



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO SEDIMENTO DEPOSITADO
NAS PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO DO RIO SOLIMÕES/
AMAZONAS, UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA**

ANA ELISA VIVES CARNEIRO

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

Orientador:
Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho

**São Paulo
1995**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO SEDIMENTO DEPOSITADO NAS
PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO DO RIO SOLIMÕES/AMAZONAS,
UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
DISPERSÃO DE ENERGIA**

ANA ELISA VIVES CARNEIRO

TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS NA
ÁREA DE TECNOLOGIA NUCLEAR.

ORIENTADOR: DR. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

**SÃO PAULO
1995**



Aos meus pais,
Jorge e Vera
OFEREÇO

Ao meu esposo **Francisco**
e aos meus filhos **Pedro**
e **Marina**
DEDICO

AGRADECIMENTOS

- ao **Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho**, pela oportunidade, orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho;
- à **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo**, pelos recursos e equipamentos recebidos através dos processos 90/3172-3 e 89/3781-2;
- à **Universidade Metodista de Piracicaba**, pela oportunidade concedida de aperfeiçoamento e capacitação;
- aos **Pesquisadores Dr. Reynaldo Luiz Victória e Luiz Antônio Martinelli da Seção de Isótopos Estáveis do CENA/USP**, pela colaboração na coleta das amostras;
- à amiga **Silvana Moreira Simabuco**, pela amizade, compreensão e estímulo;
- à todos os estagiários da **Seção de Metodologia de Radioisótopos do CENA/USP**, que contribuíram para a execução deste trabalho, em especial ao **Antônio Adilson Gomes** pelos trabalhos de informática desenvolvidos, e
- à todos os colegas e funcionários da **Escola de Engenharia de Piracicaba da Fundação Municipal de Ensino**, que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

	pág
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	3
2.1 - EFEITO FOTOELÉTRICO	4
2.1.1 - CORTE DE ABSORÇÃO	7
2.1.2 - RAZÃO DO SALTO QUÂNTICO	8
2.1.3 - RENDIMENTO DE FLUORESCÊNCIA	9
2.1.4 - ENERGIA DOS RAIOS X CARACTERÍSTICOS	10
2.2 - ESPALHAMENTO DOS RAIOS X	17
2.3 - MODOS DE EXCITAÇÃO DOS ELEMENTOS	20
2.4 - DISPERSÃO E DETECÇÃO DOS RAIOS X	22
3 - FUNDAMENTOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA	26
3.1 - RELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE FLUORESCENTE E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	28
3.1.1 - CONSTANTES DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS (K ,)	30
3.1.2 - EFICIÊNCIA DE DETECÇÃO (ϵ (E ,))	31
3.1.3 - EFEITO MATRIZ: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO (A ,)	35
3.1.3.1 - Efeitos de absorção	37
3.1.3.2 - Casos particulares do fator de correção da absorção	37
3.1.3.2.1 - Amostra Fina	37

3. 1. 3. 2. 2 - <i>Amostra infinitamente espessa</i>	38
3.1.3.2.3 - <i>Espessura crítica</i>	39
3.2 - CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS	42
3.3 - RELAÇÃO ENTRE INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ESPALHADA E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR DA AMOSTRA	44
3.4 - OBTENÇÃO DAS INTENSIDADES FLUORESCENTES E ESPALHADAS - ESPECTRO PULSOS	49
3.4.1 - LINHAS CARACTERÍSTICAS	50
3.4.2 - "BACKGROUND"	51
3.4.3 - PICOS ESPALHADOS	52
3.5 - ANÁLISE QUANTITATIVA: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO	54
3.6 - ANÁLISE QUANTITATIVA: DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA E EMERGÊNCIA DA RADIAÇÃO	59
4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
4.1 - DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR FONTES RADIOATIVAS	60
4.2 - DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR TUBO DE RAIOS X	63
4.3 - SENSIBILIDADE ELEMENTAR E FATOR DE GEOMETRIA	65
4.4 - CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO - ANÁLISE QUANTITATIVA	67

4.5 - A BACIA AMAZÔNICA - ASPECTOS GERAIS	81
4.6 - A VÁRZEA DA AMAZONIA - CARACTERÍSTICAS GERAIS	83
4.7 - PRINCIPAIS TIPOS DE VEGETAÇÃO DA BACIA AMAZÔNICA	84
4.8 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, MINERALÓGICAS E VARIABILIDADE ESPACIAL DO SEDIMENTO DEPOSITADO NAS VÁRZEAS DE INUNDAÇÃO	85
5 - MATERIAIS	86
5.1 - INSTRUMENTAÇÃO NUCLEAR	86
5.1.1 - SISTEMA DE DETECÇÃO	86
5.1.2 - FONTES RADIOATIVAS	86
5.1.3 - SISTEMA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR	87
5.2. - PREPARO DAS AMOSTRAS	88
5.2.1 - AMOSTRAS - PADRÃO	88
5.2.2 - AMOSTRAS CERTIFICADAS	89
5.2.3 - AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO DESCONHECIDAS - AMOSTRAS DE SEDIMENTO	89
5.2.4 - TEMPO DE EXCITAÇÃO - DETECÇÃO	91
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
6.1 - CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS	92
6.2 - RELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ESPALHADA E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	100
6.3 - ANÁLISE QUANTITATIVA: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO	108

6.4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DEPOSITADOS NAS VÁRZEAS	116
6.4.1 - INTRODUÇÃO	116
6.4.2 - CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	117
6.4.3 - VARIABILIDADE ESPACIAL	132
6.4.4 - CORRELAÇÃO ENTRE MACRO E MICRO ELEMENTOS	154
7 - CONCLUSÕES	159
8 - LITERATURA CITADA	161
9 - APÊNCIDES	173
1 - APÊNDICE I	174
2 - APÊNDICE II	201

LISTA DE TABELAS

Pág

Tabela 1 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia. (AIEA, 1970).....	21
Tabela 2 - Parâmetros fundamentais para alguns elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV, energia da linha K_{α} (E_i) e corte de absorção $E(K_{abs})$, para os elementos do Al ao Nb, segundo BERTIN (1975).....	33
Tabela 3 - Coeficiente de absorção de massa total ($cm^2 \cdot g^{-1}$) do ar, do berílio, do ouro e do silício, e coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício para os elementos excitados com Fe-55 e Cd-109 (BERGER e HUBELL, 1975).....	34
Tabela 4 - Identificação dos locais de coleta de amostras. A coluna 2 indica a sigla das estações de amostragem; coluna 5, a margem do rio em que foram coletadas as amostras, a coluna 6, o tipo de cobertura vegetal, e a coluna 7 a distância em relação a estação de Vargem Grande.....	90

Tabela 5 - Sensibilidade elementar experimental S_i^{exp} ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$) e fator de geometria G_i ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$), para os elementos constituintes das amostras padrão, determinados com excitação com Fe-55.....	93
Tabela 6 - Eficiência do detector $\varepsilon(E_i)$, constante dos parâmetros fundamentais K_i e sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} , para a excitação com fonte de Fe-55.....	94
Tabela 7 - Sensibilidade experimental S_i^{exp} ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$) e fator de geometria G_i para os elementos constituintes das amostras padrão, determinadas com a fonte de Cd-109.....	96
Tabela 8 - Eficiência do detector $\varepsilon(E_i)$, constante dos parâmetros fundamentais K_i e sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} para a excitação com a fonte de Cd-109.....	98
Tabela 9 - Fator de forma atômica (F), função de espalhamento incoerente (S), seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i), obtidos através de regressões logarítmicas, na faixa do B ao Zr, para a energia de excitação da fonte de Cd-109.....	102
Tabela 10 - Fator de forma atômica (F), função de espalhamento incoerente (S), seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) obtidos através de regressões, na faixa do B ao Zr, para a energia de excitação da fonte de Fe-55.....	104

Tabela 11 - Valores das concentrações elementares na amostra certificada Soil-5/AIEA, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.....	110
Tabela 12 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada SL-1/AIEA, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd - 109.....	111
Tabela 13 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-2/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.....	112
Tabela 14 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-3/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.....	113
Tabela 15 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-4/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.....	114
Tabela 16 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-6/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.....	115
Tabela 17 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....	120

Tabela 18 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua em relação à margem do rio.....	121
Tabela 19 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....	122
Tabela 20 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos, em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....	123
Tabela 21 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos, em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.....	124
Tabela 22 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....	125
Tabela 23 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....	126

Tabela 24 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.....	124
Tabela 25 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio	128
Tabela 26 - Composição química média dos sedimento depositado na estação de Vargem Grande (VGR), Itapeua (ITA) e Barroso (FBA), composição da rocha superficial global (WSR) e composição do sedimento em suspensão global (WSS). Macro elementos expressos em porcentagem e micro elementos em ppm.....	131
Tabela 27 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....	140
Tabela 28 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.....	141
Tabela 29 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....	142

Tabela 30 - Valores dos coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos macro e micro elementos, determinados na estação de Vargem Grande.....156

Tabela 31 - Valores dos coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos macro e micro elementos, determinados na estação de Itapeua.....157

Tabela 32 - Valores dos coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos macro e micro elementos, determinados na estação de Barroso.....158

RELAÇÃO DE FIGURAS

Pág

Figura 1 - Modos de interação da radiação eletromagnética com a matéria.....	3
Figura 2 - Esquema da interação da radiação com a matéria por efeito fotoelétrico.	5
Figura 3 - Coeficiente de absorção de massa fotoelétrico do W como função da energia do fóton.....	6
Figura 4 - Rendimento fluorescente para as camadas K, L e M.....	10
Figura 5 - Notação de Siegbahn para as transições eletrônicas, na produção dos raios X característicos de um elemento qualquer.....	12
Figura 6 - Diagrama dos níveis energéticos, e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo Fe.....	13
Figura 7 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo Mo.....	15
Figura 8 - Correlação entre a razão do salto quântico j e o número atômico Z . Comparação entre as camadas K, L e M.....	16

- Figura 9 - Contribuição das várias interações da radiação com a matéria, Efeito fotoelétrico, Efeito Rayleigh e Efeito Compton, para o coeficiente de absorção total de massa para o Pb, em função da energia.....19
- Figura 10 - Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si (Li) e Ge (Li), de 3 a 5 mm de espessura respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25 mm), AIEA (1970).....23
- Figura 11 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia, com excitação radioisotópica.....24
- Figura 12 - Espectro de pulsos de raios X para uma amostra Soil-5/AIEA, obtida pela excitação com a fonte de Cd-109.....25
- Figura 13 - Esquema simplificado da produção de raios X em uma amostra.....30
- Figura 14 - Fator de correção da absorção em função da espessura da amostra e da energia da radiação característica.41
- Figura 15 - Espectro de pulsos da amostra certificada Soil-5/AIEA, obtido pela irradiação com a fonte de Cd-109. Radiação primária espalhada de forma coerente e incoerente.....53

Figura 16 - Fluxograma do procedimento interativo para realização de análise quantitativa.....	58
Figura 17 - Mapa da região Amazônica indicando as estações de amostragem: Vargem Grande (VGR), Itapeua (ITA) e Barroso (FBA).	91
Figura 18 - Correlação entre o número atômico Z e a sensibilidade experimental S_i^{exp} e calculada S_i^{cal} , para excitação com a fonte de Fe-55.....	95
Figura 19 - Relação entre o número atômico Z e a sensibilidade experimental S_i^{exp} e calculada S_i^{cal} , para excitação com Cd-109.....	99
Figura 20 - Relação entre a seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) e o número atômico (Z), para a excitação com a fonte de Cd-109.....	106
Figura 21 - Relação entre a seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) e o número atômico (Z), para excitação com a fonte de Fe-55.....	107
Figura 22 - Concentração dos elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe (em porcentagem) em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio.....	119

Figura 23 - Concentração média dos micro elementos Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr (em ppm), em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio..... 129

Figura 24 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....133

Figura 25 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio..... 134

Figura 26 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio..... 135

Figura 27 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio..... 136

Figura 28 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....137

- Figura 29 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....138
- Figura 30 - Variabilidade espacial da concentração do Ti, em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio, obtida com base na razão molecular Al_2O_3 / TiO_2144
- Figura 31 - Variabilidade espacial da concentração do Fe, em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio, obtida com base na razão molecular Al_2O_3 / Fe_2O_3145
- Figura 32 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....148
- Figura 33 - Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.....149

- Figura 34 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.....150
- Figura 35 -Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.....151
- Figura 36 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....152
- Figura 37 -Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.....153

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO SEDIMENTO DEPOSITADO NAS
PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO DO RIO SOLIMÕES/AMAZONAS,
UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
DISPERSÃO DE ENERGIA**

Ana Elisa Vives Carneiro

Físico

Virgilio Franco do Nascimento Filho

-orientador-

Resumo

Este trabalho propõe uma metodologia para análise quantitativa de amostras geológicas, biológicas e ambientais, que apresentam uma considerável fração de elementos leves (número atômico $Z < 13$), utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, com excitação radioisotópica.

O procedimento proposto baseia-se no método dos Parâmetros Fundamentais para a quantificação dos elementos analíticos ($Z \geq 13$) e na radiação de excitação espalhada coerente e incoerentemente para a quantificação da fração leve da matriz ($Z < 13$).

No método dos Parâmetros Fundamentais, a relação entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar foi estimada através da sensibilidade elementar e fator de geometria para a fluorescência, determinados com auxílio de amostras padrão confeccionadas com elementos puros e compostos simples, de densidade superficial e composição conhecidas. A relação entre as intensidades espalhadas e a fração leve da matriz foi estabelecida com base nos fatores de geometria, nos fatores de espalhamento e nas seções de choque diferenciais.

Para a produção dos raios X característicos dos elementos Mn ao Zr foi utilizada uma fonte radioativa anelar de Cd-109 (1,70 GBq) e para os elementos Al ao Cr, uma de Fe-55 (0,74 GBq). Para a detecção dos raios X foi utilizado um detector de Si(Li) acoplado a um analisador multicanal. As intensidades líquidas dos raios X característicos, e as intensidades espalhadas de modo coerente e incoerente foram obtidas utilizando um programa aplicativo de ajuste de espectro (AXIL).

A metodologia foi testada analisando-se 6 padrões certificados, Soil-5/AIEA, SL-1/AIEA, Sarm-2/SABS, Sarm-3/SABS, Sarm-4/SABS e Sarm-6/SABS, diluídos com ácido bórico na proporção 1:4, obtendo-se pastilhas com densidade superficial de aproximadamente 100 mg.cm^{-2} .

Foram também analisadas amostras de sedimento de várzea depositados nas planícies de inundação do rio Solimões/Amazonas, coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, sob as vegetações de floresta, canarana (gramínea) e mista (canarana + floresta), respectivamente.

Com a metodologia proposta foi possível determinar de modo instrumental e simultâneo a concentração dos elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Sc, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr, permitindo desta forma a caracterização química dos sedimentos, e sua variabilidade espacial.

QUANTITATIVE ANALYSIS SEDIMENTS FROM THE
SOLIMÕES/AMAZONAS RIVER FLOODPLAIN USING ENERGY
DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE

Ana Elisa Vives Carneiro
Physicist

Virgílio Franco do Nascimento Filho
- Adviser-

Summary

A methodology for quantitative analysis of geological, biological and environmental samples with a high fraction of light elements (atomic number less than 13), using energy dispersive X-ray fluorescence technique with radioisotopic excitation, is proposed.

The proposed procedure is based on the method of Fundamental Parameters for analytical elements ($Z \geq 13$) evaluation, and coherent and incoherent scattered radiation for the quantitation of the light fraction of the matrix.

In the Fundamental Parameters method, standard samples made of pure elements and simple compounds of previously known composition and superficial density were used to estimate the relationship between the fluorescence intensity and the element concentration through elemental sensitivity and geometry factor for fluorescence. The relationship between scattered intensities and matrix light fraction was based on geometry and scattering factors as well as differential cross sections.

In order to obtain the characteristic X-ray of the elements in the Mn to Zr range a Cd-109 annular radioactive source (1,70 GBq) was used, and for Al to Cr, Fe-55 (0,74 GBq). For the X-ray detection a Si(Li) detector coupled to a multichannel emulation card was employed. The characteristic X-ray net intensity as well as the coherent and incoherent scattered intensities were obtained by using the AXIL software for spectrum analysis.

To test the proposed procedure, six certified samples (Soil-5/AIEA, SL-2/AIEA, Sarm-2/SABS, Sarm-3/SABS, Sarm-4/SABS and Sarm-6/SABS) were analyzed. The samples were diluted with boric acid in 1:4 proportion and pellets with superficial density of approximately 100 mg. cm^{-2} .

Sediments samples laid on Solimões/Amazonas river floodplains, collected in the Vargem Grande, Itapeua e Barroso stations with forest, canarana and mixed (forest + canarana) vegetations respectively, were also analyzed.

The proposed methodology makes it possible to determine the Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr element concentrations simultaneously, thus allowing chemical characterization and spatial variability of the sediments.

1 - INTRODUÇÃO

A técnica analítica de fluorescência de raios X (XRF) é um método instrumental e destrutivo, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando as intensidades dos raios X característicos emitidos. Esta técnica tem adquirido importante papel no monitoramento ambiental, devido a possibilidade de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração.

Um relevante progresso na análise por fluorescência de raios X foi alcançado a partir do desenvolvimento da tecnologia dos semicondutores, em particular o detector de Si(Li). Com isto, foi possível a evolução rápida da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), com a vantagem de não necessitar de movimento síncrono entre o cristal de difração e o detector como ocorre na dispersão por comprimento de onda (WD-XRF). Além disso com a disponibilidade de modernos computadores, esta técnica qualitativa e/ou quantitativa tornou-se rápida e precisa, aumentando muito o interesse em sua aplicação.

A ED-XRF apresenta a vantagem de ser uma técnica analítica multielementar e não-destrutiva, possibilitando a análise de materiais independente de sua espécie química, de não necessitar de pré-tratamento químico, além de ser relativamente barata e de fácil operação.

A absorção das radiações primária e característica pela amostra, denominada efeito matriz, constitui a maior dificuldade para a realização da análise quantitativa. Um dos principais métodos aplicados para a sua correção é denominado "Coeficientes Alfa", requerendo entretanto, um grande número de padrões com composição similar à composição da amostra desconhecida, e os quais na maioria das vezes não são facilmente obtidos.

