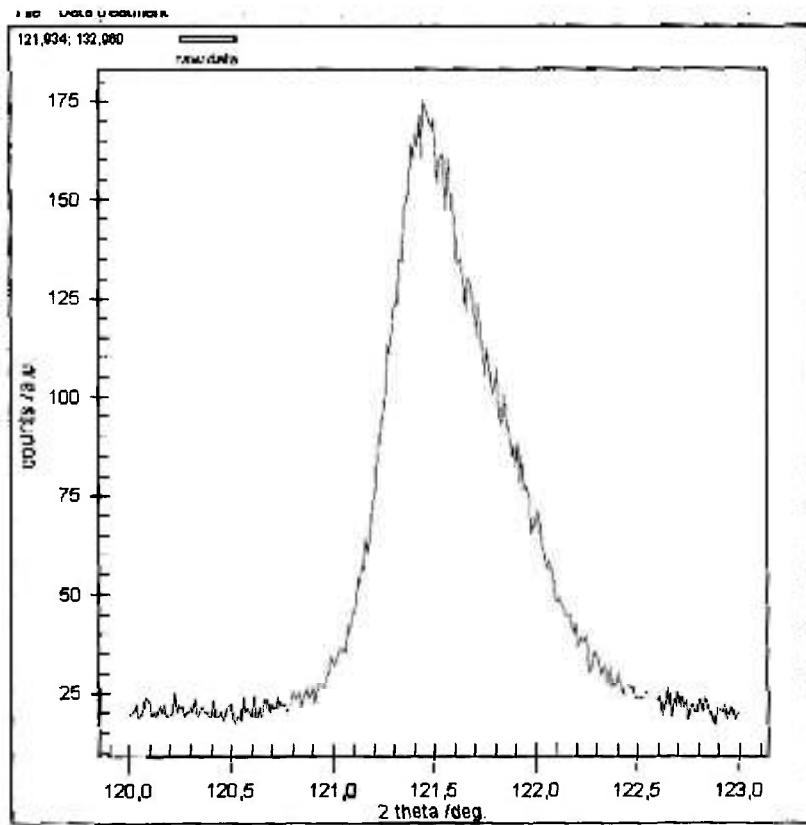


Figura 6.15 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha Fe (III) K $\beta_{1,3}$

Tabela 6.24. – Condições utilizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X, (WDXRF) para obter o espectro contendo as linhas Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas.

Elemento Químico	Fe
Tubo de Raios X	Rh
Comprimento de onda da Fe(III)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})	3,512396 Å
Comprimento de onda da Fe(II)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})	3,512559 Å
Ângulo 2θ da Fe(III)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})	121,4603°
Ângulo 2θ da Fe(II)K$\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II})	121,4801°
Corrente (mA)	50
Tensão (kV)	50
Atmosfera	vácuo
Colimador (μm)	350
Detector	PC
Cristal Analisador	LiF (200)
2d (Å)	4,02
Passo de varredura	0,01°
Ângulo inicial (2θ)	120,00°
Ângulo final (2θ)	123,00°
Tempo em cada passo (s)	9

6.6.1.3.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na “International Tables of Crystallography”.

6.6.1.3.2 Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} , “CHI**2” e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.15 foi introduzido no programa de software “GSAS-EXPGUI”, utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) pode ser observado na Figura 6.16, onde se pode observar a presença da linha Fe (III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 121,46° (em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul)..

6.6.1.3.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.17 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.25 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”), para três repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