Outros métodos, que utilizam os "Parâmetros Fundamentais", tem sido desenvolvidos para análise de amostras de interesse geológico, biológico,

ambiental e agronômico. Pode-se citar o método da emissão-transmissão (SIMABUCO, 1993), que baseia-se na medida da intensidade dos raios X de um alvo de composição conhecida, colocado em posição adjacente à amostra, além do método que emprega a radiação espalhada de forma coerente e incoerente para a identificação da fração leve da matriz ($Z < 13$), presente em alta concentração nestes tipos de amostras. Estes métodos apresentam a vantagem de necessitarem de um pequeno número de padrões.

Por outro lado, a várzea do rio Solimões/Amazonas é considerada uma das zonas mais férteis e populosa dentro da bacia Amazônica (MARTINELLI, 1986; VICTÓRIA *et al.* 1989; MEGGERS, 1986). Desta forma, a caracterização dos sedimentos depositados nas várzeas de inundação ao longo do canal principal do rio Solimões/Amazonas, torna-se indispensável para o aproveitamento racional desta região.

Apesar da importância das várzeas, a maioria dos estudos tem se concentrado ao redor de Manaus (JUNK, 1984). Portanto, julga-se necessário um estudo que abranja uma maior área, e para isto foram escolhidas três estações, Vargem Grande, Itapeua e Barroso, situadas ao longo do canal principal, distantes cerca de 1000 km.

O presente trabalho foi desenvolvido visando atingir os seguintes objetivos:

- o desenvolvimento de uma metodologia para análise quantitativa de amostras geológicas, de espessura intermediária, baseado nas intensidades dos raios X característicos e nas linhas de radiações espalhadas de forma coerente e incoerentemente, e
- a aplicação da metodologia desenvolvida para a caracterização química de amostras de sedimento de várzea coletadas nas planícies de inundação ao longo do rio Solimões/Amazonas.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A espectrometria de raios X baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A figura 1 os mostra diferentes processos que podem ocorrer quando fótons de raios X incidem sobre um determinado material. A ocorrência relativa destes fenômenos depende da energia dos fótons da radiação primária e da composição do material irradiado.

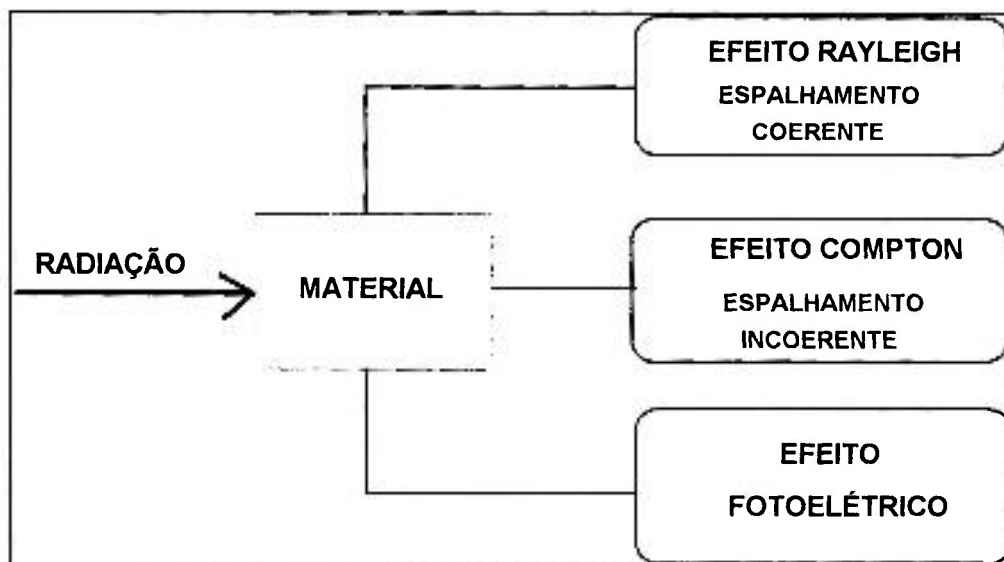


Figura 1 - Modos de interação da radiação eletromagnética com a matéria

Quando um feixe de raios X incide em um dado material, este é atenuado devido a diferentes processos que podem ocorrer no interior de sua estrutura. Se a energia da radiação eletromagnética variar entre 1 a 100 keV, dois processos diferentes podem ocorrer: (1) - absorção de fótons incidentes, denominado

efeito fotoelétrico, onde o rearranjo eletrônico pode gerar emissão de raios X característicos ou emissão de elétrons Auger e (2) - espalhamento dos fótons incidentes após a colisão com átomos, onde os fótons espalhados podem ter sua energia modificada (espalhamento incoerente ou efeito Compton) ou não (espalhamento coerente ou efeito Rayleigh).

2.1 - EFEITO FOTOELÉTRICO

Quando um fóton colide com um elétron ligado a um átomo e a energia do fóton é maior do que a energia de ligação do elétron, uma interação é produzida entre o fóton e o elétron. O fóton incidente é completamente absorvido e parte de sua energia é utilizada na ejeção de um elétron. O elétron (fotoelétron) é ejetado com energia igual a diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron naquele nível eletrônico. A remoção do elétron cria uma vacância e deixa o átomo instável, resultando num processo de rearranjo, que ocorre pelo salto de um elétron de níveis mais externos para o mais interno. A diferença de energia dos níveis eletrônicos é emitida como um fóton de raio X, denominada raio X característico, que pode escapar do átomo, ou ser absorvida e transferida para um elétron mais externo, com a sua conseqüente emissão (elétron Auger - figura 2). Tanto o raio X como o elétron Auger tem energias características e dependem do elemento emissor. No primeiro caso têm-se a fluorescência de raios X (XRF) e no segundo a espectroscopia Auger (ESCA)

A emissão de um elétron Auger ocorre predominantemente em elementos de número atômico leve, porque os elétrons estão mais fracamente ligados e os raios X são mais facilmente absorvidos. Para elementos de número atômico alto, a emissão de raios X característicos é o fenômeno mais provável.

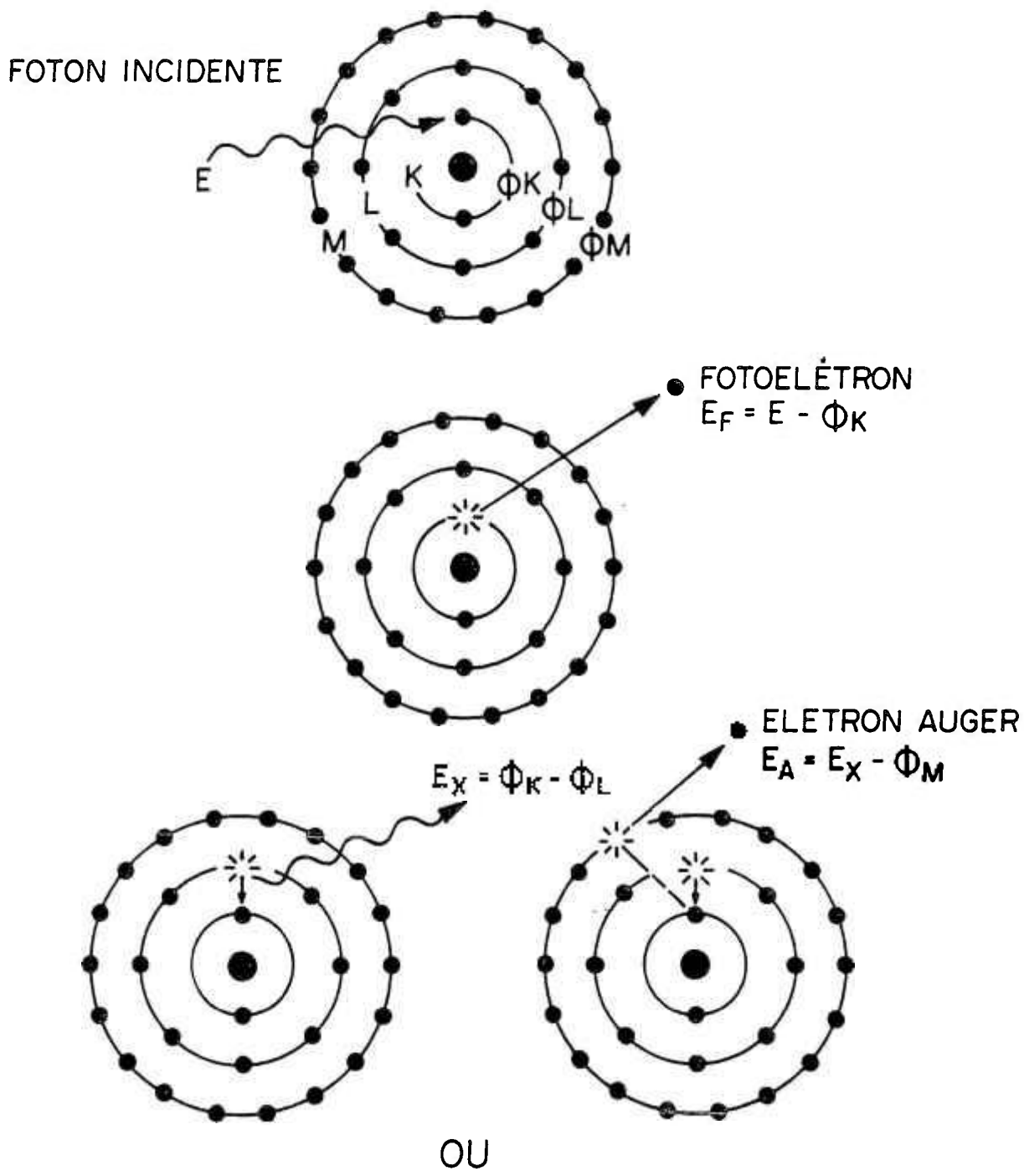


Figura 2 - Esquema da Interação da radiação com a matéria por efeito fotoelétrico.

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa fotoelétrico, incluindo todas as probabilidades de ionizar os átomos em todos seus níveis eletrônicos:

$$\Gamma = \Gamma_k + (\Gamma_{L_I} + \Gamma_{L_{II}} + \Gamma_{L_{III}}) + (\Gamma_{M_I} + \Gamma_{M_{II}} + \Gamma_{M_{III}} + \Gamma_{M_{IV}} + \Gamma_{M_V} + \dots) \quad (1)$$

Na figura 3 é mostrada a dependência da ocorrência do efeito fotoelétrico em função da energia da radiação.

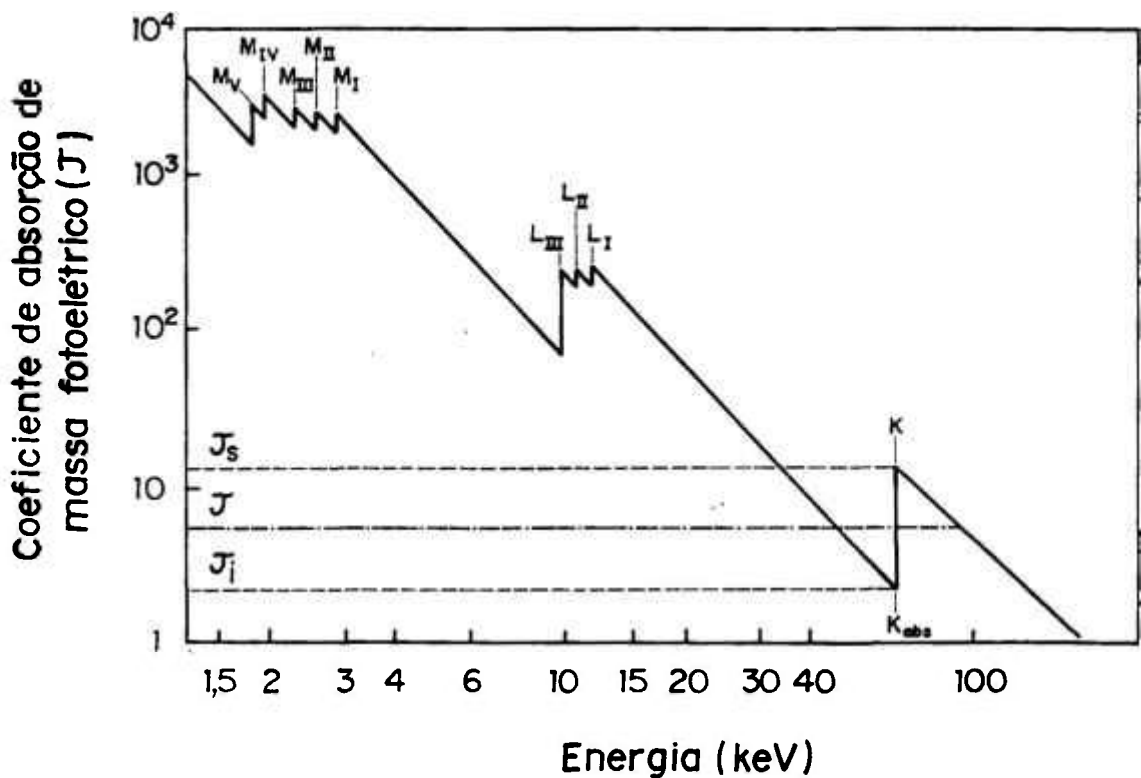


Figura 3 - Coeficiente de absorção de massa fotoelétrico do W como função da energia do fóton.

2.1.1 - CORTE DE ABSORÇÃO

A energia mínima necessária para expelir um elétron de um dado nível eletrônico em um átomo é denominada corte de absorção E_{abs} . Cada elemento apresenta vários cortes de absorção, levando em consideração os diferentes níveis eletrônicos desse átomo, que podem ser representados por: $K (E_{K abs})$, $L (E_{LI abs}, E_{LII abs}, E_{LIII abs})$, etc. A energia do corte de absorção aumenta com a proximidade da camada ou nível ao núcleo do átomo, ou seja, $E_{K abs} > E_{LI abs} > E_{LII abs} > E_{LIII abs}$. Para um dado nível a energia do corte de absorção aumenta com o número atômico Z .

Para feixes de energia menor do que o corte de absorção para a camada K , não haverá liberação dos elétrons desse nível e conseqüentemente as linhas K não serão emitidas. Entretanto, se a energia incidente for maior do que os cortes de absorção dos níveis L haverá a produção dos raios X característicos desse nível. Para feixes de energia maior ou igual a energia do corte de absorção do nível K , haverá produção de raios X característicos desse nível, e também dos níveis L .

Desse modo, pode-se observar abruptas descontinuidades para o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico, quando a energia dos fótons incidentes tornam-se menor do que a energia de ligação do elétron nos níveis energéticos (figura 3).

2.1.2. - RAZÃO DO SALTO QUÂNTICO

Ao se excitar um elemento com energia superior aquela do corte de absorção E_{abs} (figura 3), o valor do coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico τ obtido na curva apresentada na figura 3, representa a probabilidade de ionização das camadas **K**, **L**, **M**, etc., principalmente. Entretanto, é necessário o conhecimento da probabilidade para a camada **K** isoladamente, quando a análise quantitativa por fluorescência de raios X estiver sendo realizada pela detecção dos raios X característicos **K**.

O cálculo da probabilidade da camada **K** pode ser feita através da razão do salto quântico, ou simplesmente "jump", como representado pela equação:

$$j = \frac{\tau_o}{\tau_i} \quad (2)$$

onde:

τ_o = coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico, para as camadas **K**, **L**, **M**, etc, e

τ_i = coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico, para a camadas **L**, **M**, etc, para energia do corte de absorção.

Admitindo-se que as curvas sejam paralelas antes e após a energia do corte de absorção, o coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para a camada **K** pode ser estimado pela expressão:

$$\tau \left(1 - \frac{1}{j} \right) \quad (3)$$

onde o termo entre parênteses representa a probabilidade de ionização da camada K em relação as camadas K, L, M, etc.

Se a análise quantitativa estiver sendo realizada através da medida dos raios X característicos de outra camada, um procedimento semelhante deve ser realizado para o cálculo do coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico para esta nova camada.

2.1.3 - RENDIMENTO DE FLUORESCÊNCIA

Como consequência do efeito Auger (item 2.1), o número de fótons de raios X produzidos num átomo é menor do que o esperado. Desta maneira, a probabilidade da vacância num nível atômico ou subnível ser preenchida, com conseqüente emissão de radiação característica pelo átomo é denominada rendimento de fluorescência ω , ou seja, representa o número de raios X característicos emitidos, em relação ao número de vacâncias criadas. O rendimento de fluorescência aumenta com o número atômico, visto que o efeito Auger é mais comum em elementos de número atômico baixo, seu valor depende da camada que está sendo considerada (figura 4).

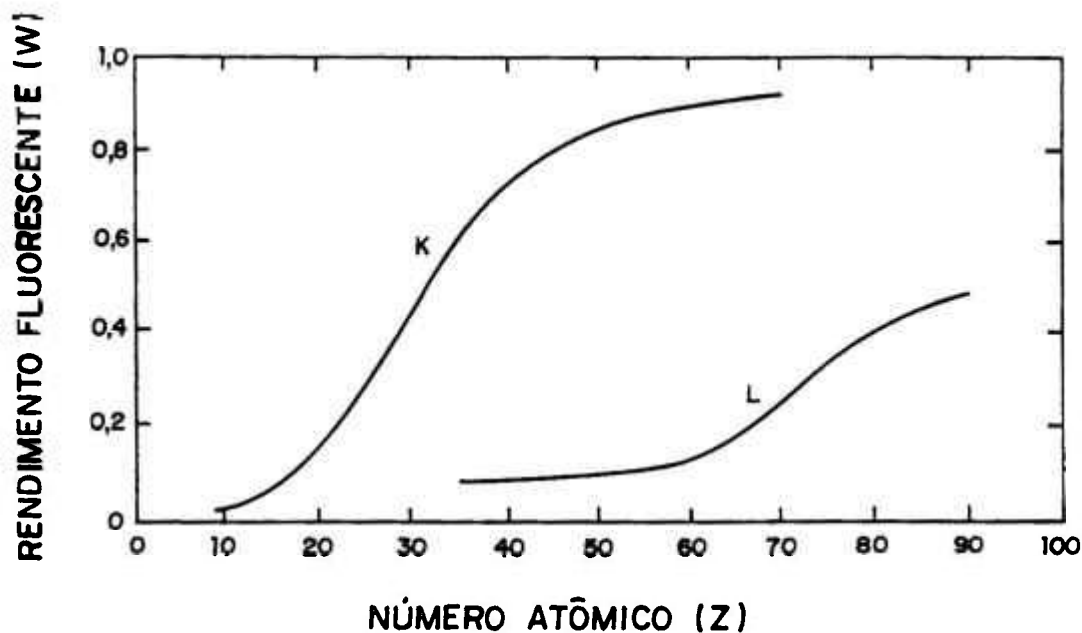


Figura 4 - Rendimento fluorescente para as camadas K e L (BERTIN, 1975).

2.1.4 - ENERGIA DOS RAIOS X CARACTERÍSTICOS

A energia dos fótons de raios X característicos emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, aplicando a teoria atômica de Bohr para átomos hidrogenóides e, posteriormente fazendo-se algumas considerações sobre a experiência de Moseley. Desse modo:

$$E = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] (Z-b)^2 \quad (4)$$

onde:

E = energia do raio X característico;

m = massa de repouso do elétron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg;

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C;

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo = $8,854 \times 10^{-12}$ C² N⁻¹ m⁻²;

h = constante de Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J. seg;

n_i, n_f = número quântico principal do nível inicial e final do salto quântico respectivamente;

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X, e,

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4 para saltos quânticos da camada K e L, respectivamente.

Muitas vezes é conveniente conhecer o valor da energia dos raios X característicos em unidades de elétrons-volt (eV), como mostra a equação 5.

$$E = 13,65 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) (Z - b)^2 \quad (5)$$

Como pode ser visto nas equações 4 e 5, a energia dos raios X emitidos é diretamente proporcional ao quadrado de número atômico do elemento excitado.

Na realidade a equação apresentada para o cálculo da energia dos raios X característicos (equação 4) é bastante simplista, pois considera que os elétrons de uma mesma camada tem a mesma energia. Entretanto, sabe-se que os elétrons

se distribuem em subníveis, nas camadas L, M, etc., onde a energia dos elétrons são muito próximas. Deste modo uma notação especial para os raios X característicos é necessária, e uma das mais utilizadas é a notação de SIEGBAHN (figura 5).

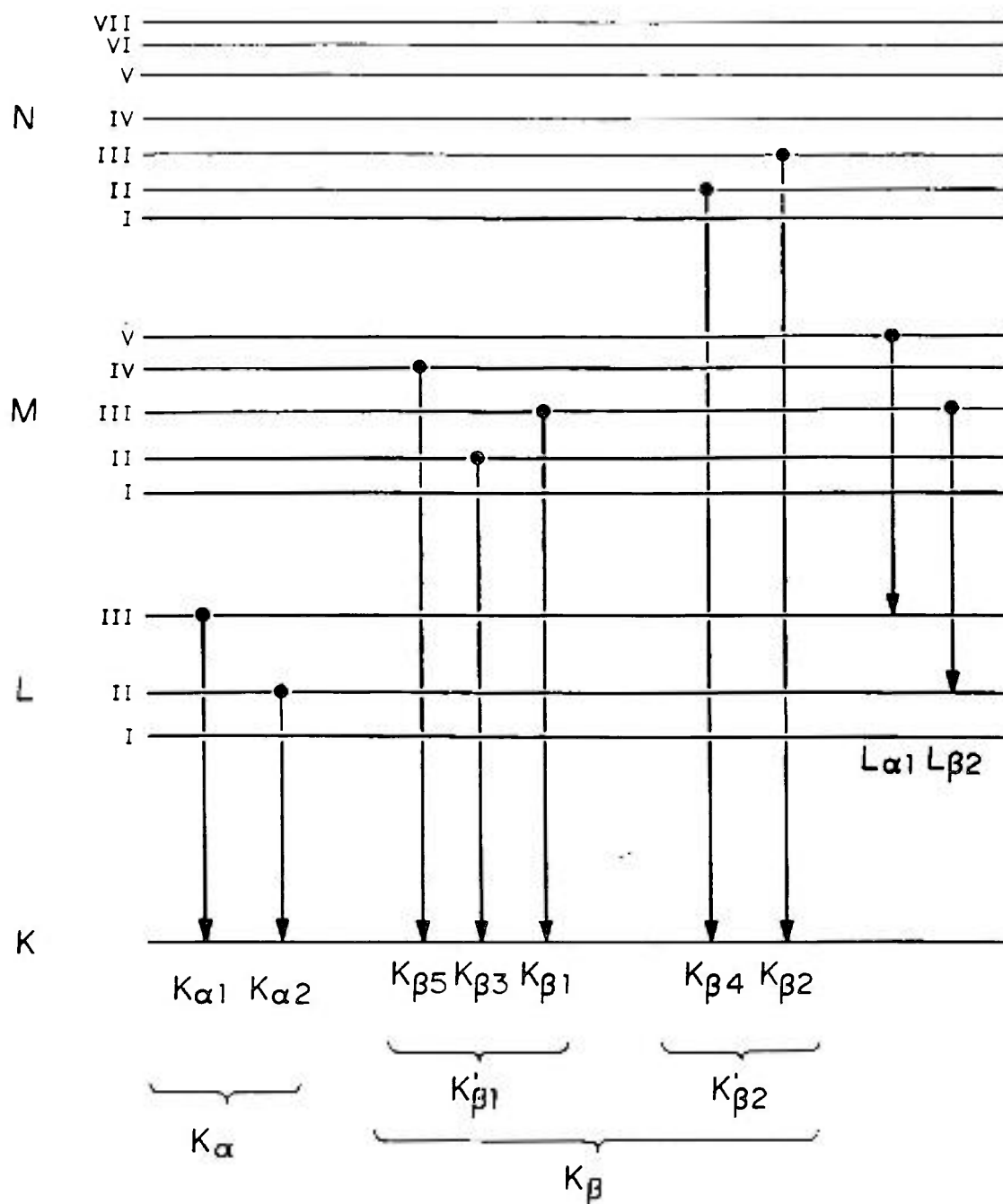


Figura 5 - Notação de Siegbahn para as transições eletrônicas, na produção dos raios X característicos de um elemento qualquer (NASCIMENTO Fº, 1993).

Assim, se um elétron no átomo do ferro salta do subnível **LII** para o nível **K**, há a emissão do raio X característico $K_{\alpha 2}$ de 6,391 keV, enquanto que no salto **LIII** \rightarrow **K** a energia do raio X $K_{\alpha 1}$ será de 6,404 keV (figura 6).

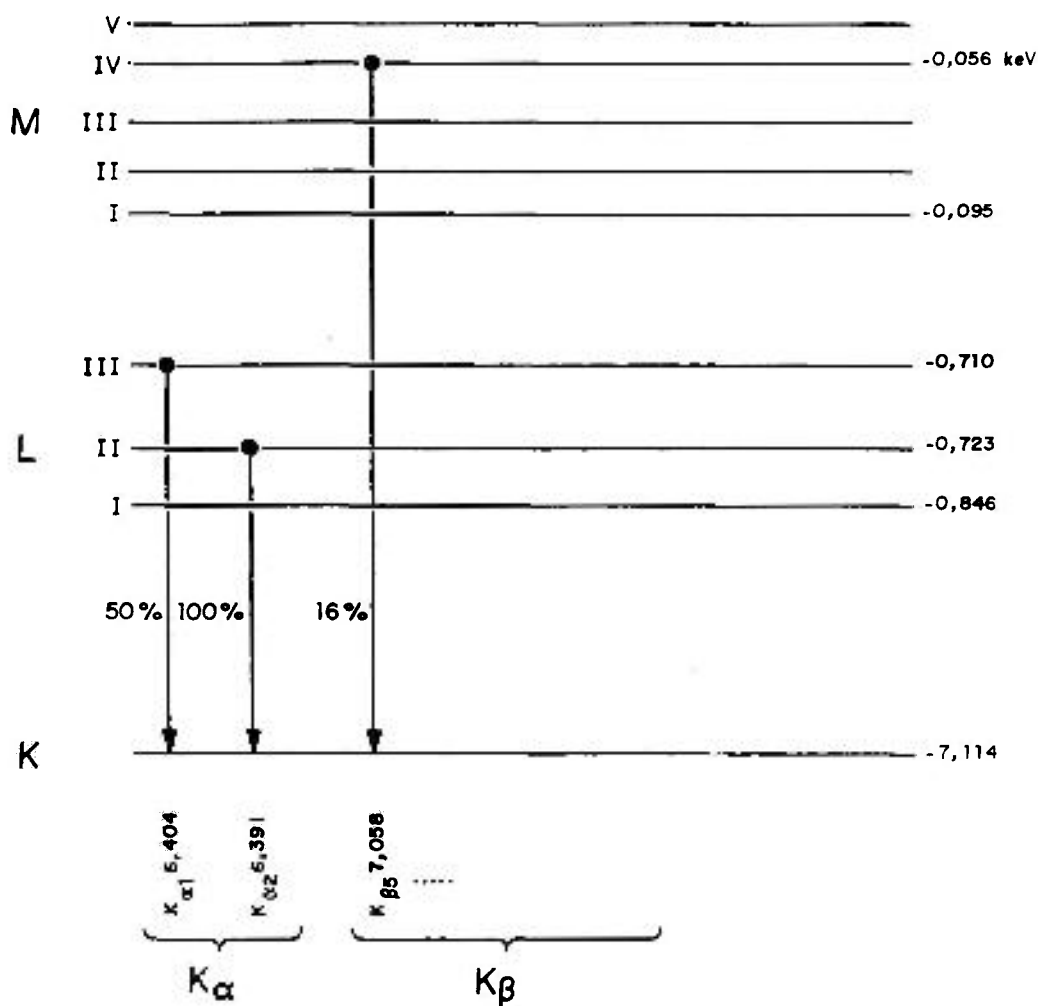


Figura 6 - Diagrama dos níveis energéticos, e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo Fe (NASCIMENTO Fº, 1993).

A transição $LIII \rightarrow K$ e a $LII \rightarrow K$ tem energia muito próximas, não sendo possível separar esses raios X, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Assim, normalmente essas duas transições são englobadas em uma denominada K_{α} , com energia média ponderada de 6,395 keV.

O mesmo comportamento se verifica para as energias dos raios X oriundos da camada M para a camada K , sendo englobados com a denominação genérica de raios X K_{β} , conforme pode ser visualizado na figura 6.

Mesmo para elementos pesados, como o caso do Mo ($Z = 42$), os raios X $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, tem energias muito próximas, não sendo possível a separação desses raios X e sendo freqüentemente reunidos sob a denominação K_{β} (figura 7). Desse modo, os raios X emitidos por um elemento são representados pela denominação K_{α} e K_{β} , devido as transições $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, respectivamente, e os raios X devido a transição $M \rightarrow L$, são denominados L_{α} , L_{β} , etc.

Nas figuras 6 e 7, pode-se observar também as intensidades relativas para os saltos quânticos das camadas L e M . Em geral, para um dado elemento, a intensidade de uma linha característica é proporcional à razão do salto quântico. Esta razão é maior para a camada K , seguida das camadas $LIII$ e MV , e desse modo, a linha K_{α} é mais intensa do que a L_{α} , que por sua vez é mais intensa do que M_{α} (figura 8). De uma maneira geral, as linhas das séries K , L e M , apresentam aproximadamente intensidades relativas de 100:10:1.

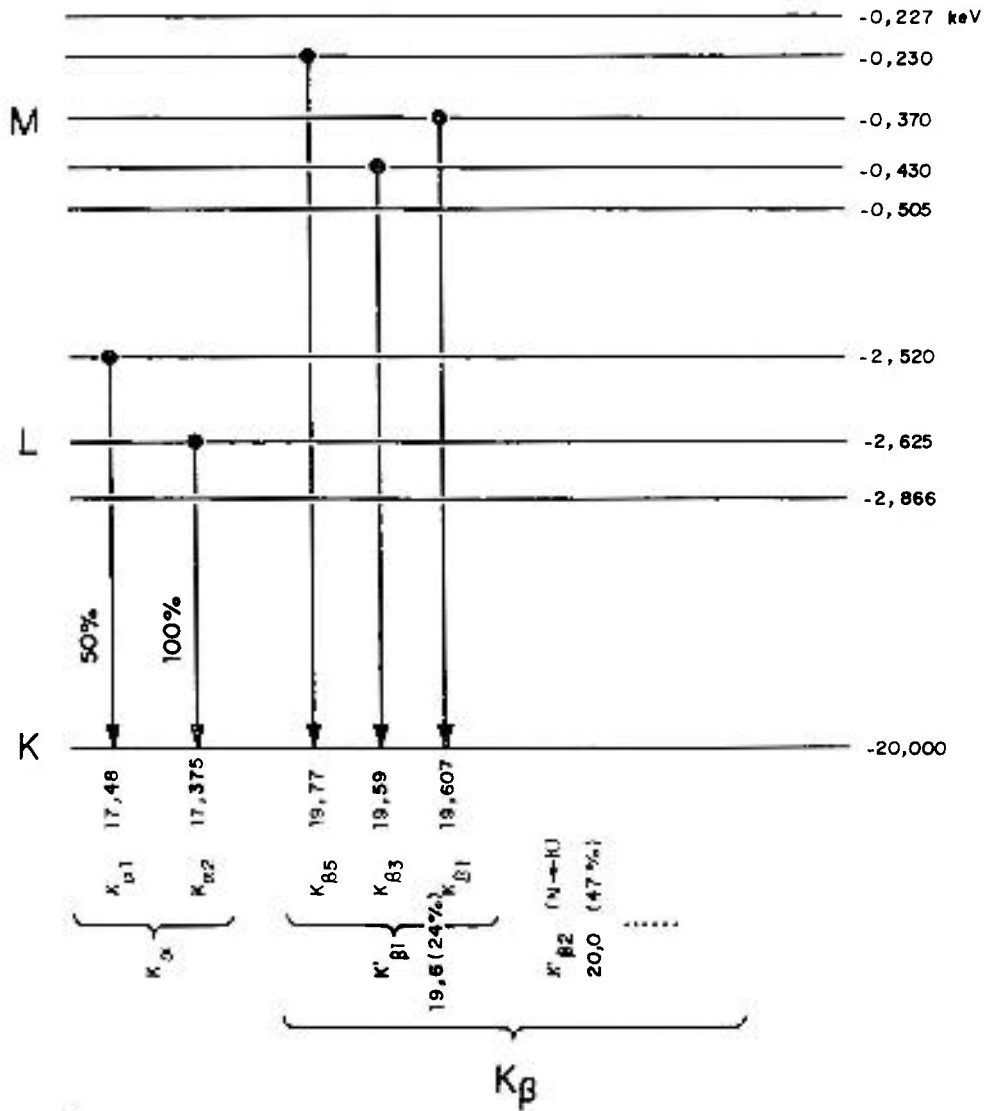


Figura 7 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo Mo (NASCIMENTO F^o, 1993).

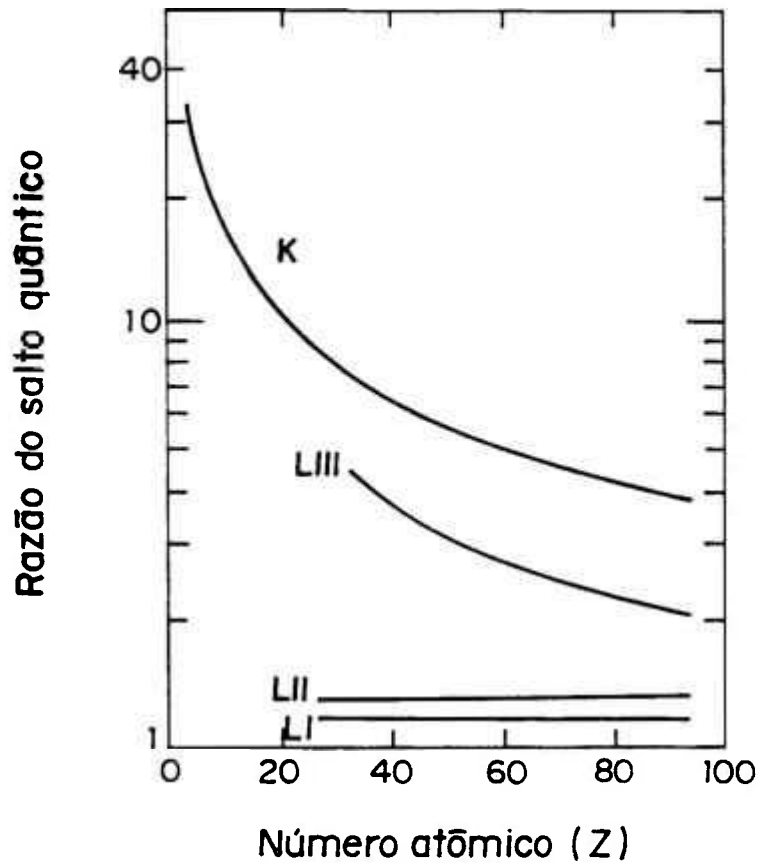


Figura 8 - Correlação entre a razão do salto quântico j e o número atômico Z . Comparação entre as camadas K e L (BERTIN, 1975).

As intensidades relativas (I) em uma série dependem das probabilidades das transições eletrônicas. As principais linhas de interesse analítico e suas intensidades relativas, de acordo com BERTIN (1975), são dadas abaixo, tomando-se como 100% as intensidades das linhas $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ e $M_{\alpha 1}$.

$K_{\alpha 1}$	100	$L_{\alpha 1}$	100	$M_{\alpha 1}$	100
$K_{\alpha 2}$	50	$L_{\beta 1}$	75	$M_{\alpha 2}$	100
$K_{\alpha 1, 2}$	150	$L_{\alpha 2}$	30	$M_{\beta 1}$	50
$K_{\beta 1}$	15	$L_{\gamma 1}$	10	$M_{\gamma 1}$	5
$K_{\alpha 1}$	2	$L_{\beta 3}$	5		
		$L_{\beta 4}$	3		

2.2 - ESPALHAMENTO DOS RAIOS X

Os raios X incidentes em um material podem ser espalhados por seus átomos. Dois tipos de espalhamento podem ocorrer:

1 - Se os fótons são espalhados por elétrons que são fortemente ligados ao átomo, a colisão é denominada elástica, efeito Rayleigh ou espalhamento coerente. Os fótons espalhados tem a mesma energia do feixe incidente. O espalhamento coerente ocorre principalmente para baixas energias e para materiais de alto número atômico.

2 - Se o fóton incidente colide com um elétron como se ele fosse um elétron livre, a radiação espalhada é denominada incoerente ou Compton. Se o processo de espalhamento é inelástico, o fóton incidente perde parte de sua energia, transferindo-a para um elétron fracamente ligado e a direção do fóton incidente é modificada. Este processo é predominante para materiais de baixo número atômico, e a energia do fóton espalhado é dada pela equação:

$$E_{inc} = \frac{E_o}{1 + (E_o / m_o c^2)(1 - \cos \beta)} \quad (6)$$

onde:

E_{inc} = energia do fóton espalhado incoerentemente;

E_o = energia do fóton incidente;

$m_o c^2$ = energia de repouso do elétron;

β = ângulo de espalhamento;

m = massa do elétron, e

c = velocidade da luz.