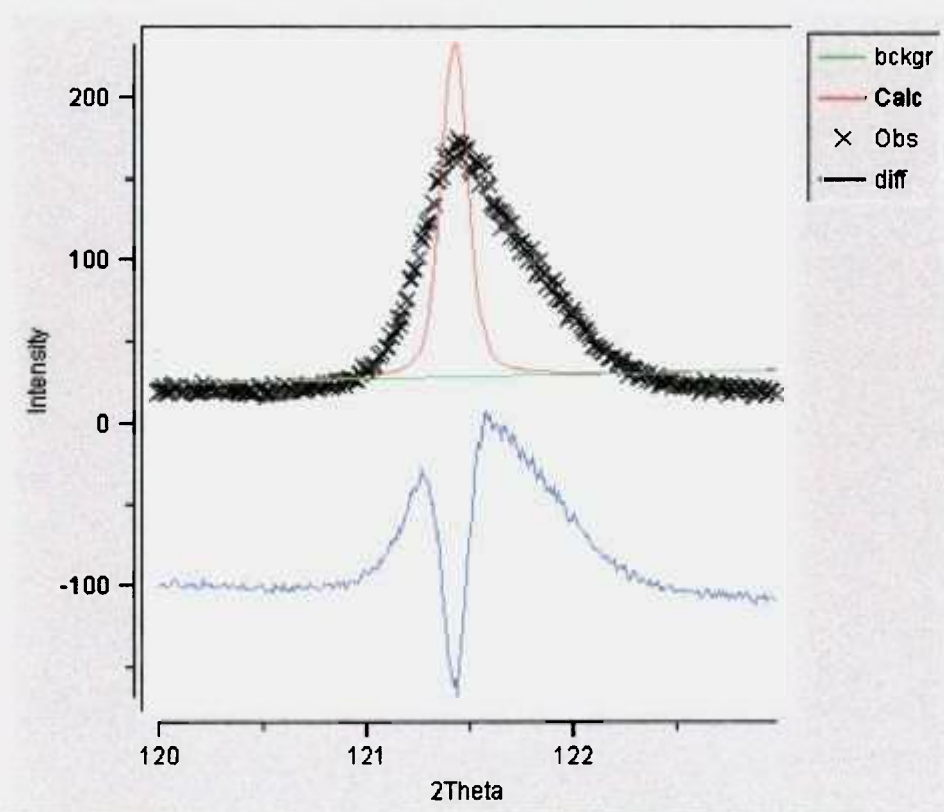


Figura 6.16- Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 121,46°

6.6.1.3.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

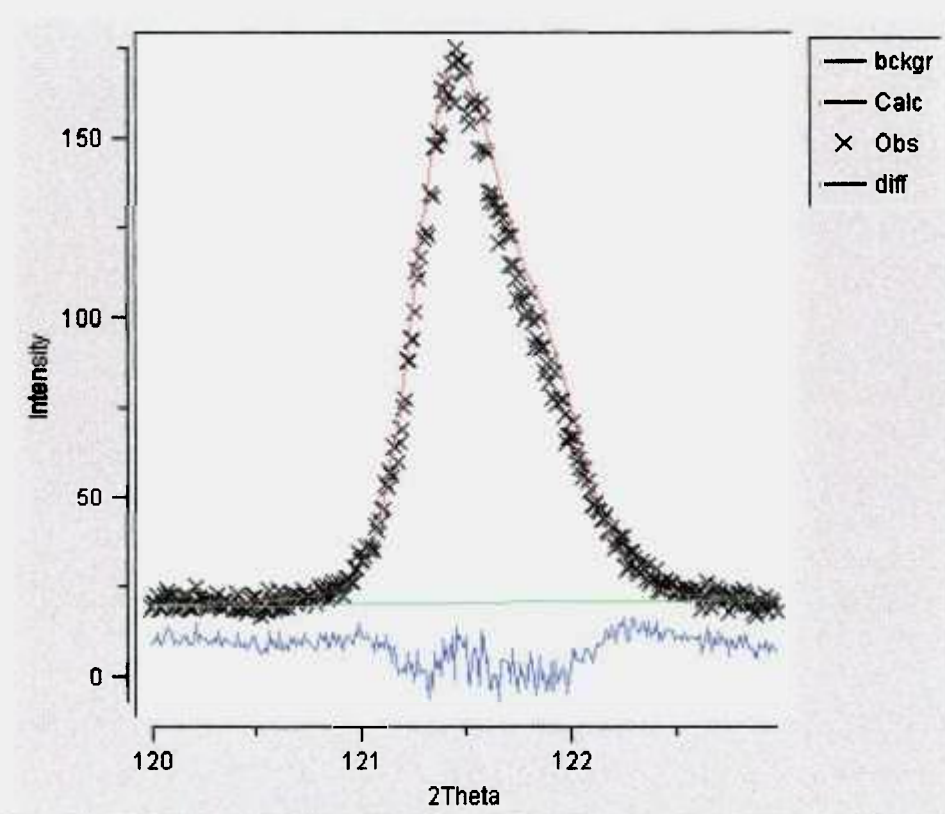


Figura 6.17 – Espectro da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento.

A amostra Fe(III) refinada, contém 100 % de Fe(III). Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 0,9993 ou 99,93 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0.07 %.

Tabela 6.25 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(III)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), para R_{WP} e “CHI**2”, para três repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	0,9989	0,0	0,5712	309,882	0,1061	0,6781
02	0,9986	0,0	0,5698	309,410	0,1054	0,6889
03	1,0003	0,0	0,5716	299,970	0,1058	0,6745
MÉDIA	0,9993		0,5709	306,42	0,1058	0,6805
DESVIO PADRÃO	0,000907		0,0009	5,5914	0,0004	0,0075
CV(%)	0,091		0,17	1,80	0,33	1,10

6.6.1.4. Amostra contendo só Fe (II)

O espectro contendo a linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}) encontra-se na Figura 6.18.

6.6.1.4.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na “International Tables of Crystallography”.