Do mesmo modo que no efeito fotoelétrico, a probabilidade de ocorrência dos efeitos Rayleigh e Compton é caracterizada pelas seções de choque para o espalhamento coerente σ_{coh} e incoerente σ_{inc} . A dependência destas probabilidades em função da energia incidente pode ser visualizada na figura 9.

Sendo assim, a probabilidade de interação da radiação através dos efeitos fotoelétrico, Rayleigh ou Compton, pode ser caracterizada através do chamado coeficiente de absorção total de massa:

$$\mu = \Gamma + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (7)$$

μ = coeficiente de absorção total de massa;

Γ = coeficiente de atenuação devido ao efeito fotoelétrico e,

σ_{coh} , σ_{inc} = coeficiente de espalhamento coerente e incoerente, respectivamente.

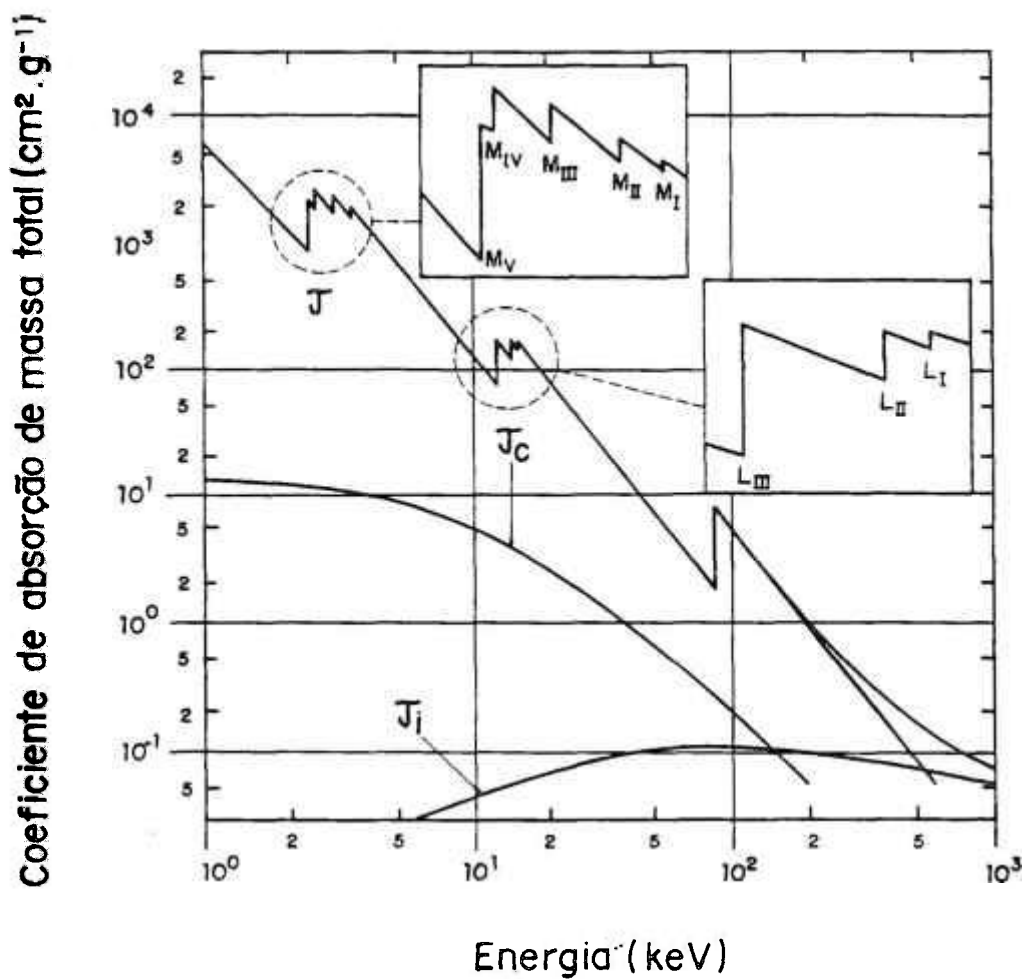


Figura 9 - Contribuição das várias interações da radiação com a matéria, Efeito fotoelétrico (τ), Efeito Rayleigh (σ_r) e Efeito Compton (σ_c), para o coeficiente de absorção total de massa (μ) para o Pb, em função da energia (AIEA, 1993).

2.3 - MODOS DE EXCITAÇÃO DOS ELEMENTOS

A emissão de raios X característicos pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, como elétrons, prótons, partículas α e β^- , ou por radiação eletromagnética provenientes de tubos de raios X, fontes radioativas, aceleradores de partículas, etc.

Devido ao fato deste trabalho ter sido desenvolvido com fontes radioativas para a excitação das amostras, será dada ênfase as propriedades dos feixes primários oriundos de fontes radioativas.

A tabela 1 apresenta os principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na fluorescência de raios X por dispersão de energia. Uma das vantagens na utilização de fontes radioativas consiste no fato de não requererem equipamentos eletrônicos altamente sofisticados, como os geradores para os tubos de raios X.

Outra vantagem significativa, diz respeito ao espectro de pulsos produzido na excitação radioisotópica, pois o fato da fonte de excitação ser monoenergética (monocromática) facilita as condições analíticas. Já o espectro obtido pela excitação direta com tubo de raios X, apresenta além das linhas características dos elementos, o espectro contínuo (alto background), necessitando-se assim utilizar um alvo secundário ou filtro a fim de minimizá-lo.

Quanto as desvantagens apresentadas, pode-se citar a intensidade relativamente inferior do feixe de excitação oriundo das fontes radioativas, se comparado à produzida por um tubo de raios X, e a necessidade de blindagens radiológicas, além da meia-vida radioativa relativamente curta apresentada por algumas fontes (Cd-109, por exemplo), havendo a necessidade de reposição periódica.

Tabela 1 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (AIEA, 1970).

Radionuclídeo	Meia-vida (anos)	Tipo de decaimento (*)	Fóton emitido keV	
			%	
Fe-55	2,7	CE	6 (raios X -K do Mn)	28,5
Pu-238	86,4	α	12-17 (raios X - L do U)	13,0
Cd-109	1,27	CE	88	4,0
			22 (raios X - K da Ag)	107,0
I - 125	0,16	CE	35	7,0
			27 (raios X - K d	138,0
Pb -210	22,0	β	47	4,0
			11-13 (raios X - L do Bi	24,0
			mais radiação de frea- mento até 1,17 MeV)	
Am -241	428,0	α	60	36,0
			14-21 (raios X - L do Np)	37,0
Gd - 153	0,65	CE	103	20,0
			97	30,0
			70	2,0
			41 (raios X - K do Eu)	10,0
Co -57	0,74	CE	700	0,2
			136	8,9
			122	88,9
			14	8,2
			6,4 (raios X - K do Fe)	

(*) CE = captura eletrônica; α = partícula alfa; β = partícula beta negativa

2.4 - DISPERSÃO E DETECÇÃO DOS RAIOS X

As técnicas utilizadas para a dispersão dos raios X são classificadas em: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão por energia (ED-XRF).

Na dispersão por comprimento de onda são utilizados cristais de difração e a separação dos raios X é feita através da Lei de Bragg, sendo os raios X característicos detectados através de detectores de baixa resolução (detectores à gás e cintiladores sólidos).

Quando se utiliza a dispersão por energia, os raios X incidem sobre detectores capazes de produzir pulsos de amplitudes diretamente proporcionais às energias destes raios X. Desta forma, em uma amostra multielementar, os raios X emitidos pelos vários elementos podem ser medidos de modo simultâneo, na ED-XRF ou em seqüência na WD-XRF. Em alguns equipamentos de WD-XRF são utilizados vários cristais de difração e desse modo pode-se medir vários elementos simultaneamente. Nesse trabalho será utilizado a dispersão por energia, e desse modo alguns detalhes devem ser acrescentados.

Normalmente em sistemas que se emprega a dispersão por energia os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) são os mais utilizados devido as suas resoluções. A opção entre os dois detectores é feita em função da faixa de energia que se deseja medir. O detector de Si(Li) é mais apropriado para a detecção dos raios X-K emitidos por elementos de número atômico compreendido entre 11 a 50 (Na a Sn) e para os raios X-L dos elementos pesados, compreendidos entre 50 a 92 (Sn a U).

Para os raios X - K de alta energia (acima de 30 keV), emitidos pelos elementos pesados é mais apropriado a utilização do detector de Ge(Li) ou Ge hiperpuro. Na figura 10 pode-se observar a eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) em função da energia dos raios X emitidos.

A principal desvantagem destes detectores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, que pode causar a deterioração das características do detector. Conseqüentemente estes detectores devem ser mantidos à temperatura do nitrogênio líquido permanentemente.

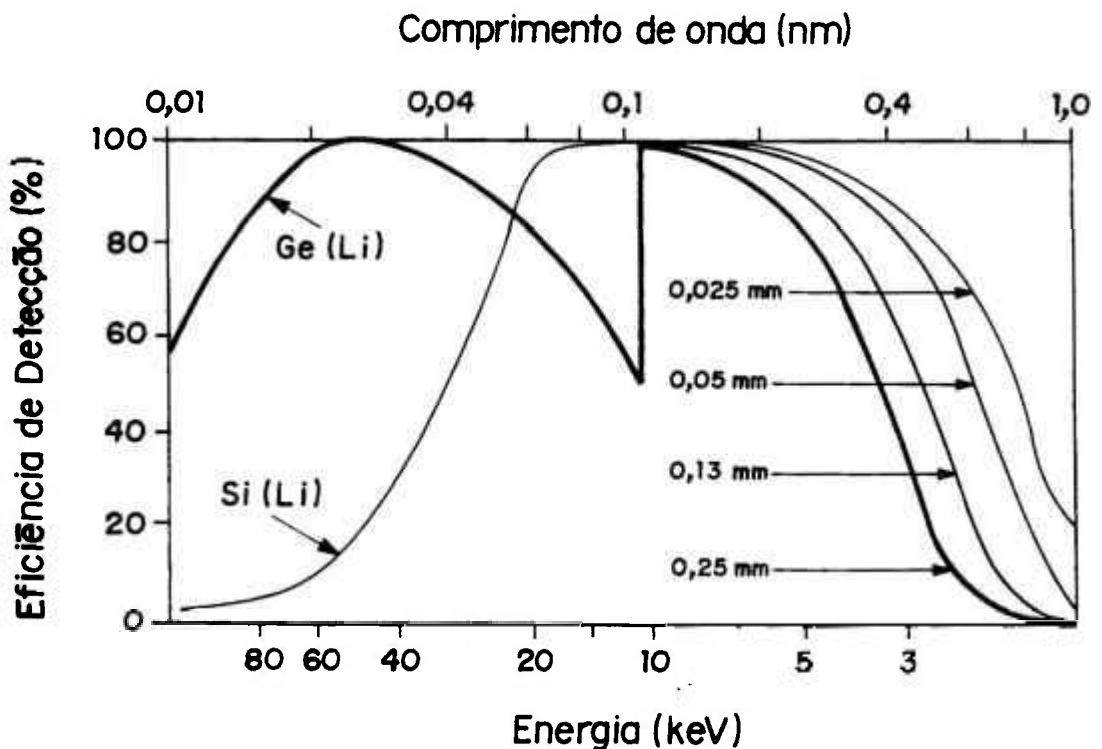


Figura 10 - Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 a 5 mm de espessura respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25 mm), AIEA (1970).

A figura 11 mostra um esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia, com detector de Si(Li) e excitação radioisotópica, e a figura 12 mostra um espectro de pulsos de uma amostra multielementar obtido com este tipo de espectrômetro.

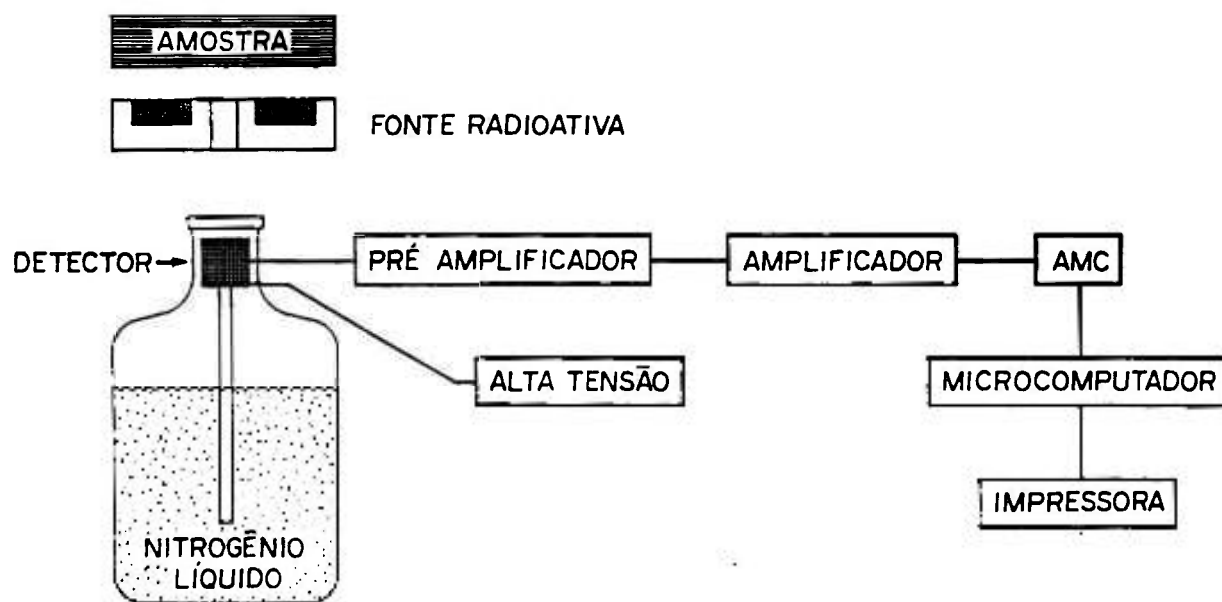


Figura 11 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia, com excitação radioisotópica.

Para a obtenção do espectro de pulsos dos raios X detectados, emprega-se um analisador de pulsos multicanal acoplado a um registrador gráfico ou microcomputador. As áreas sob os picos de raios X característicos correspondem às suas intensidades, e estas por sua vez estão correlacionadas às concentrações dos elementos emissores de raios X.

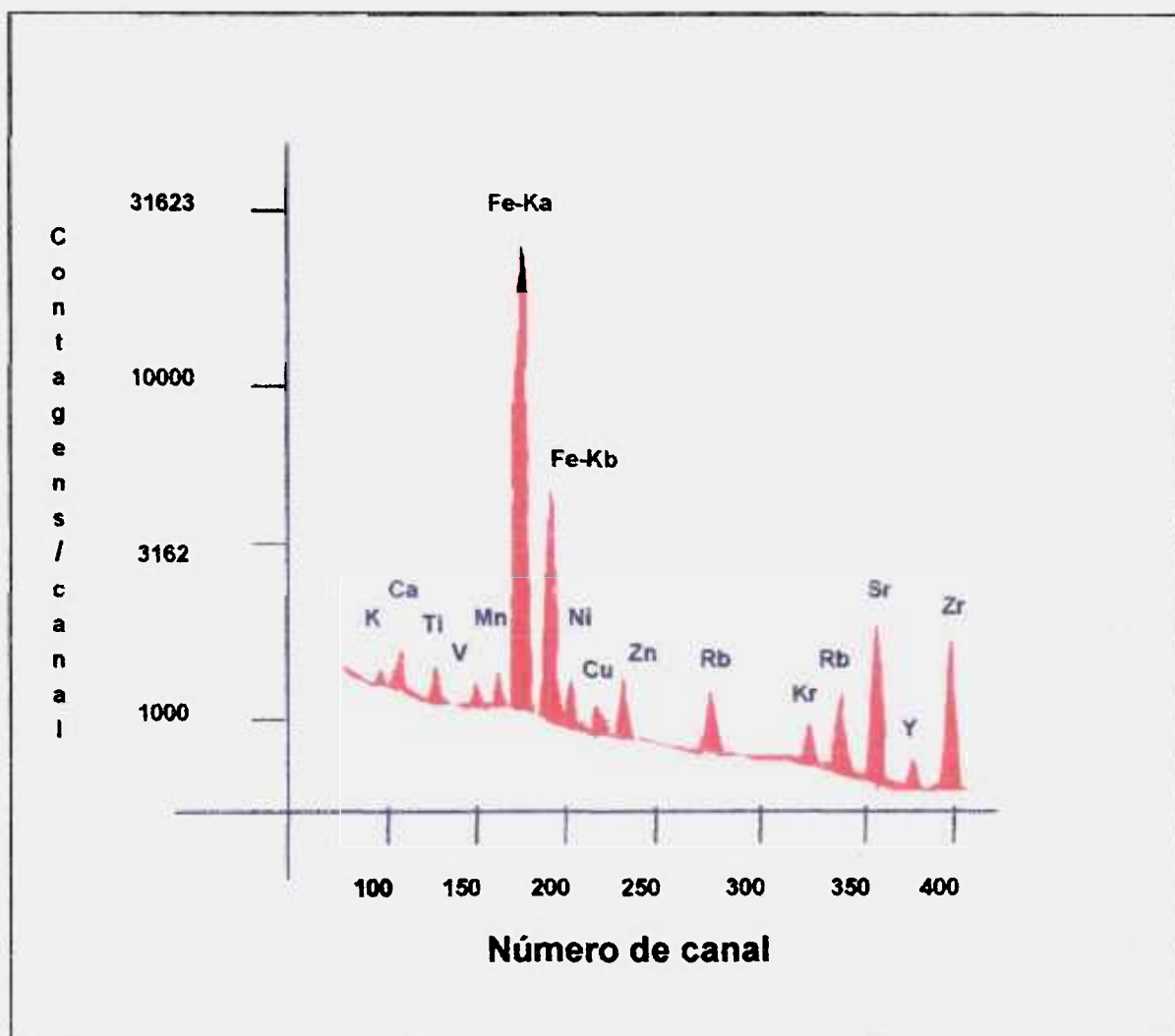


Figura 12 - Espectro de pulsos de raios X da amostra certificada Soil-5/AIEA, obtido pela excitação com a fonte de Cd-109.

3 - FUNDAMENTOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA

No procedimento proposto neste trabalho foi empregado o método dos Parâmetros Fundamentais em combinação com a radiação espalhada de forma coerente e incoerente, pelo fato das amostras intermediárias terem alta concentração de elementos leves (número atômico $Z < 13$). A seguir são definidos os parâmetros físicos utilizados para o desenvolvimento do procedimento quantitativo.

Símbolo

W_i	fração de massa do elemento i ;
d	diâmetro da amostra (cm);
ρ	densidade da amostra (g.cm^{-3});
ρd	densidade superficial da amostra (g.cm^{-2});
E_i	energia da radiação característica da linha K do elemento i (keV);
$E_{i,k}$	energia do corte de absorção da camada K do elemento i (keV);
E_o	energia da radiação primária (keV);
E_c, E_i	energia das radiações espalhada coerente e incoerentemente (keV), respectivamente;
$\varepsilon(E_i)$	eficiência de detecção para a radiação característica;
$\varepsilon(E_c), \varepsilon(E_i)$	eficiência de detecção para as radiações coerente e incoerente, respectivamente;
θ_1, θ_2	ângulos de incidência e emergência da radiação em relação à superfície da amostra;
β	ângulo de espalhamento = $\theta_1 + \theta_2$
K_i	constante dos parâmetros fundamentais;

f_{Ki}	fração de fótons K emitidos como raios X $K\alpha$, para o elemento i;
J_{Ki}	razão do salto quântico K - L, para o elemento i;
ω_{Ki}	rendimento fluorescente, para o elemento i;
$\tau_i(E_o)$	coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do elemento i na energia primária ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
$\sigma_{c,i}(E_o), \sigma_{i,i}(E_o)$	seção de choque diferencial de espalhamento coerente e incoerente para o elemento i ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente;
$\mu_i(E_o)$	coeficiente de absorção de massa do elemento i na energia primária ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
$\mu_i(E_i)$	coeficiente de absorção de massa do elemento i na energia característica ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
$\mu_m(E_o)$	coeficiente de absorção de massa da matriz na energia primária ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
$\mu_m(E_i)$	coeficiente de absorção de massa da matriz na energia característica ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
κ_i	coeficiente de absorção de massa total, na energia primária e característica ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
κ_c	coeficiente de absorção de massa total, na energia primária e coerente ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
κ_i	coeficiente de absorção de massa total, na energia primária e incoerente ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
A_i	fator de correção da absorção na energia E_o e E_i ;
A_l	fator de correção da absorção na energia E_l e E_c ;
A_c	fator de correção da absorção na energia E_o e E_c ;
I_c, I_l	intensidade das radiações espalhada coerente e incoerentemente (cps), respectivamente;
I_i	intensidade da linha $K\alpha$ do elemento i (cps);
G	fator de geometria para a fluorescência (s^{-1});

G_c, G_i	fator de geometria para as radiações espalhada coerente e incoerente (s^{-1}), respectivamente;
S_i	sensibilidade elementar ($\text{cps. cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$);
S_c, S_i	fator de espalhamento coerente e incoerente, respectivamente;
m_o	massa de repouso do elétron = 511 keV;
c	velocidade da luz = $2,99 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
r_o	raio clássico do elétron = $2,82 \times 10^{-15} \text{ m}$;
Z	número atômico;
F	fator de forma atômica;
S	função de espalhamento incoerente;
K	energia do fóton em unidades de massa de repouso,
λ	comprimento de onda (Å), e,
x	parâmetro de transferência de momento

3.1 - RELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE FLUORESCENTE E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

Três suposições são empregadas de modo a estabelecer a relação entre a intensidade dos raios X característicos (fluorescentes) e a concentração elementar de uma amostra: a radiação primária é monocromática; as radiações primárias e secundárias formam feixes colimados, e a amostra é homogênea e de espessura uniforme.

A intensidade dos raios X característicos, número de fóton emitidos por uma amostra num determinado intervalo de tempo, depende de uma série de fatores, dentre os quais podemos citar: 1 - do número de fótons primários incidentes

na superfície da amostra; 2 - da eficiência de excitação dos componentes da amostra, segundo seus respectivos coeficientes de absorção de massa; 3 - do rendimento de fluorescência (ω) dos elementos excitados; 4 - da densidade superficial da amostra; 5 - da auto-absorção das radiações características, segundo os respectivos coeficientes de absorção de massa dos componentes da amostra, e 6 - da concentração dos elementos excitados, expressa geralmente em percentagem por massa (W_i , em %);

Levando em consideração as suposições citadas e analisando a interação segundo a geometria da figura 13, pode-se obter uma expressão que correlaciona a fração de massa W_i de um elemento i e a intensidade da linha característica, denominada de equação fundamental para a fluorescência (ESPEN *et al.*, 1979, ESPEN e ADAMS, 1981; van DYCK e van GRIEKEN, 1980; ARAÚJO, 1990; HE, 1990; SIMABUCO, 1993 e MARKOWICZ, 1992), representada pela equação 8, onde os termos serão discutidos em seqüência.

$$I_i = W_i K_i \omega (E_i) A_i G \quad (8)$$

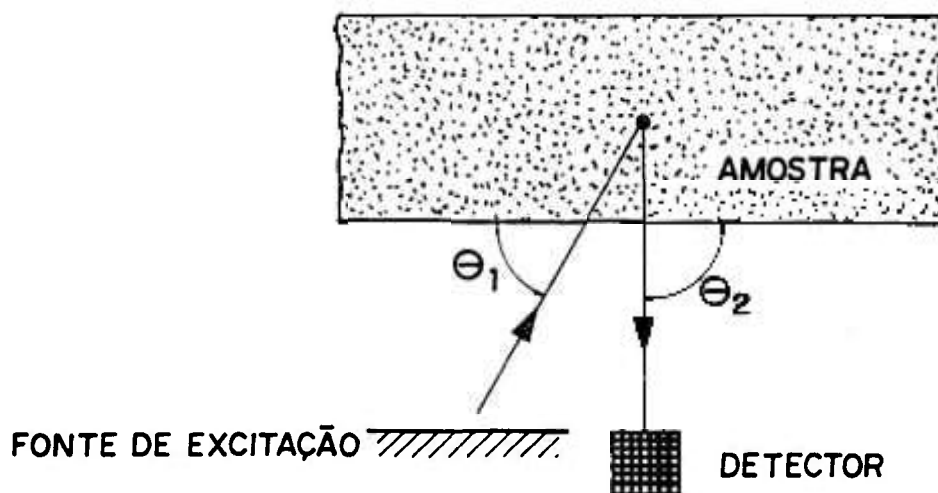


Figura 13 - Esquema simplificado da produção de raios X em uma amostra.

3.1.1 - CONSTANTES DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS (K_i)

A constante dos Parâmetros Fundamentais K_i representa a probabilidade da radiação de excitação produzir vacâncias nos átomos do elemento i , e que estas vacâncias ocasionem a emissão de fótons K_α . Seu valor pode ser obtido pela equação 9, que relaciona os valores dos coeficientes de absorção de massa para o efeito fotoelétrico τ_i do elemento i na energia de excitação E_o , a fração de fótons K emitidos como fóton K_α (f_{K_i}), o rendimento de fluorescência da

camada K (ω_{k_i}), razão do salto quântico $K \rightarrow L$ ($1 - 1/J_{k_i}$), para alguns elementos que podem ser excitados com as fontes de Fe-55 e Cd-109. Na tabela 2 são dados os valores destes parâmetros fundamentais para cada elemento em estudo.

$$K_i = \omega_i f_i (1 - 1/J_{k_i}) \tau_i (E_o) \quad (9)$$

3.1.2 - EFICIÊNCIA DE DETECÇÃO ($\varepsilon (E_i)$)

A eficiência intrínseca do detector depende basicamente do coeficiente fotoelétrico do cristal de silício e também de sua espessura. Este coeficiente fotoelétrico depende unicamente da energia do raio X, e sendo constante a espessura do detector, a eficiência $\varepsilon (E_i)$ fica dependente desta energia.

A eficiência de detecção $\varepsilon (E_i)$ é dada por:

$$\varepsilon (E_i) = \varepsilon_{Si,1} \varepsilon_{ar} \varepsilon_{Au} \varepsilon_{Be} \varepsilon_{Si,2} \quad (10)$$

$$\varepsilon_{Si,1} = 1 - \exp [-\tau_{i,1} (\rho d)_{Si,1}] \quad (11)$$

$$\varepsilon_{ar} = \exp [-\mu_{ar} (\rho d)_{ar}] \quad (12)$$

$$\varepsilon_{Au} = \exp [-\mu_{Au} (\rho d)_{Au}] \quad (13)$$

$$\varepsilon_{Be} = \exp [-\mu_{Be} (\rho d)_{Be}] \quad (14)$$

$$\varepsilon_{Si,2} = \exp [-\mu_{Si,2} (\rho d)_{Si,2}] \quad (15)$$

O primeiro termo da equação 10, expandido para a equação 11 representa a eficiência intrínseca do detector e os demais termos representam a transmissão pela camada de ar (equação 12), camada de ouro (equação 13), lâmina (janela) de berílio (equação 14), e também uma camada morta de silício (equação 15). Deste modo a transmissão por estas camadas deve ser levada em consideração na determinação da eficiência do detector.

Nas equações de 10 a 15, os termos μ_{ar} , μ_{Be} , μ_{Au} e μ_{Si} , representam os coeficientes de absorção de massa total de ar, do berílio, do ouro e do silício, para a energia E_i de cada elemento i , τ_{Si} o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício na energia E_i do elemento, os valores destes coeficientes se encontram na tabela 3. Os termos $(\rho d)_{Si,1}$, $(\rho d)_{ar}$, $(\rho d)_{Au}$, $(\rho d)_{Be}$ e $(\rho d)_{Si,2}$, referem-se a densidade superficial das camadas descritas, e seus valores podem ser obtidos no item 5.1.1. As características físicas para o cálculo da eficiência do detector (diâmetro e espessura) podem ser obtidas do fabricante ou determinados experimentalmente (van ESPEN e ADAMS, 1981).

Tabela 2 - Parâmetros fundamentais para alguns elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV, energia da linha K_{α} (E_i) e corte de absorção $E(K_{abs})$, para os elementos do Al ao Nb, segundo BERTIN (1975).

Elem	E_i (keV)	$E(K_{abs})$ (keV)	f_i	ω_{ki}	$(1-1/J_{ki})$	τ_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Cd-109)	τ_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Fe-55)
Al	1,487	1,559	1,0000	0,026	0,921	2,27	120,0
Si	1,740	1,838	1,0000	0,036	0,916	3,01	153,0
P	2,013	2,142	1,0000	0,047	0,911	3,66	180,0
S	2,037	2,470	0,9419	0,061	0,903	4,64	221,0
Cl	2,622	2,819	0,9253	0,078	0,895	5,41	249,0
K	3,313	3,607	0,8964	0,118	0,887	7,79	334,0
Ca	3,691	4,038	0,8883	0,142	0,890	9,33	389,0
Sc	4,090	4,496	0,8870	0,168	0,883	10,10	410,0
Ti	4,509	4,964	0,8850	0,197	0,883	11,40	454,0
V	4,950	5,463	0,8835	0,227	0,886	12,80	487,0
Mn	5,895	6,537	0,8819	0,291	0,884	16,50	75,1
Fe	6,399	7,111	0,8816	0,324	0,878	18,80	86,8
Cu	8,041	8,980	0,8820	0,425	0,874	25,00	118,0
Zn	8,631	9,660	0,8796	0,458	0,868	27,60	132,0
As	10,532	11,863	0,8723	0,549	0,861	34,10	171,0
Br	11,908	13,475	0,8561	0,604	0,857	39,50	203,0
Rb	13,375	15,201	0,8523	0,653	0,854	45,10	238,0
Sr	14,142	16,106	0,8486	0,675	0,858	48,30	258,0
Y	14,932	17,037	0,8455	0,695	0,854	52,00	282,0
Zr	15,746	17,998	0,8426	0,715	0,852	55,00	304,0
Nb	16,583	18,987	0,8401	0,732	0,860	58,90	323,0

Tabela 3 - Coeficiente de absorção de massa total ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) do ar, do berílio, do ouro e do silício, e coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício para os elementos excitados com Fe-55 e Cd-109 (BERGER e HUBELL, 1975).

Elemento	E_i (keV)	μ_{Ar}	μ_{Be}	μ_{Au}	μ_{Si}	τ_{Si}
Al	1,487	1230	184	2120	548	546
Si	1,740	778	114	1530	359	357
P	2,013	513	73,2	1120	2740	2740
S	2,307	346	48,1	2350	2020	2020
Cl	2,622	239	32,3	2240	1430	1430
Ar	2,957	168	22,3	2120	1020	1020
K	3,313	120,0	15,6	1710	747	745
Ca	3,691	86,6	11,2	1380	561	559
Sc	4,089	63,9	8,1	1080	327	425
Ti	4,509	47,7	6,0	855	327	325
V	4,950	36,0	4,5	683	251	251
Cr	5,412	27,5	3,4	548	196	195
Mn	5,895	21,2	2,66	444	154	153
Fe	6,399	16,5	2,09	362	123	121
Co	6,915	13,0	1,67	297	98	97
Ni	7,472	10,3	1,35	246	79	78
Cu	8,041	8,3	1,11	205	64	63
Zn	8,631	6,7	0,92	171	52	53
Ga	9,243	5,5	0,78	144	43	44
Ge	9,875	4,5	0,67	122	35	34
As	10,532	3,7	0,58	104	29	28
Se	11,208	3,1	0,51	89	24	24
Br	3,313	2,6	0,45	76	20	20
Rb	13,375	1,9	0,37	138	15	14
Sr	14,142	1,6	0,33	165	12	12
Y	14,932	1,4	0,31	166	11	10
Zr	15,746	1,2	0,29	145	9	9
Nb	16,583	1,1	0,27	127	7	7
Ag	22,103	0,8	0,03	58,7	3	3

3.1.3 - EFEITO MATRIZ: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO (A ,)

A análise quantitativa em XRF é altamente influenciada pelos **efeitos de absorção e de intensificação** pela matriz. O efeito de absorção é mais marcante para os raios X característicos do que para a radiação incidente, devido a sua menor energia. Para as matrizes que serão analisadas, constituída por uma elevada fração de elementos leves, o efeito de absorção é acentuado e o efeito de intensificação pode ser desprezado. Desta forma se dará ênfase aos efeitos de absorção da radiação.

3.1.3.1 - Efeitos de absorção

Este efeito é devido a absorção das radiações primária e característica (fluorescentes), resultando em um decréscimo na intensidade da radiação característica do elemento de interesse também denominado de elemento analítico, e ocorre quando:

- 1 - os elementos da matriz absorvem a radiação primária (efeito de absorção primária) de acordo com seus respectivos coeficientes de absorção de massa para aquela radiação;
- 2 - os elementos da matriz absorvem a radiação secundária característica do elemento analítico (efeito de absorção secundária), incluindo a absorção pelo elemento analítico de sua própria radiação.

Para a realização de análise quantitativa será necessário corrigir o efeito de absorção da matriz, através do cálculo do fator de correção da absorção das radiações primária e característica pela matriz (A_i). Este fator pode ser escrito por:

$$A_i = \frac{1 - \exp \{ - \chi_i \rho d \}}{\chi_i} \quad (16)$$

O coeficiente de absorção de massa total χ_i é dado por:

$$\chi_i = \mu_m (E_o) / \text{sen } \theta_1 + \mu_m (E_i) / \text{sen } \theta_2 \quad (17)$$

sendo o coeficiente de absorção de massa da matriz homogênea calculado por:

$$\mu_m = \sum \mu_i W_i \quad (18)$$

A somatória mencionada na equação 18 é estendida a todos os elementos presentes na amostra. Os valores dos coeficientes de absorção de massa μ_i , utilizados neste trabalho para o cálculo do fator de correção da absorção da radiação pela amostra, foram obtidos em McMASTER *et al.* (1969).

A equação 16 foi apresentada na forma genérica, permitindo particularizações que dependem da espessura da amostra, ou seja, esta equação toma formas distintas quando a amostra for considerada infinitamente fina ou infinitamente espessa, podendo a equação fundamental para a fluorescência (equação 8) ser reescrita de outras formas.

Uma mesma amostra pode assumir categorias distintas dependendo principalmente do elemento analisado, ou seja, da energia do raio X característico emitido. Quanto maior a energia da radiação característica, mais facilmente esta atravessará a amostra, e com isto, a classificação das amostras em fina, intermediária e espessa, dependerá de sua composição.

3.1.3.2 - Casos particulares do fator de correção da absorção

3.1.3.2.1 - Amostra Fina

Supondo que o produto de $\chi_i \rho d$ apresentado na equação 16 é muito pequeno, o suficiente para que o expoente possa ser expandido em série de Taylor, e se somente os primeiros termos do desenvolvimento em série forem considerados, a parte exponencial que consta nesta equação, poderá ser escrita na forma:

$$\exp(-\chi_i \rho d) = 1 - \chi_i \rho d \quad (19)$$

e conseqüentemente a igualdade apresentada na equação 16, resultará no produto:

$$A_i = \rho d \quad (20)$$

Substituindo-se a expressão 20 em 8, obtem-se:

$$I_i = K_i G \epsilon(E_i) W_i \rho d \quad (21)$$

Por outro lado a concentração do elemento i pode ser expressa em massa por unidade de área ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$):

$$m_i = W_i \rho d \quad (22)$$

e assim a equação 21 pode ser expressa por:

$$I_i = K G \epsilon (E_i) m_i \quad (23)$$

Desta maneira, pode-se observar que a intensidade da linha característica do elemento i é função somente de sua concentração e não dependerá dos demais elementos constituintes da mesma, ou seja, em amostras finas pode-se desprezar o efeito de absorção.

3. 1. 3. 2. 2 - Amostra infinitamente espessa

No caso contrário, ou seja, quando o produto de $\chi_i \rho d$ for muito grande tendendo a infinito, o termo exponencial na equação 16 se aproximará de zero:

$$\exp (- \chi_i \rho d) = 0 \quad (24)$$

Com esta aproximação, a equação para o cálculo do fator de correção da absorção da radiação (equação 16) poderá ser escrita na seguinte forma:

$$A_i = \frac{1}{\chi_i} \quad (25)$$

e a equação 8 será reescrita como:

$$I_i = \frac{K_i G \epsilon (E_i) W_i}{\chi_i} \quad (26)$$

Neste caso a intensidade do elemento i depende não somente de sua concentração, mas também da concentração de todos os elementos que compõem a amostra, devido as suas contribuições no valor da coeficiente de absorção de massa, χ_i (equação 17).

3.1.3.2.3 - Espessura crítica

A intensidade medida dos raios X característicos está relacionada ao caminho percorrido pelas radiações primária e característica, e desta maneira à espessura da amostra. Para amostras infinitamente espessas somente parte de sua espessura é efetivamente atravessada por estas radiações, e a esta espessura denomina-se espessura crítica ρd_{crit} .