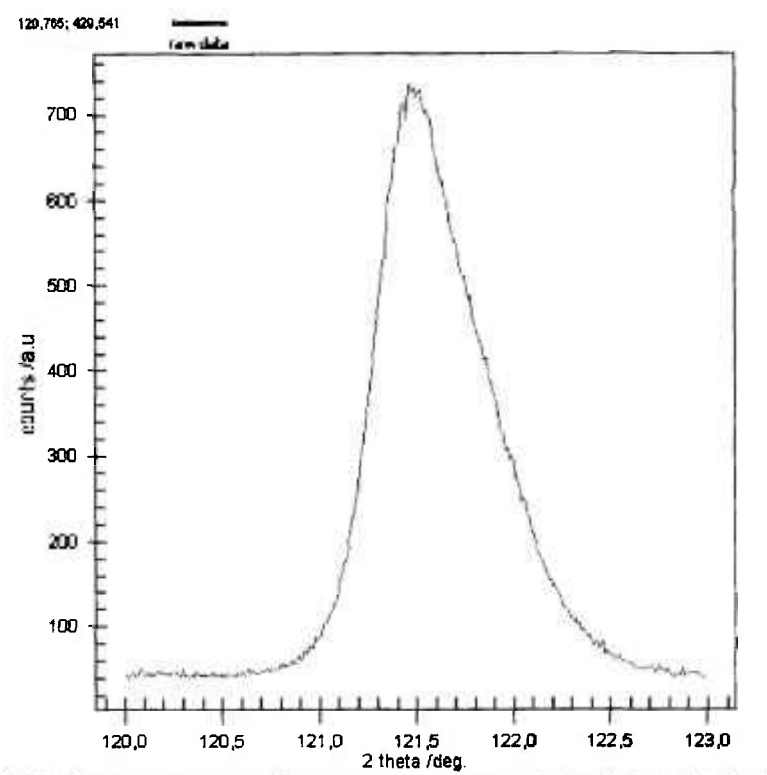


Figura 6.18 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo a linha Fe (II) $K\beta_{1,3}$

6.6.1.4.2 Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{wp} , “CHI**2” e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.18 foi introduzido no programa de software “GSAS-EXPGUI”, utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) pode ser observado na Figura 6.19,

onde se pode observar a presença da linha Fe (II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 121,48^o (em vermelho), a linha de Bg (em verde) e a diferença entre o calculado e observado (em azul)..

6.6.1.4.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.20 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.26 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe (II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para três repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

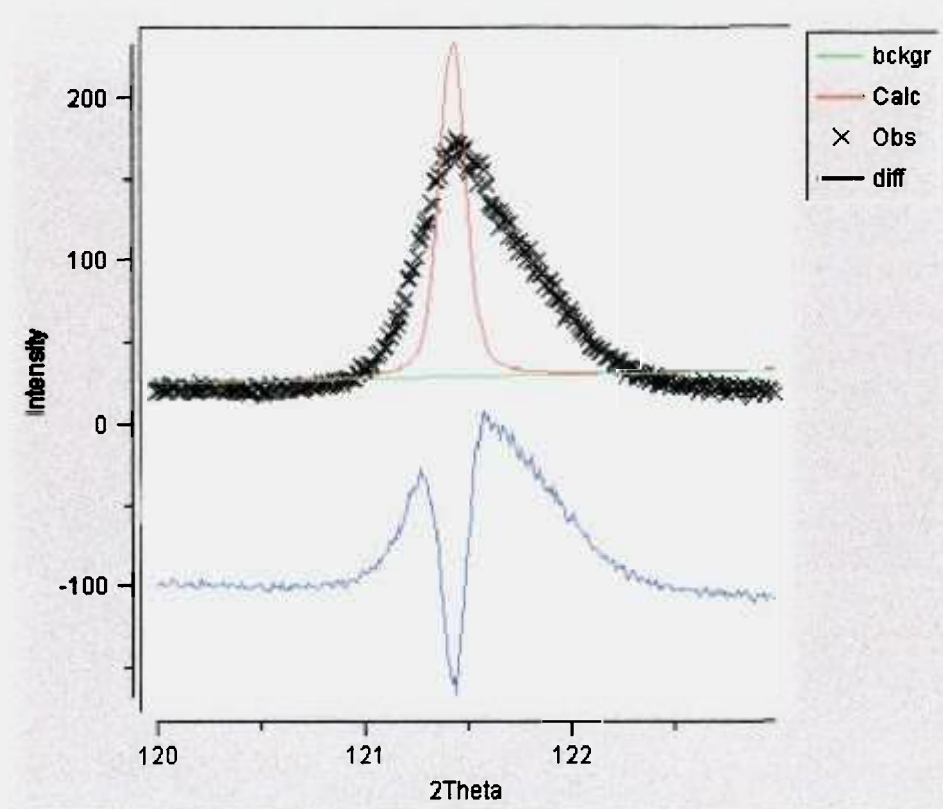


Figura 6.19- Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI". Pode-se observar a presença da linha Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) com pico no ângulo 121,48^o

6.6.1.4.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades da linha Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2").