Desse modo as intensidades observadas para um dado elemento, considerando uma amostra de espessura qualquer I_i e infinita I_i^∞ , podem ser relacionadas pela equação:

$$I_i / I_i^\infty = 1 - \exp (- \chi_i \rho d) \quad (27)$$

ou

$$\rho d = \ln (1 - I_i / I_i^\infty) / \chi_i \quad (28)$$

Normalmente é denominada de espessura crítica a amostra que produz 99% da intensidade obtida por uma amostra espessa. Neste caso a densidade superficial desta espessura crítica pode ser calculada através da equação 29.

$$\rho d_{crit} = - \ln \frac{0,01}{\chi_i} \quad (29)$$

Para fins de análise quantitativa, a definição da espessura da amostra é de fundamental importância, pois determina o equacionamento apropriado para o cálculo da fator de correção da absorção (A_i). A figura 14 ilustra a relação entre o fator de correção da absorção, a espessura da amostra e a energia dos raios X característicos, tomando como base a amostra certificada Soil-5/AIEA, irradiada com a fonte de Cd-109 (RX - $K \alpha$ Ag). O fator de correção da absorção foi calculado para os elementos: Al, Si, K, Fe, Zn e Zr.

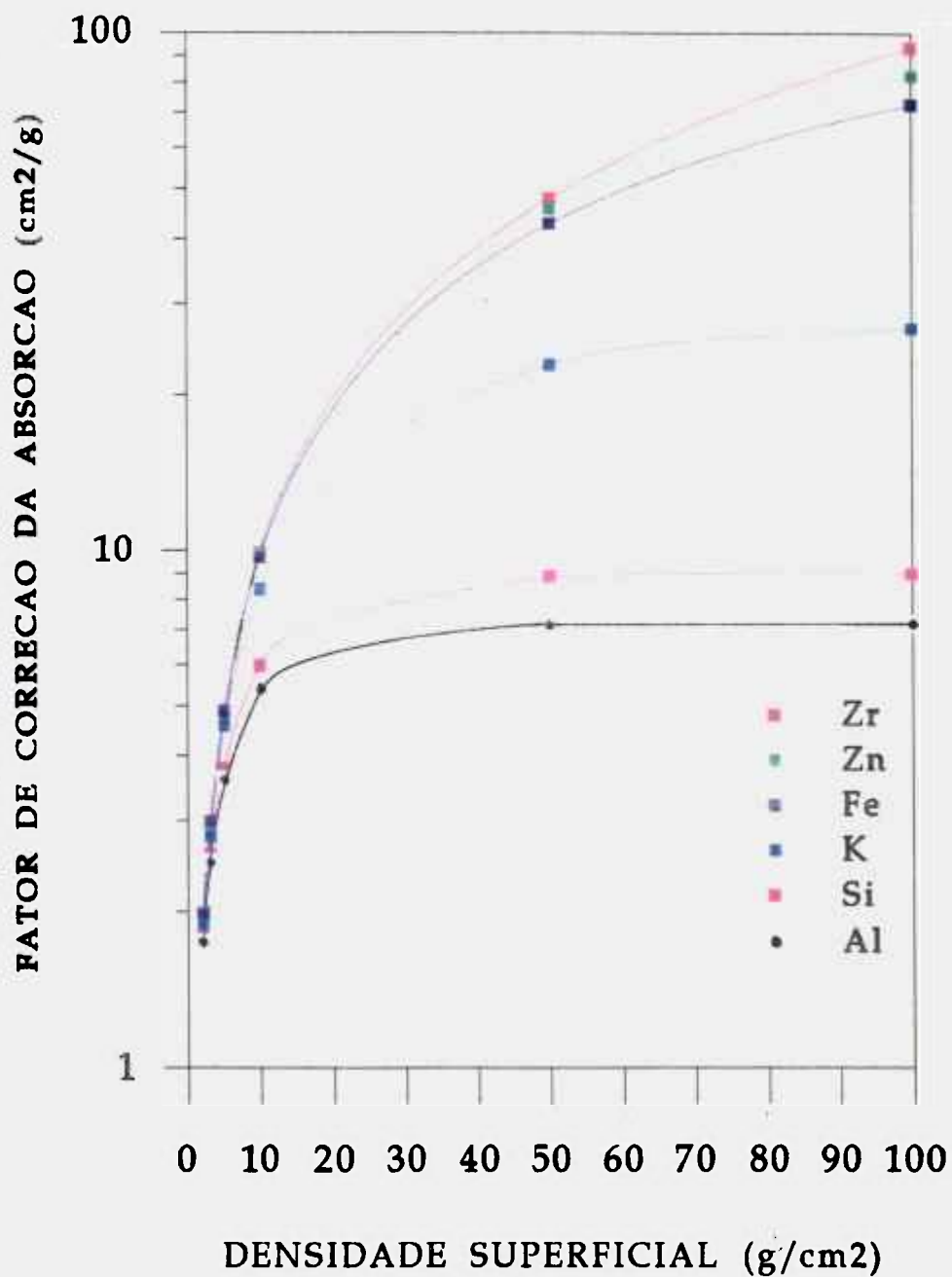


Figura 14 - Fator de correção da absorção em função da espessura da amostra e da energia da radiação característica.

3.2 - CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

A calibração do espectrômetro de raios X consiste na determinação da sensibilidade elementar S_i e do fator de geometria G , e estes parâmetros dependem da linha analítica que se analisa. Geralmente em XRF se trabalha com as linhas **K** e **L**, para as quais as sensibilidades elementares e fatores de geometria tem valores diferentes.

A sensibilidade elementar S_i se relaciona a um conjunto de constantes físicas, denominado parâmetros fundamentais K_i , (equação 9) e à eficiência de detecção $\epsilon(E_i)$, através de uma constante denominada fator de geometria G :

$$S_i = G K_i \epsilon(E_i) \quad (30)$$

Substituindo a equação 30 na equação fundamental, que correlaciona a intensidade fluorescente à concentração elementar (equação 8), obteremos, uma equação para a calibração do sistema de fluorescência, como dado abaixo:

$$I_i = S_i W_i A_i \quad (31)$$

Para se realizar a calibração do sistema, normalmente se utiliza um conjunto de padrões de elementos puros ou compostos simples, cuja composição e espessura sejam conhecidas. O fator de correção da absorção A_i , contido na equação 31, é calculado levando em consideração a composição e espessura da amostra (como descrito no item 3.1.3, equações 16 ou 25). Com base neste valor e

na intensidade da linha característica do elemento de interesse, determina-se experimentalmente a sensibilidade elementar S_i^{exp} para o conjunto de elementos contidos nos padrões escolhidos:

$$S_i^{\text{exp}} = \frac{I_i}{W_i A_i} \quad (32)$$

Com os valores experimentais das sensibilidades elementares, pode-se estimar através da equação 30, os fatores de geometria G_i :

$$G_i = \frac{S_i^{\text{exp}}}{\epsilon (E_i) K_i} \quad (33)$$

O fator de geometria para a fluorescência G_i , tem papel fundamental no procedimento quantitativo. Teoricamente é constante quando determinado para vários elementos, mas na prática verifica-se uma variação devido principalmente à incerteza nos parâmetros fundamentais, no ajuste do espectro de pulsos e na eficiência do detector, e desta maneira, determina-se o fator de geometria médio \bar{G} :

$$\bar{G} = \frac{1}{n} \sum G_i \quad (34)$$

Com base no fator de geometria médio \bar{G} obtido pela equação 34, calcula-se a sensibilidade elementar para todos os elementos analíticos contidos nas amostras padrão. Para elementos que não tenham sido preparadas amostras padrão, pode-se também estimar as sensibilidades elementares, desde que se tenha previamente as eficiências $\epsilon(E_i)$ e as constantes dos parâmetros fundamentais K_i para estes elementos.

$$S_i^{cal} = \bar{G} \epsilon(E_i) K_i \quad (35)$$

Outro modo de se obter a sensibilidade para elementos não contidos nos padrões é através de uma correlação entre as sensibilidades elementares calculadas S_i^{cal} , para elementos contidos nos padrões e seus respectivos números atômicos Z .

$$S_i^{cal} = a_0 + a_1 Z_i + a_2 Z_i^2 + \dots + a_n Z_i^n \quad (36)$$

3.3 - RELAÇÃO ENTRE INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ESPALHADA E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR DA AMOSTRA

Quando os fótons de energia E_0 excitam uma amostra, uma fração sofre espalhamento coerente e/ou incoerente. Estes espalhamentos produzem dois picos no espectro de pulsos, um de energia E_0 igual a energia da radiação primária, denominado pico de espalhamento elástico ou coerente, e outro de energia E_1 ,

inferior a E_0 , denominado pico de espalhamento inelástico ou incoerente.

A intensidade das linhas espalhadas depende da geometria do sistema de excitação-deteção, composição da amostra a ser analisada (radiação de excitação é espalhada por todos os elementos constituintes da amostra) e também da energia da radiação incidente.

Analogamente à equação fundamental da XRF (equação 8), as equações que descrevem a relação entre as intensidades das linhas de espalhamento coerente e incoerente e a composição da amostra, são respectivamente dadas por:

$$I_c = A_c S_c G_c \epsilon(E_c) \quad (37)$$

$$I_I = A_I S_I G_I \epsilon(E_I) \quad (38)$$

Nestas equações os termos A_c e A_I representam os fatores de correção da absorção para as radiações espalhadas coerente e incoerentemente, e são apresentados na forma:

$$A_c = \frac{1 - \exp(-\chi_c \rho d)}{\chi_c} \quad (39)$$

e

$$A_I = \frac{1 - \exp(-\chi_I \rho d)}{\chi_I} \quad (40)$$

onde:

$$\chi_c = \frac{\mu_m(E_o)}{\text{sen } \theta_1} + \frac{\mu_m(E_o)}{\text{sen } \theta_2} \quad (41)$$

e

$$\chi_I = \frac{\mu_m(E_o)}{\text{sen } \theta_1} + \frac{\mu_m(E_I)}{\text{sen } \theta_2} \quad (42)$$

Os termos $\mu_m(E_o)$ e $\mu_m(E_I)$ são os coeficientes de absorção de massa total da matriz, para a radiação espalhada coerente e incoerentemente, compilados por McMASTER *et al.* (1969), respectivamente, θ_1 é ângulo de incidência e θ_2 o de emergência.

Nas equações 37 e 38, os termos S_c e S_I representam os fatores de espalhamento coerente e incoerente da matriz, e os seus valores dependem da composição da amostra e das seções de choque diferenciais coerente σ_c e incoerente σ_I , como mostram as equações abaixo:

$$S_c = \sum W_i \sigma_c \quad (43)$$

$$S_I = \sum W_i \sigma_I \quad (44)$$

A seção de choque de espalhamento σ , é definida como a razão do número de fótons espalhados em uma direção particular, pelo número de fótons incidentes. Os valores das seções de choque diferenciais de espalhamento, variam de acordo com a geometria do sistema de excitação-deteccção, ou seja, dependem do ângulo de espalhamento β da radiação primária (ângulo de incidência mais emergência), e da energia de excitação. Para calcular os valores de σ_c e σ_i , utilizou-se as equações 45 e 46 dadas por HUBBELL *et al.* (1975), bem como os valores compilados por estes autores para os fatores de forma atômica F e função de espalhamento incoerente S .

$$\sigma_c = I_o^2 (1 + \cos^2 \beta) [F(x, Z)]^2 \quad (45)$$

$$\sigma_i = \frac{I_o^2}{2 A (\beta)^2} (1 + \cos^2 \beta + \frac{B (\beta)^2}{A (\beta)}) S(x, Z) \quad (46)$$

onde:

$$x = (\text{sen } \beta / 2) / \lambda \quad (47)$$

$$\lambda = 12398,52 / E \quad (48)$$

$$B(\beta) = K(1 - \cos \beta) \quad (49)$$

$$K = E / 511003,4 \quad (50)$$

$$A(\beta) = 1 + B(\beta) \quad (51)$$

Como descrito anteriormente, o espalhamento coerente ocorre principalmente para baixas energias e para materiais de alto número atômico, enquanto que o espalhamento incoerente predomina quando a energia do raios X primários excede grandemente a energia de ligação dos elétrons orbitais, e para materiais de baixo número atômico.

Nas equações 37 e 38, os termos G_c e G_i , denominam-se fatores de geometria coerente e incoerente, respectivamente. Estes podem ser determinados experimentalmente, através das intensidades espalhadas, provenientes de padrões de composição e espessura conhecidas (padrões utilizados para a calibração do sistema), ou com base no fator de geometria para a fluorescência G_i , como descrito por HE & van ESPEN (1991), e utilizado neste trabalho.

$$G_c = G_I = 4 \pi G \quad (52)$$

Para o cálculo da eficiência do detector para as radiações espalhadas, $\varepsilon (E_c)$ e $\varepsilon (E_I)$, foi utilizada a equação 10, descrita anteriormente no item 3.1.2..

3.5 - OBTENÇÃO DAS INTENSIDADES FLUORESCENTES E ESPALHADAS ESPECTRO PULSOS

Um dos passos para a realização da análise quantitativa por fluorescência de raios X, é o ajuste dos espectros de pulsos. Nestes espectros são determinadas as intensidades dos raios X característicos e das radiações espalhadas coerente e incoerentemente. Para a obtenção destas áreas há vários programas aplicativos, e um deles, denominado AXIL (**A**nalysis of **X**-ray Spectra by **I**terative **L**east Squares **F**itting), desenvolvido por ESPEN *et. al.* (1977 e 1979), foi utilizado neste trabalho.

Neste programa as intensidades das linhas características são avaliadas utilizando-se o algoritmo de Marquardt. Os parâmetros do ajuste da função são iterativamente refinados de modo a minimizar a diferença entre o modelo e o espectro observado, como mostra a equação 53.

$$\chi^2 = \frac{1}{(n - m)} \sum_i \frac{1}{y(i)} [y(i) - y_{fit}(i)]^2 \quad (53)$$

onde:

$y(i)$ = conteúdo medido num dado canal i ;

$y_{fit}(i)$ = conteúdo calculado num dado canal i .

A soma é calculada nos canais de um região específica do espectro de pulsos, n é o número de canais na região espectral, e m o número de parâmetros da função de ajuste. Esta função consiste de duas partes, uma que descreve as linhas características e outra que descreve o "background".

$$y_{fit}(i) = y_{back}(i) + \sum_j y_j(i) \quad (54)$$

onde:

$y_{back}(i)$ = contribuição do "background", calculada no canal i , e,

y_j = contribuição do elemento j no conteúdo do canal i .

3.4.1 - LINHAS CARACTERÍSTICAS

A forma do pico de uma linha característica em fluorescência de raios X por dispersão de energia, pode ser aproximado por uma função gaussiana representada por:

$$Y_i = \frac{A_p}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp \left[- \frac{(E_p - E_i)^2}{2\sigma_p^2} \right] \quad (55)$$

E_i = energia do canal i ;

E_p = energia do centro do fotopico;

A_p = área do fotopico, e,

σ_p = largura do fotopico.

A análise dos espectros de pulsos é bastante complexa, pois na determinação da área líquida de uma linha característica podem haver interferências, como a sobreposição de outra linha característica de raios **X** ou **L** de elementos mais pesados sobre os raios **X K** dos elementos mais leves, picos-soma e picos-escape dos raios **X** que se sobrepõem as linhas características dos raios **X** e contribuem para uma deformação na forma do pico.

3.4.2 - "BACKGROUND"

A forma do "background" em ED-XRF é definida por vários fatores, sendo os mais importantes: espectro de excitação primária, absorção e espalhamento dos raios **X** primários pela amostra, e interação da radiação com o detector de Si(Li). A contribuição mais significativa para o "background" deve-se ao espectro primário espalhado pela amostra, principalmente quando se utiliza tubo de raios **X**, sem a inserção de filtros.

Dependendo da forma do "background" e da região do espectro a ser analisada, vários modelos podem ser aplicados (JANSSENS, 1989). Normalmente para o ajuste em uma pequena região, utiliza-se uma função polinomial de 1ª ordem, e para regiões maiores e mais complexas utiliza-se funções polinomiais exponenciais.

3.4.3 - PICOS ESPALHADOS

Como já descrito, os raios X primários podem ser espalhados de forma coerente e incoerente. Para descrever o pico de espalhamento coerente utiliza-se uma função gaussiana, inadequada para o pico de espalhamento incoerente devido ao fato de ocorrerem múltiplos espalhamentos em torno do ângulo médio de espalhamento. Desta maneira, um número de picos gaussianos são "somados" para compor a forma do pico de espalhamento incoerente.

Somando-se as contribuições de ambas as linhas, de raios X característicos e espalhadas ao "background" na região de interesse, obtém-se o modelo completo para o ajuste do espectro de pulsos. A avaliação do espectro, ou seja, a obtenção das intensidades líquidas é realizada por procedimento iterativo que visa minimizar a diferença entre a intensidade do raio X obtido experimentalmente e a prevista pelo modelo matemático de ajuste.

Na figura 15 pode-se visualizar o espectro de pulsos obtido pela irradiação da amostra certificada Soil-5/AIEA, com uma fonte de Cd-109. Nesta figura observa-se os picos de espalhamento coerente e incoerente, de energias iguais a 22,10 keV e 20,69 keV, respectivamente.

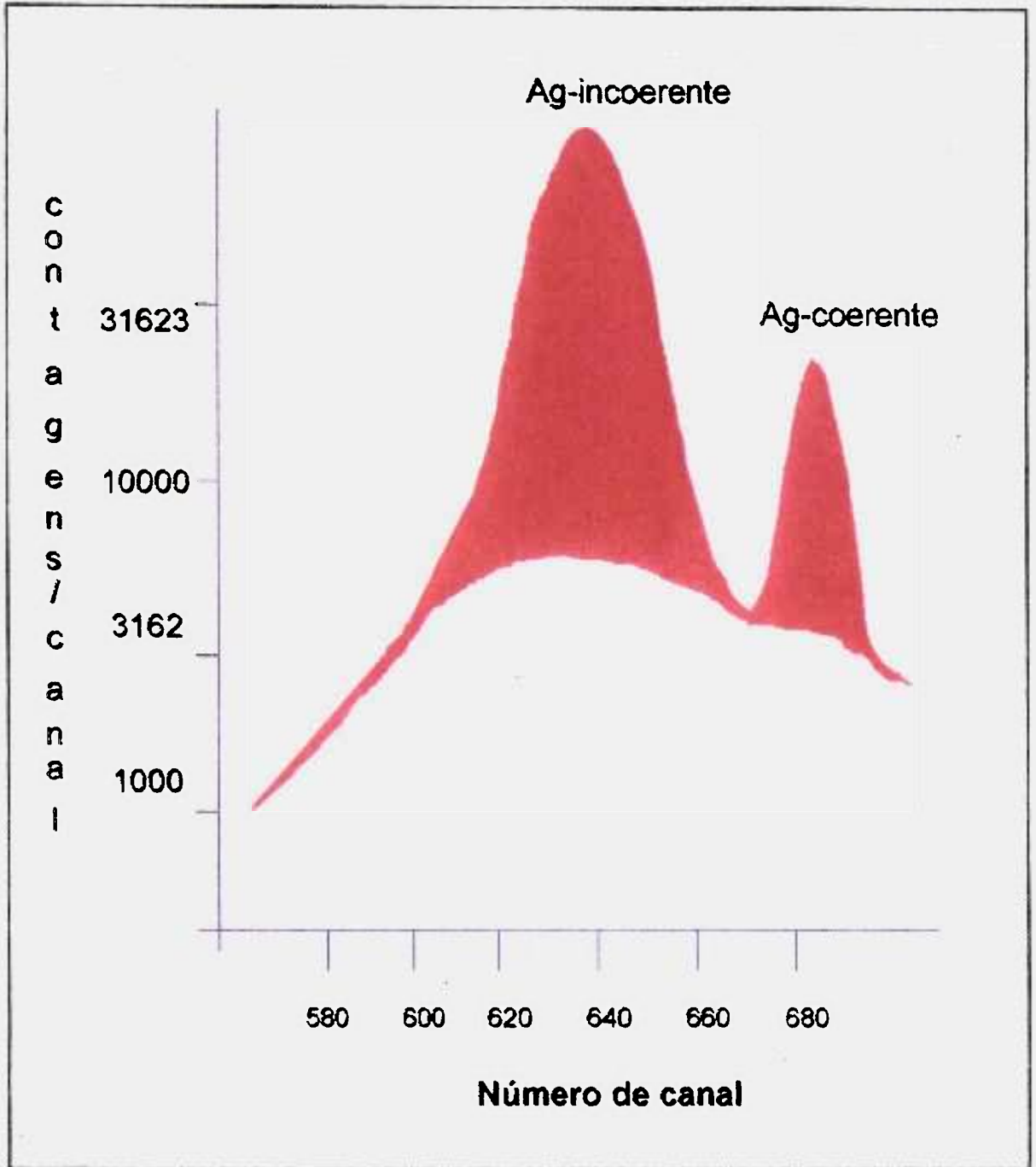


Figura 15 - Espectro de pulsos da radiação primária espalhada de forma coerente e incoerente, para a amostra certificada Soil-5/AIEA, obtido pela irradiação com a fonte de Cd-109. Raios X característicos e

3.5 - ANÁLISE QUANTITATIVA: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO

A determinação da concentração dos elementos constituintes de uma amostra deve ser realizada de modo iterativo à determinação do fator de correção de absorção da radiação pela matriz (equações 16 ou 25), pois são variáveis interdependentes.

Para se iniciar o procedimento de análise quantitativa, é necessário estimar a concentração de todos os elementos presentes numa amostra. A estimativa inicial destas concentrações baseia-se no espectro de pulsos, que fornece informações sobre os elementos de número atômico maior do que 13, cujos picos de raios X característicos estão presentes no espectro.

Contudo, em amostras geológicas, biológicas e ambientais, elementos leves são os principais constituintes e freqüentemente os maiores contribuintes para a absorção dos raios X, tanto primários quanto característicos. Desta forma, a fração destes elementos deve ser identificada a fim de permitir a determinação do fator de correção da absorção da radiação, devido a todos os elementos constituintes da amostra.

As intensidades espalhadas de forma coerente e incoerente podem ser empregadas para estimar a fração de elementos leves. O método quantitativo proposto neste trabalho utiliza a radiação espalhada com esta finalidade, e considera que a amostra a ser analisada é composta por uma fração de elementos pesados ou analíticos ($Z \geq 13$), e outra de elementos leves, ou não analíticos ($Z < 13$).

Numa primeira aproximação a fração de massa dos elementos analíticos é determinada a partir da área líquida de seus picos de raios X

característicos (equação 8), considerando-se desprezível a absorção da radiação primária e característica pela matriz. Com estes valores de concentração, determina-se os fatores de correção da absorção para as radiações espalhadas coerente e incoerentemente (equações 39 e 40).

Em sequência, a estimativa da fração leve da matriz é obtida a partir dos fatores de espalhamento coerente S_c e incoerente S_I . Os fatores de espalhamento total da matriz, dados pelas equações 43 e 44, representam a soma dos fatores de espalhamento devido aos elementos pesados (elementos analíticos) S^P e aos elementos leves S^I ($Z < 13$), e estas equações podem ser reescritas como:

$$S_c = S_c^P + S_c^I \quad (56)$$

$$S_I = S_I^P + S_I^I \quad (57)$$

onde S_c^P , S_c^I , S_I^P e S_I^I , podem ser determinados a partir das equações 43 e 44, considerando-se a fração leve da matriz ou os elementos analíticos.

Das equações 37 e 38 pode-se escrever os fatores de espalhamento coerente e incoerente da matriz, nas formas:

$$S_c = \frac{I_c}{G_c \epsilon (E_c) A_c} \quad (58)$$

$$S_I = \frac{I_I}{G_I \epsilon (E_I) A_I} \quad (59)$$

Desta forma, os fatores de espalhamento coerente e incoerente para a fração leve da matriz, podem ser obtidos através das equações 56 a 59, resultando em:

$$S_c^l = \sum_{z \text{ leves}} W_i^l \sigma_{c, i}^l = \frac{I_c}{G_c \epsilon (E_c) A_c} - \sum_{z \text{ pesados}} W_i^p \sigma_{c, i}^p \quad (60)$$

$$S_I^l = \sum_{z \text{ leves}} W_i^l \sigma_{I, i}^l = \frac{I_I}{G_I \epsilon (E_I) A_I} - \sum_{z \text{ pesados}} W_i^p \sigma_{I, i}^p \quad (61)$$

Para efeito de análise quantitativa, é necessário determinar o número atômico dos elementos leves constituintes da matriz. Entretanto, estes não são identificados no espectro de pulsos obtido na irradiação da amostra. Desta forma, a fração leve da matriz será representada por dois elementos de número atômico Z e $Z + 1$.

A identificação destes, é obtida calculando-se a razão entre os fatores de espalhamento coerente e incoerente da fração leve da matriz, obtidos pelas equações 55 e 56. A razão calculada, apresentada na equação 62, deverá encontrar-se entre os limites estabelecidos pelas seções de choque diferenciais coerente e incoerente, para elementos leves (equações 45 e 46).

$$\frac{\sigma_{C, z+1}^1}{\sigma_{I, z+1}^1} \cdot \frac{S_C^1}{S_I^1} = \frac{\sigma_{C, z}^1}{\sigma_{I, z}^1} \quad (62)$$

Após a identificação dos números atômicos de dois elementos representativos, suas frações de massa são obtidas por:

$$S_C^1 = W_z^1 \sigma_{C, z}^1 + W_{z+1}^1 \sigma_{C, z+1}^1 \quad (63)$$

$$S_I^1 = W_z^1 \sigma_{I, z}^1 + W_{z+1}^1 \sigma_{I, z+1}^1 \quad (64)$$

A partir dos valores das frações de massa dos elementos analíticos e dos elementos representativos da matriz leve, é realizada a correção da absorção da radiação nas energias primárias e características (equação 16), verificando-se para cada elemento em questão se foi atingida a espessura crítica (equação 29). Desta maneira, nova fração de massa para cada elemento analítico é determinada (equação 8).

Este procedimento é concluído quando as frações de massa dos elementos analíticos convergem, entre duas interações consecutivas, por uma diferença inferior a 0,01%. Na figura 16 é apresentado um fluxograma simplificado do procedimento iterativo descrito.

O procedimento descrito foi realizado em duas etapas. Inicialmente foi utilizada a fonte de Cd-109, determinando-se as frações de massa dos elementos de número atômico Z superior a 24 (Cr) e em seguida a fonte de Fe-55, para a determinação das frações de massa dos elementos de número atômico Z entre 13 (Al) e 24 (Cr).

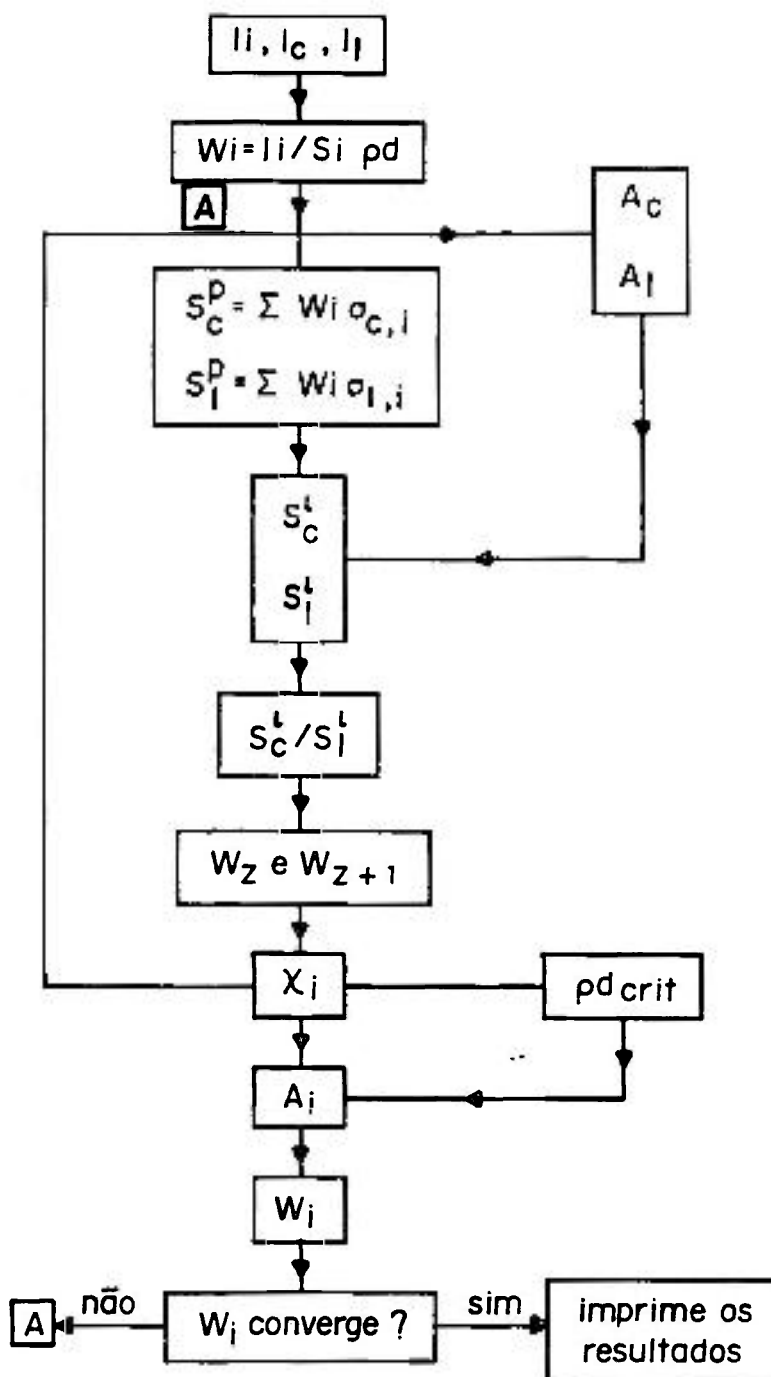


Figura 16 - Fluxograma do procedimento iterativo para realização de análise quantitativa.

3.6 - ANÁLISE QUANTITATIVA: DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA E EMERGÊNCIA DA RADIAÇÃO

A determinação precisa dos ângulos de incidência e emergência da radiação é de fundamental importância para a realização de análise quantitativa, visto que estes são necessários para o cálculo dos fatores de correção da absorção da radiação primária, característica e espalhada, bem como para o cálculo das seções de choque diferenciais coerente e incoerente.

Para tanto, pode ser utilizado os picos de radiação espalhada oriundos da fonte de Cd-109. O cálculo do ângulo de incidência (θ_1) é realizado utilizando-se a equação do efeito Compton (equação 6), considerando-se a energia do pico de radiação coerente (Ag-K α) igual a 22,10 keV, e determinando-se experimentalmente, ou seja, diretamente do espectro de pulsos a energia do pico de radiação incoerente.

De acordo com a geometria do sistema de fluorescência utilizado, o ângulo de emergência θ_2 da radiação é de 90°. Considerando que o ângulo de espalhamento β pode ser obtido através do equacionamento anteriormente descrito (equação 6, espalhamento Compton), o ângulo de incidência da radiação resulta em:

$$\theta_1 = \beta - 90^\circ \quad (65)$$

Para a fonte de Fe-55 não foi possível a obtenção do ângulo de incidência pelo procedimento acima descrito, pois devido a resolução do detector não foi possível a separação dos picos de radiação espalhada coerente e incoerente. Neste caso utilizou-se padrões de espessuras diferentes, fino e espesso, constituído pelo mesmo elemento, a fim de comparar a intensidade da radiação emitida pelo elemento analítico, e o ângulo de incidência foi determinado através das equações 23, 26 e 27.

4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 - DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR FONTES RADIOATIVAS

Vários autores tem mostrado as vantagens da fluorescência de raios X por dispersão de energia quando comparada à dispersão por comprimento de onda, entre os quais pode-se destacar KNEIP e LAURER (1972), van GRIEKEN *et al.* (1986) e JANSSENS (1989).

Apesar do fluxo de excitação com tubo de raios X permitir uma maior sensibilidade em relação a obtida com fontes radioativas, necessita-se utilizar filtros ou alvos secundários para minimizar o "*continuum*" originado pela radiação de freamento ("*bremsstrahlung*") na região dos picos de radiação característica.

O emprego de fontes radioativas para excitação foi iniciado em Moscou, em 1957 (YAKUBOVICH, 1970). *A priori* utilizou-se a fonte de Tm-170 para excitação dos elementos Ni e Ta presentes em amostras geológicas.

As características físicas do fluxo de excitação das fontes radioativas podem ser determinadas através do esquema de decaimento radioativo e do tipo de encapsulamento. FADDEEV *et al.* (1970) determinaram o fluxo de diferentes fontes radioativas anelares, além de comparar os tipos de encapsulamento existentes. Desta maneira, foi possível obter uma otimização para a eficiência de excitação, visto que a diversificação na construção de fontes radioativas impede a padronização de instrumentos.

CHAN e JONES (1970) utilizaram uma fonte radioativa de Fe-55 para excitação de soluções aquosas e um detector de Si(Li) para a medida dos raios

X característicos. Os autores determinaram quantitativamente a concentração dos elementos S, Cl, K, Ca, Sc e Ti.

RHODES (1971) descreveu as técnicas e as aplicações de analisadores portáteis utilizado com fontes radioativas seladas e instrumentação eletrônica acoplada a um cristal cintilador de NaI(Tl), operando com bateria de 10 a 100 horas de vida útil e pesando 5,5 kg. Foram realizadas análises quantitativas de alguns elementos pré-selecionados, do Ca ao U, ao nível de 0,01 a 100% de concentração.

Para a análise simultânea de elementos de número atômico entre 30 e 78, NEEF *et al* (1972) desenvolveram um arranjo especial utilizando fontes radioativas de 45 mCi (37 MBq) de Am-241 e de 500 mCi de Tm-170 e um detector de Ge(Li), dando ênfase a sensibilidade desta técnica.

HARRISON e KENNA (1972) utilizaram a espectrometria de raios X por dispersão de energia para a identificação qualitativa de ligas Pb/Sn, Ag/Cu e Zn/Cu. A excitação das amostras foi realizada com fontes radioativas de Am-241 e Cd-109, e a detecção com um semicondutor de Si(Li).

Dentre as técnicas de análise multielementar, citadas por LYON (1973), a fluorescência de raios X com fontes radioativas tem sido freqüentemente empregada para fins quantitativos, devido ao seu baixo custo, quando comparado aos equipamentos sofisticados de excitação por tubos de raios X.

KULKARNI e PREISS (1975) descreveram um método de fluorescência de raios X por dispersão de energia, excitação utilizando fonte radioativa de 7 mCi de Cd-109 e um detector semicondutor de Si(Li), para a análise de amostras de sedimento de lagos, medindo os raios X característicos de nove elementos, do Ti ao Zr. Os autores compararam os resultados com os obtidos pelo método de absorção atômica e ressaltaram o fato de que na XRF não há necessidade de digestão ou de

outros tratamentos químicos da amostra.

A determinação simultânea de alguns parâmetros hemodinâmicos, como volume de sangue e tempo de circulação em coelhos, foi realizada por CESAREO *et al.* (1975), empregando a técnica radioisotópica de fluorescência de raios X. Uma solução de iodo não radioativa foi injetada intravenosamente e sua concentração em amostras de sangue foi determinada pela intensidade dos raios X característicos emitidos pelo iodo excitado por uma fonte radioativa de 10 mCi de Pu-238, medidos por um detector proporcional.

FLORKOWSKI *et al.* (1977) determinaram a concentração dos elementos S, Ca, Fe, Zn, Rb, Sr e Pb em cinzas de plantas pelo método de fluorescência de raios X por dispersão de energia. O sistema de medida consistiu de um detector de Si(Li) acoplado a um analisador multicanal, sendo a excitação feita por fontes de Cd-109 e Fe-55.

KUMPULAINEN (1980) efetuou a análise de U a níveis traços em amostras geológicas por fluorescência de raios X, utilizando na excitação uma fonte radioativa de 7 mCi de Co-57 e para detecção um detector semicondutor de Ge(Li), enquanto que YAKUBOVICH *et al.* (1970) determinaram Cu, Zn e Pb em minérios e minerais usando uma fonte de Cd-109 e um detector de Si(Li), e PAREK (1981) utilizando o mesmo detector e excitação com tubo de raios X, determinou a concentração de K, Fe, Zn e Pb, em amostras de solos e sedimentos de lago.

HAVRANEK *et al.* (1982) analisaram Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn em águas residuárias de indústria produtora de ácido cítrico, utilizando excitação radioisotópica com Pu-238.