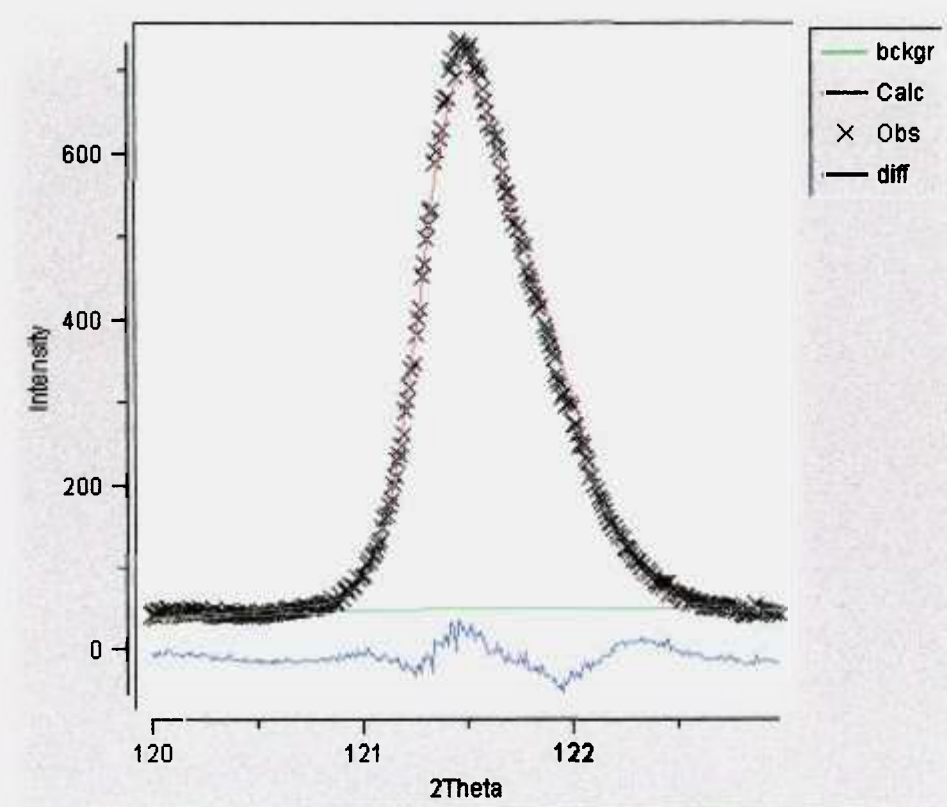


Figura 6.20 – Espectro da linha Fe(II)K $\beta_{1.3}$ (K-M_{III,II}), obtida com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento.

A amostra Fe(II) refinada, contém 100 % de Fe(II). Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 1,0008 ou 100,08 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0.08 %.

Tabela 6.26 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}), para R_{WP} e "CHI**2", para três repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	1,0019	0,0	0,5748	299,654	0,1052	0,6799
02	0,9995	0,0	0,5721	301,271	0,1056	0,6798
03	1,0009	0,0	0,56796	299,991	0,1051	0,6724
MÉDIA	1,0008		0,5716	300,305	0,1053	0,6774
DESVIO PADRÃO	0,0012		0,0034	0,8531	0,0003	0,0043
CV(%)	0,0012		0,006	0,00284	0,0025	0,0064

6.6.1.5 Amostra contendo Fe (II) e Fe (III)

O espectro contendo as linhas Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe (II) K $\beta_{1,3}$ sobrepostas encontra-se na Figura 6.21.

6.6.1.5.1. Seleção dos dados de entrada estruturais

Os dados de entrada para a estrutura do cristal analisador LiF encontram-se na Tabela 6.2 e foram obtidas na "International Tables of Crystallography".

6.6.1.5.2 Evolução do refinamento

O refinamento foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. Os valores de R_{WP}; "CHI**2" e os gráficos obtidos a cada 30 ciclos de

refinamento foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento. Seguiu-se o fluxograma esquemático das etapas de refinamento apresentado Figura 6.2.

O espectro mostrado na Figura 6.21 foi introduzido no programa de software "GSAS-EXPGUI", utilizando-se as condições de simetria para o cristal analisador LiF (Tabela 6.2).

Na primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) pode ser observado na Figura 6.22,

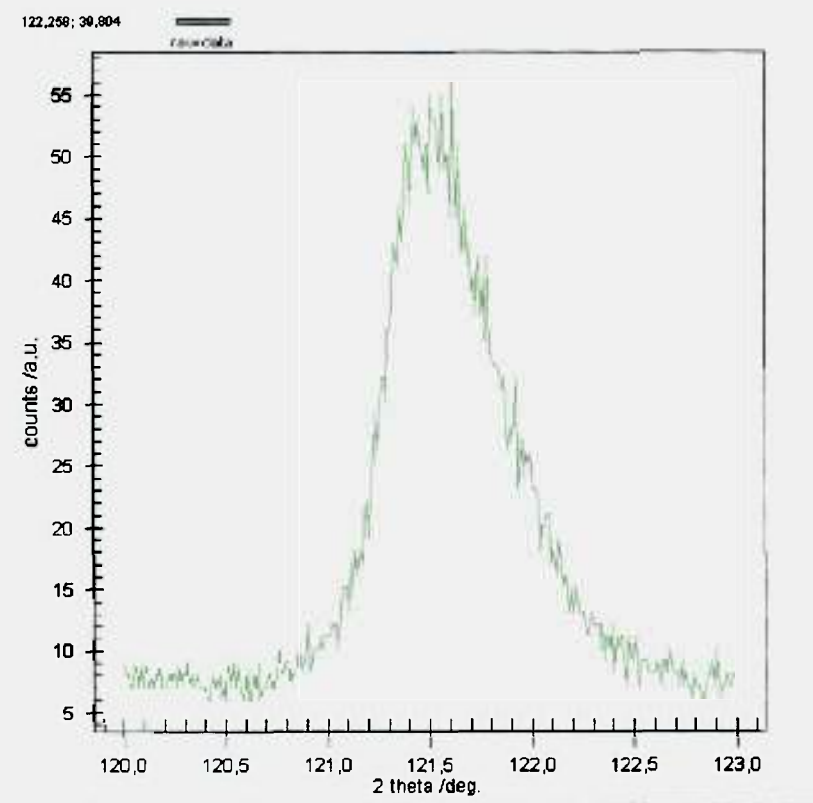


Figura 6.21 – Espectro obtido no WDXRF, com o cristal analisador LiF (200), contendo as linhas Fe (II) $K\beta_{1,3}$ e Fe (III) $K\beta_{1,3}$

6.6.1.5.3. Resultados do refinamento

Na Figura 6.23 pode ser observado o espectro, que acabou de passar por todas as etapas do refinamento.

Na Tabela 6.27 encontram-se os valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão das linhas Fe (II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe (II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , "CHI**2"), para três repetições do refinamento, juntamente com os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV).

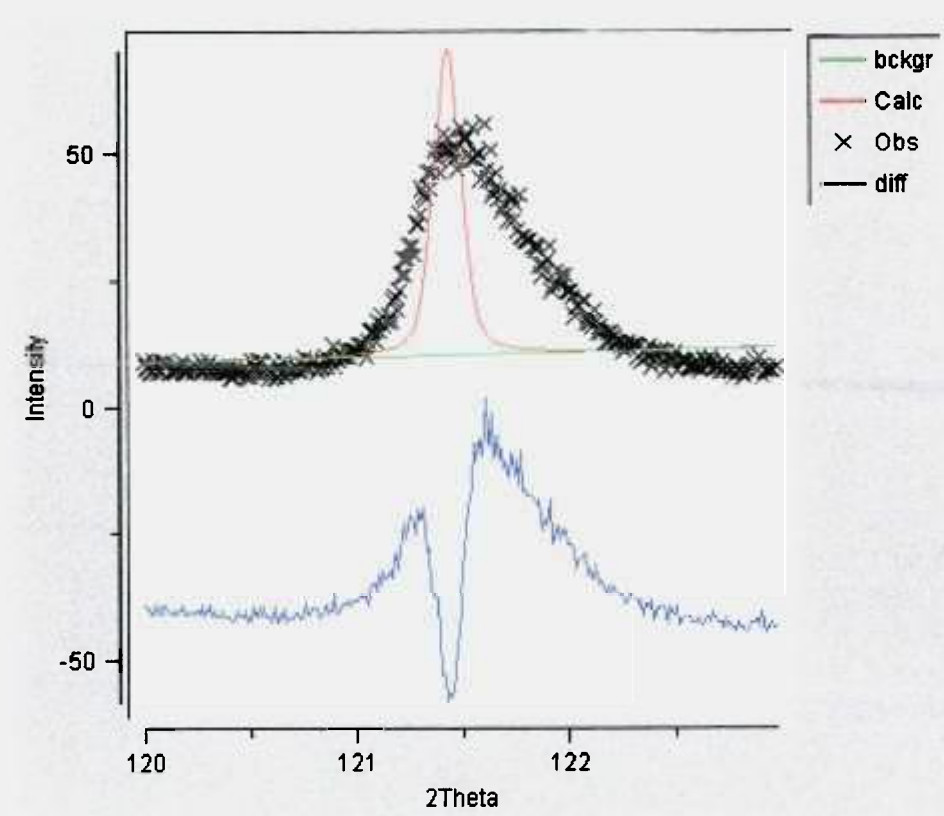


Figura 6.22.- Primeira série de refinamento, onde foram realizados os ajustes do fator de escala e da radiação espalhada (Bg) para o cristal analisador LiF (200) com a ajuda do programa de software "GSAS-EXPGUI", para as linhas Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas

6.6.1.5.4. Validação da metodologia aplicada

Para a validação da metodologia, foram aplicados testes estatísticos (Critério de Chauvenet) para os ajustes do refinamento obtidos para as razões das intensidades da linha $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) e $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) sobrepostas para a função gaussiana (GW, GV e GU) e para os índices indicadores da qualidade do refinamento (R_{wp} , “CHI**2”).

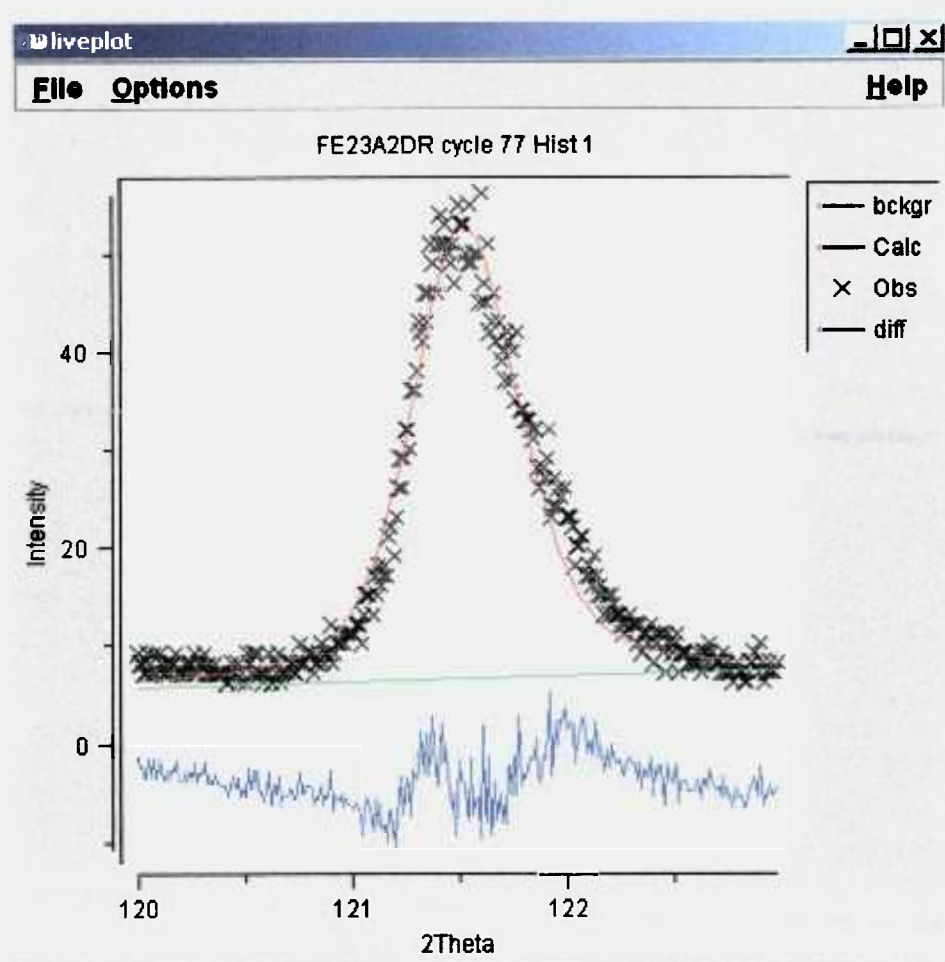


Figura 6.23— Espectro das linhas $\text{Fe(III)K}\beta_{1.3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$) e $\text{Fe(II)K}\beta_{1.3}$ ($\text{K-M}_{\text{III,II}}$), sobrepostas, obtidas com o cristal analisador LiF (200) após o ajuste total pelo refinamento.

A amostra contendo Fe(II) e Fe(III) refinada, cuja razão teórica é 1,10 após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 1,1012 portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0.11 %.

Tabela 6.27 - Valores ajustados para a função gaussiana (GW, GV e GU), para a razão da linha Fe(III)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) e Fe(II)K $\beta_{1,3}$ (K-M_{III,II}) sobrepostas, para R_{wp} e "CHI**2", para três repetições do refinamento. São mostrados também, os valores para a média, desvio padrão e coeficiente de variação percentual (CV)

Repetição	Razão	GU	GV	GW	R _{WP}	CHI**2
01	1,1019	0,0	0,5736	300,851	0,1028	0,6579
02	1,0999	0,0	0,5768	301,001	0,1078	0,6608
03	1,1019	0,0	0,5769	300,791	0,1064	0,6599
MÉDIA	1,1012		0,5758	300,881	0,1057	0,6595
DESVIO PADRÃO	0,0012		0,0019	0,10817	0,0026	0,0015
CV(%)	0,10		0,33	0,036	2,44	0,23

7. CONCLUSÕES

O método apresentado é muito simples, rápido e preciso, não necessitando de um grande volume de dados como nos métodos quimiométricos. As separações são realizadas facilmente e em um programa de software que pode ser obtido gratuitamente.

Com as separações propostas podemos determinar a composição das amostras e também as espécies presentes nas mesmas.

As limitações do método estão no conhecimento cristalográfico do cristal analisador utilizado e no fato que podemos separar linhas com apenas uma interferência.

Utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X e o método de Rietveld, pode-se resolver facilmente o problema de sobreposição de picos das espécies presentes na amostra, possibilitando-se a determinação das mesmas simultaneamente, sem a necessidade de amostras padrões e curvas de calibração, o que significa um expressivo ganho em relação a outras técnicas.

Na fluorescência de raios X, a preparação da amostra e a sua superfície são fatores importantes para a coleta do seu espectro. Estes efeitos podem ser minimizados utilizando-se o refinamento de Rietveld.

O programa de software GSAS-EXPGUI foi escolhido por dar maior flexibilidade à escolha dos parâmetros de refinamento, além de ser aberto às universidades e amplamente difundido no meio acadêmico internacional. A metodologia de refinamento foi escolhida após vários testes, iniciados com base em experiências relatadas na literatura consultada.

O trabalho desenvolvido propiciou a elaboração de uma metodologia para a quantificação de espécies químicas usando a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e método de Rietveld.

A eficiência da sistemática de etapas de refinamento para os cristais analisadores, foi comprovada a partir da separação das linhas do $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$.

Pela literatura temos que a razão das intensidades $\text{Cu K}\alpha_2 / \text{Cu K}\alpha_1$ é de 50%. Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 0,50061 ou 50,061 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0,12 %.

Os parâmetros de cela, fundamentais para o bom desempenho do método, foram criteriosamente selecionados a partir de extensa pesquisa bibliográfica, considerando-se a ampla disponibilidade de informações cristalográficas.

Para a separação dos cátions Cr (III) e Cr (VI) a metodologia também se apresentou muito boa. Após o refinamento do pico contendo as linhas Cr (III) $\text{K}\beta_{1,3}$ e Cr (VI) $\text{K}\beta_{1,3}$ obteve-se a razão 0,9985, fornecendo um desvio de 0,15 %, podendo-se afirmar que a metodologia é bastante exata. Esta metodologia também poderá ser utilizada para a determinação de Cr (VI) em diversos materiais, para o controle de sua toxidez.

Para o estudo do estado de oxidação do ferro, também tivemos bons resultados, tanto quando temos uma só espécie ou na presença das duas Fe (II) e Fe (III).

A amostra Fe(II) refinada contém 100 % de Fe(II). Após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de 1,0008 ou 100,08 %, portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0.08 %.

Após o refinamento do pico contendo a linha Fe (III) $\text{K}\beta_{1,3}$ obteve-se a razão 0,9993, fornecendo um desvio de 0.07 %.

A amostra contendo Fe(II) e Fe(III) refinada, cuja razão teórica é 1,10 após o refinamento ser completado, foi encontrado para esta razão o valor de

1,1012 portanto temos um desvio experimental na forma de coeficiente de variação percentual da ordem de 0.11 %.

O refinamento pelo método de Rietveld apresentou-se como uma técnica de alta reprodutibilidade com vantagens de ser muito rápida.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ARTIOLI, G.; SMITH, J. V.; PLUTH, J. J.. X-ray Structure Refinement of Mesolite. *Acta Crystallographica*, c42, 937 – 942, 1986
- 2 ASADA, E.; TAKIGUCHI, T.; SUZUKI, Y. The Effect of Oxidation State on the Intensities of $K\beta_5$ and $K\beta''$ of 3d-Transition Elements. *X-Ray Spectrometry*, v. 4, p. 186 - 189, 1975.
- 3 BERTIN, E. P.. *INTRODUCTION TO X-RAY SPECTROMETRIC ANALYSIS*. New York, Plenum, 1978.
- 4 BISH, L. D.; POST, E. J.. *Reviews in Mineralogy*, vol.20, Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 1989.
- 5 BUENO, M. I. M. S.; VERBI, F. M.; PEREIRA-FILHO, E. R. "Use of X-ray scattering for studies with organic compounds: a case study using paints" *Mikrochimica Acta*, (150), 2005, 131 - 136
- 6 BUENO, M. I. M. S., BORTOLETO, G. G.; PATACA, L. C. M. A new application of X-ray scattering using Principal Component Analysis – Classification of vegetable oils". *Analytica Chimica Acta*, 539, (2005), 283 - 287
- 7 CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P.. Choice of Collimator for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. *Nucl. Instrum. Methods*, 3, 223 - 228, 1958.
- 8 CCP14 (COLLABORATIVE COMPUTATIONAL PROJECT NO. 14) in Powder and Small Molecule Single Crystal Diffraction. 1994. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/>. Último acesso em 20 de agosto de 2005
- 9 CARVALHO, F. M. S.. *Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana Utilizando o Método de Rietveld*. São Paulo. 73 p. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo), 1996.
- 10 CERNY, R.; YVON, K.; YANSON, I.T.; MANYAKO, B.M.; BODAK, I.O.; Rietveld Refinement of the Crystal Structure of Hexagonal $Y_6Cr_{4+x}Al_{43-x}$ ($x=2.57$) e Tetragonal $YCr_{4-x}Al_{8+x}$ ($x=1.22$). *Powder Diffraction*. 10, p.86-90, 1995.
- 11 DE LA TORRE, A. G.; BRUSQUE, S.; ARANHA, M. A. G.. Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis. *J. Appl. Cryst.*, 34, 196 – 202, 2001

- 12 FANCIO, E. ***Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X***. São Paulo, 157 p. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), 1999.
- 13 FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O.. ***Aplicação de Alguns Modelos Quimiométricos à Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva***. *Quim. Nova* 1999, 22, 724.
- 14 FRONZAGLIA, G. C.. ***Análise Quantitativa por Difração de Raios X em Engenharia Mineral – Aplicação dos Métodos de Rietveld e do Padrão Interno***. São Paulo, 152 p. (Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), 1999.
- 15 GUALTIERE, A. F.. ***A Guided Training Exercise of Quantitative Phase Analysis Using EXPGUI***. In:
http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsasfilles/expgui_quantitative_gualtiere.pdf.
Último acesso em 20/08/2005.
- 16 GOBBO, L. A.. ***Os compostos de Clínquer Portland: sua Caracterização por Difração de Raios X e quantificação por Refinamento de Rietveld***. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo), 2003.
- 17 HENRY, N. F. M., LONSDALE, K. ***International Tables for X Ray Crystallography***. Kynoch Press Birmingham, England, 1952
- 18 HILL, R. J.; HOWARD, C. J.. ***A Computer Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutrons Powder Diffraction Patterns***. Aust. Atomic Energy Commission Report, Lucas Heights. Res. Labs. NSW, Australia, n.M.122, 1986.
- 19 IWATSUKI, M.; FURASAWA, T.. $K\beta_2/K\beta_{1,3}$ X Ray Intensity Ratios of As, Se and Br in Various Chemical States. *X-Ray Spectrometry*, 16: 73 - 79, 1987.
- 20 JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. ***QUANTITATIVE X-RAY SPECTROMETRY***. New York, Marcel Dekker, Inc., 1981.
- 21 KLOCKENKÄMPER, R.; KOCH, K. H.. Determination of Various Phases of Al in Steel by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 18: 177 - 181, 1989.
- 22 LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B.. ***General Structure Analysis System (GSAS)***. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748, 2000.
- 23 LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. Simultaneous Structure and Size Strain Refinement by the Rietveld Method. *J.Appl.Cryst.* 23: 246-252, 1990.

- 24 McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R.B.; COX, D> E>; LOUËR, D.; SCARDI, P.. Rietveld Refinement Guidelines. *J. Appl. Cryst.*, v. 32, p. 26 – 50, 1999.
- 25 MARTENS, H.; NAES, T.; *Multivariate Calibration*; John. Wiley & Sons; Chichester, 1991, cap. 01 e 03.
- 26 MAZZILLI, B. *“Chemical effects in X-ray emission spectra of transition metal compound”*. Tese de Doutorado, 1982.
- 27 MÜLLER, R. *SPECTROCHEMICAL ANALYSIS BY X-RAY FLUORESCENCE*. New York, Plenum, 1972.
- 28 NAGATA, N e Bueno, M. I. M. S. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, 531 - 539, 2001.
- 29 PAIVA-SANTOS, C.O.; GARCIA, D.; MASCARENHAS, P.Y.; EIRAS, A.J. *Análise da Incorporação do La em PbTiO₃ por Refinamento pelo Método de Rietveld*. 33^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, SP, 1989.
- 30 PERCHIAZZI, N. Crystal Struture Determination of Rosasite and McQuinnessite Materials. *Materials Struture*, vol 11, no.1a, 2004
- 31 PINKERTON, A.; NORRISH, K.; RANDALL, P. J.. Determination of Sulfhur in Plant Material by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, vol.19, p. 63 - 65, 1990.
- 32 RIETVELD, H. M.. Line Profile of Neutrons Powder diffraction Peaks for Structure Refinement. *Act. Crystallographica*, v 22, p. 151 – 152, 1967.
- 33 RIETVELD, H. M.. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J.Appl.Cryst.* 2, p.65 - 71, 1969.
- 34 SANTOS, C. O. P..*Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas pelo método de Rietveld com Dados de Difração de Raios X*. São Carlos, 153 p. (Tese de Doutorado – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo), 1990.
- 35 SANTOS, V. M. *Instrumentação e Medida; elementos de análises estatísticas*, Universidade de Aveiro, 2001.
- 36 TANNINEN, V.P.; MIKKOLA, E.; HYVÄRINEN, K. H.; GREKULA, A., KALLIOMÁKI, P. L. Determination of the Valence of the Iron in Welding Fumes with the K β Emission Spectrum. *X-Ray Spectrometry*, vol.14, n. 4, 1985.
- 37 TERTIAN, R. AND CLAISSE, F. *Principles Of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. London, Heyden, 1982.

- 38 TOBY, B. H.. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* 34, 210 – 213, 2001.
- 39 URCH, D. S.; WOOD, P. R. The Determination of the Valency of Manganese in Minerals by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, vol.7, n. 1, 1978.
- 40 VAN GRIEKEN, R.E.; MARKOWICZ, A.A. **Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques**. Marcel Decker, USA, 1993.
- 41 ZUPAN, J.; GASTEIGER, J.; *Neural Networks for Chemists. An Introduction*; VCH; Weinheim, 1993, cap. 01.
- 42 WILLIAMS, K.L. **Introduction to X-Ray Spectrometry**. London, Allen & Unwin, 1987.
- 43 YOUNG, A. R.; MACKIE, E. P., VON DREELE, B. R.. Application of the Pattern Fitting Structure Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, p. 262 - 269, 1977.
- 44 YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA SANTOS, C. O.. *Users Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*; School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.
- 45 YOUNG, R. A.. *Using Rietveld Method*; School of Physics, Georgia Institute of Technology; Atlanta, 1994.
- 46 YOUNG, R. A.. *The Rietveld Method*. I.U.C, Oxford University Press Inc., New York; 1995.
- 47 YOUNG, R. A.; WILES, B. D.. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *Appl.Cryst.* 15, p. 430 - 438, 1982.