SIMABUCO (1984) e NASCIMENTO e SIMABUCO (1985/86a) utilizando uma fonte radioativa de Am-241 (100 mCi - 59,5 keV) e um detector de

Si(Li) acoplado a um analisador multicanal, determinaram quantitativamente os teores de iodo e bário em amostras de suplemento mineral para animais. Foram utilizadas amostras de 3 gramas na forma de pastilhas (densidade superficial de cerca de $1,63 \text{ g.cm}^{-2}$) e um tempo de irradiação/detecção de 10 minutos. Em algumas amostras foi possível uma análise qualitativa de Ca, Fe e Zn, pois segundo os autores, para estes elementos seria mais conveniente o emprego de pastilhas de menor densidade superficial e fontes radioativas emissoras de raios X e γ de menor energia (Cd-109, Fe-55, etc.).

Utilizando fontes radioativas de Fe-55, Pu-238 e Am-241, NASCIMENTO *et al.* (1991) determinaram a composição elementar em amostras de interesse agrônômico, tais como: sedimento de lago, músculo, osso calcinado de animais, homogeneizado de peixes, folha de tomateiro e farinha de trigo.

4.2 - DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR TUBO DE RAIOS X

WHEELER *et al.* (s/d) utilizaram um tubo de raios X com anodo de Rh para a determinação da concentração dos elementos Na, Mg, Si, P, K, Ca, Mn e Fe. Para a determinação do Sr empregou-se o mesmo tubo inserindo um filtro de Mo.

Utilizando um sistema com tubo de raios X com alvo metálico de Rh e um detector semicondutor de Si(Li) a Ortec Incorporated (ORTEC, 1976) determinou a concentração de vários elementos de interesse em amostras de rochas fosfatadas.

Utilizando o mesmo equipamento, com diferentes tubos de raios X (Cu, W e Mo), foi estimada a concentração mínima detectável para vários elementos em amostras-padrão de sangue liofilizado (IAEA - A-2/1974). Na detecção do Mn foi

empregado um tubo com anodo e filtro de Cu; para o Fe um tubo com anodo de W e um filtro de Cu; para o Cu, Zn e Pb, um tubo com anodo e filtro de Mo. As concentrações mínimas detectáveis para o Mn, Fe, Cu, Zn e Pb foram de 1,5; 2,4; 2,6; 1,4 e 0,7 ppm, respectivamente.

SMITS e van GRIEKEN (1977) utilizando um tubo de raios X de W com alvo secundário de Mo, determinaram a concentração de vários elementos em águas e efluentes industriais, e também em cinzas de material biológico. Obtiveram uma sensibilidade de 100 ppb para a maioria dos elementos e uma precisão em torno de 15 a 20%.

van GRIEKEN *et al.* (1979) utilizando tubos de raios X com anodo de W, alvo secundário e filtro Mo, determinaram quantitativamente os elementos na faixa do K ao Th em amostras de solo.

PAREKH (1981) utilizando um tubo de raios X com alvo de Mo, analisou amostras de solos e sedimentos, confeccionados em forma de pastilhas e com densidade superficial de aproximadamente 390 mg.cm^{-2} . Nestas amostras foram determinadas quantitativamente a concentração de K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Rb, Sr e Pb.

Vários elementos foram determinados por KNUDSEN *et al.* (1981) em amostras de tecido vegetal, utilizando um tubo de raios X com anodo de Ag e filtros de Al e Ag. Foram preparadas pastilhas com 13 e 32 mm de diâmetro, com densidades superficiais variando de 250 a 500 e 6 a 40 mg cm^{-2} , respectivamente.

van GRIEKEN *et al.* (1986) consideraram que os tubos de raios X são as mais importantes fontes de radiação primária na espectrometria de raios X. Embora o fluxo de excitação permita obter uma maior sensibilidade que a obtida com fontes radioativas emissoras de radiação γ ou X, a radiação de freamento ("bremsstrahlung") dos tubos dão origem a uma alta taxa de contagem sob a região

dos picos de raios X característicos ("background" ou "*continuum*"), o que não acontece com a excitação com fontes radioativas.

Quando se utiliza tubo de raios X, a eliminação deste "*continuum*" pode ser feita através da utilização de alvos secundários ou filtros. Entretanto, o fluxo de excitação diminui sensivelmente e há necessidade de se empregar tubos de alta potência.

NASCIMENTO F^o *et al.* (1986), utilizando um tubo de raios X e detector de Si(Li), estudaram a possibilidade de empregar a fluorescência de raios X na determinação da contaminação por solo na operação da colheita de cana-de-açúcar, e para isto sugerem a utilização do Ti e Fe como indicadores.

4.3 - SENSIBILIDADE ELEMENTAR E FATOR DE GEOMETRIA

A sensibilidade elementar (**S_i**) e o fator de geometria (**G**), representam as principais variáveis para se estabelecer a relação entre intensidade fluorescente e a concentração dos elementos presentes em uma amostra. Os seus valores experimentais dependem do fluxo e da energia da fonte excitadora e também da geometria da fonte-amostra-detector, determinados através da calibração do sistema.

De acordo com van ESPEN e ADAMS (1981) há basicamente dois procedimentos para a calibração de um espectrômetro de raios X. Um baseia-se no uso de padrões para cada elemento a ser determinado e o outro leva em consideração um conjunto de constantes físicas fundamentais. Em seu trabalho, os autores desenvolveram um procedimento de calibração utilizando um número mínimo de padrões de referência e um consistente conjunto de parâmetros físicos fundamentais.

No procedimento descrito, obteve-se experimentalmente o fator de geometria e a sensibilidade elementar para um determinado conjunto de elementos contidos nas amostras padrão, e a partir de um conjunto de parâmetros físicos fundamentais, determinou-se a sensibilidade elementar para outros elementos de interesse quantitativo.

Comparando os fatores geométricos obtidos experimentalmente para vários elementos com os valores calculados a partir de um conjunto das constantes físicas fundamentais, os autores verificaram uma diferença de cerca de 10% entre os resultados. Para o desenvolvimento do trabalho os autores utilizaram um tubo de raios X com alvo e filtro de Mo, detector de Si(Li) e padrões de filme fino depositados à vácuo, comercialmente disponíveis.

Segundo ORLIC *et al.* (1987) a calibração de um espectrômetro de raios X depende dentre outros fatores da matriz a ser analisada, pois a intensidade das linhas características varia de acordo com a categoria da amostra (amostras transparentes, intermediárias e espessas), decrescendo com o aumento da profundidade da camada, devido principalmente aos efeitos de absorção da radiação pela matriz.

De acordo com YAP *et al.* (1987) pode-se realizar a calibração de um espectrômetro de raios X, pela determinação do fator de geometria ou da sensibilidade elementar utilizando padrões espessos e finos de um único elemento. Para o desenvolvimento do procedimento proposto, os autores utilizaram excitação radioisotópica com fonte de Cd-109 e um detector de Si(Li) para a medida dos raios X característicos.

Para a aplicação do método os autores utilizaram oito padrões espessos de nove elementos (Fe, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Nb e Mo) e padrões finos de 6 elementos (Mn, Cu, Zn, Se, Sr e Mo), para a calibração das linhas $K\alpha$.

De acordo com os autores observou-se uma diferença de 10% entre

as calibrações realizadas com padrões finos e espessos. A esta diferença foram atribuídos os erros no cálculo da absorção efetiva média para os padrões espessos, erros sistemáticos nos valores das seções de choque obtidos de dados tabulados e erros sistemáticos na determinação da massa por unidade de área para os padrões finos.

MARKOWICZ *et al.* (1992) estudaram vários procedimentos experimentais, dando ênfase a determinação dos ângulos de incidência e emergência da radiação e aos valores dos coeficientes de absorção de massa. Os procedimentos de calibração basearam-se em padrões de espessuras intermediárias e infinitas. A influência da aplicação de diferentes fatores de calibração nos resultados analíticos foi testada em quatro amostras padrão, excitadas com uma fonte de Cd-109 e analisadas quantitativamente pela técnica da emissão-transmissão,

Os autores concluíram que a utilização de amostras-padrão de espessura infinita, e espectrômetros caracterizados por geometrias de pequenos ângulos de incidência e emergência, resultam em grandes erros no cálculo dos valores da sensibilidade elementar e fator de geometria. Desta forma, sugerem a utilização de padrões finos ou intermediários.

4.4 - CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO - ANÁLISE QUANTITATIVA

A exatidão em ED-XRF é altamente influenciada pelos efeitos de absorção da radiação primária e fluorescente pela matriz. Este efeito, denominado efeito matriz, deve ser estimado e/ou corrigido, a fim de permitir que se estabeleça uma "real" relação entre a intensidade do pico característico de um dado elemento e sua concentração.

Dentre os métodos utilizados para a correção da absorção da radiação pela matriz, pode-se citar o método dos coeficientes de influência que pode ser avaliado teoricamente ou experimentalmente. Este método consiste em minimizar as interações interelementares, ou seja, consiste na correção da intensidade dos raios X produzidos por um determinado elemento, quando na presença de um elemento interferente, e a sua maior desvantagem é a necessidade de se empregar um grande número de padrões de composição similar às amostras a serem analisadas.

Com objetivo de controlar a qualidade de óleos lubrificantes, SHER (1982) utilizou a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Devido a grande variação na concentração de alguns elementos de interesse, principalmente P, S, Ca e Zn que variavam de 0 a 20%, levou-se em consideração efeitos interelementares.

Estes efeitos foram corrigidos utilizando-se padrões de calibração para cada elemento de interesse, ou um padrão multielementar. A concentração dos elementos foi determinada através de um programa de computador denominado EXACT, desenvolvido com base no método dos parâmetros fundamentais. O fato dos maiores constituintes da amostra necessitarem ter número atômicos próximos, constitui a maior limitação do método.

Para o desenvolvimento do trabalho o autor utilizou um tubo de raios X com anodo de W, com alvo secundário e filtro de Mo, e um detector de Si(Li) para a medida dos raios X produzidos.

Outro método é o dos parâmetros fundamentais, desenvolvido por CRISS e BIRKS (1968). Este método baseia-se na solução de equações que correlacionam a intensidade dos raios X característicos, produzidos por um determinado elemento constituinte de uma amostra, com as condições geométricas do sistema de excitação-deteção.

A grande vantagem deste método é a de não necessitar de um grande número de padrões, pois a relação entre a intensidade dos raios X característicos e a concentração elementar é estabelecida a partir de constantes físicas fundamentais, como rendimento de fluorescência, eficiência de detecção, intensidade relativa das linhas $K \alpha$, etc.

Para analisar amostras que apresentam considerável quantidade de elementos leves, algumas modificações no método dos parâmetros fundamentais tem sido propostas. Estas alterações dizem respeito a inclusão de dados sobre a radiação primária espalhada.

Elementos leves ($Z < 13$) são os principais constituintes de amostras biológicas, geológicas e ambientais, e freqüentemente são os que mais contribuem para a absorção dos raios X primários e característicos. Desta maneira, a fração dos elementos leves deve ser identificada a fim de permitir a realização da correção dos efeitos de absorção da radiação devido à todos os elementos constituintes da amostra.

A minimização dos efeitos de absorção pela matriz, baseada na radiação espalhada tem sido utilizada a mais de 30 anos, desde a primeira tentativa feita por ANDERMAN e KENP (1958), para uma variedade de condições experimentais, utilizando equipamentos de dispersão de energia e por comprimento de onda (NIELSON, 1977; 1979; MARKOWICZ, 1979; van DYCK e van GRIEKEN, 1980; van ESPEN *et al.*, 1979; RACHETTI e WEGSCHEIDER, 1986 e ORLIC *et al.*, 1988).

BURKHALTER (1971) utilizando excitação radioisotópica ($I - 125$) e detector de Si(Li), determinou a concentração de prata em minérios com concentração variando de 50 a 900 ppm. Para obter dados referentes a correção da absorção dos raios X pela matriz o autor utilizou a radiação de excitação espalhada.

No método proposto por NIELSON (1979) foram utilizados os raios X espalhados coerente e incoerentemente, para identificar e estimar a concentração de dois elementos representativos da fração leve da matriz ($z < 13$), enquanto que os elementos de número atômico maior ou igual a 13, que são identificados diretamente no espectro de raios X característicos, foram estimados através do método dos parâmetros fundamentais.

Para a avaliação do método proposto utilizou-se amostras padrão certificadas (National Bureau of Standards e U.S. Geological Survey), confeccionadas na forma de pastilhas, com densidade superficial variando entre 50 e 120 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. A precisão obtida variou de acordo com o elemento analisado, ficando entre 0,5 e 2%.

O método descrito por van ESPEN *et al.* (1979) que utiliza a fluorescência de raios X por dispersão de energia, mostrou-se apropriado para analisar amostras de forma irregular ou espessura heterogênea.

Baseado na intensidade da radiação espalhada de forma coerente e incoerente, o procedimento permitiu estimar a "espessura efetiva" da amostra, evitando a pesagem da mesma. A precisão do método foi avaliada analisando-se alvos finos de material referência, com espessura variando entre 0,5 e 2,2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, e os elementos determinados foram K, Ca, Ti, Fe e Sr, com erro em torno de 6%, utilizando um tubo de raios X com anodo de W e um detector de Si(Li).

Visando estabelecer uma metodologia para controle do conteúdo de zinco em dolomita, DZIUNIKOWSKI e TETTEH (1979) utilizaram a análise por fluorescência de raios X com excitação radioisotópica. O efeito matriz, devido principalmente ao conteúdo variável de Fe, foi minimizado através do método da razão entre a radiação característica e espalhada, desenvolvido por ANDERMAN e KEMP (1958).

O experimento foi conduzido em amostras naturais de dolomita, contendo menos do que 3% de Zn. A concentração de Fe_2O_3 , abaixo de 5%, foi determinada por análise química. A excitação das amostras foi feita com uma fonte radioativa de Pu - 238 e a detecção da radiação produzida por um contador proporcional de Ar.

van GRIEKEN e van DACK (1979) desenvolveram um método que combina a técnica de filme fino e a fluorescência de raios X por dispersão de energia, a fim de realizar análise quantitativa de elementos traços em amostras de solo, com composição altamente variável. O procedimento quantitativo descrito, baseia-se no fato de que a intensidade da radiação espalhada incoerentemente para amostras de uma certa composição ser diretamente proporcional à densidade superficial.

As amostras de solo foram coletadas no Estado de Pernambuco/Brasil, e amostragem foi realizada em diferentes profundidades. Para a confecção das pastilhas, as amostras foram diluídas em água, homogeneizadas e depositadas numa folha de "Mylar", que após a secagem (80 °C) resultaram em amostras com densidade superficial de aproximadamente 2 mg.cm^{-2} .

As intensidades dos raios X medidos foram convertidas para mg.cm^{-2} do elemento correspondente através de um conjunto de padrões finos (Micromatter Co., Seattle, U.S.A.). Foram analisados os seguintes elementos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba e Pb.

A precisão do método foi avaliada pela análise de padrões certificados de solo e rochas, e os resultados forneceram um coeficiente de variação da ordem de 4,6%, para todos os elementos que apresentaram uma alta intensidade de raios X (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn e Sr). Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado um tubo de raios X com anodo de W, um conjunto de alvos secundários, filtros e um detector de Si(Li).

van DYCK e van GRIEKEN (1980) desenvolveram um procedimento para determinar o fator de correção da absorção da radiação pela fração leve da matriz baseando-se na razão da intensidade espalhada coerentemente e incoerentemente. Para tanto, estabeleceu-se uma curva de calibração ($\mu_{(2,956 \text{ keV})} \times R$) a partir de alvos de composição conhecida. Para a determinação do coeficiente de absorção total, os autores utilizaram a curva de calibração acima mencionada e o método dos parâmetros fundamentais.

Para testar o método, analisou-se material referência de origem geológica e biológica, confeccionados na forma de pastilhas com densidade superficial variando entre 10 a 90 mg.cm⁻². Os resultados obtidos apresentaram uma discrepância da ordem de 12%.

Estes mesmos autores estimaram o coeficiente de absorção da radiação característica por matrizes leves, baseando-se na razão da intensidade espalhada incoerente/coerente.

O método proposto foi testado analisando-se padrões certificados confeccionados na forma de pastilhas, de densidade superficial variando entre 10 a 20 mg.cm⁻². Os autores concluíram que o método quando comparado ao da transmissão apresentou a vantagem de não haver necessidade de medidas adicionais, visto que todas as informações necessárias estão presentes num único espectro de pulsos. Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados um tubo de raios X com anodo de W e um detector de Si(Li), e o método apresentou excelente correlação com os valores certificados de amostras padrão.

Apesar de se ter obtido resultados satisfatórios com o uso da intensidade da radiação espalhada para a correção dos efeitos de absorção da radiação, há algumas limitações para a aplicação do método. Recentemente alguns autores tem discutido essas limitações, sob o ponto de vista teórico e/ou experimental.

CHRISTENSEN e DRABAEK (1983), utilizando a fluorescência de raios X por dispersão de energia, desenvolveram um método para a determinação direta da concentração elementar de amostras infinitamente espessas. A correção dos efeitos de absorção e intensificação foram interativamente calculados utilizando-se constantes de calibração elementares obtidas experimentalmente através de padrões finos de composição totalmente conhecidas. A estimativa da fração leve da matriz foi obtida utilizando-se os picos da radiação de excitação espalhada coerente e incoerentemente.

Amostras de tintas foram analisadas e a concentração dos elementos Ti, Cr, Fe, Zn e Pb, determinadas pelo método proposto foram comparadas as obtidas através do método instrumental de análise por ativação neutrônica. Verificou-se uma diferença entre os resultados de cerca de 2 a 5%, utilizando-se um tubo de raios X com anodo de Ag e um detector de Si(Li).

SANDERS *et al.* (1983) desenvolveram um método para determinar o fator de correção da absorção da radiação pela matriz em amostras de óleo. Para tanto, foram utilizados os espectros de fluorescência de raios X por dispersão de energia de duas fontes de excitação, ou seja, $K\alpha$ - Ti e $K\alpha$ - Zr.

O método utilizou as intensidades espalhadas de forma coerente e incoerente, obtidas no espectro de excitação do Zr, como uma base para a correção do efeito matriz, para ambos os processos de excitação. O espectro de excitação do Ti foi coletado numa atmosfera de He a fim de fornecer maior precisão na determinação da concentração dos elementos na faixa do Al ao Ca.

Para a calibração do sistema foram utilizados filmes finos, e para testar o método foram utilizados padrões certificados de óleo da NBS. Cada amostra foi primeiro analisada com um alvo secundário de Ti e posteriormente de Zr. Para a excitação das amostras utilizou-se um tubo de raios X com anodo de W e um detector de Si(Li).

de Si(Li).

NIELSON e SANDERS (1983) estenderam a aplicabilidade do método denominado BFP, que utiliza a radiação espalhada e os parâmetros fundamentais originalmente para análise de amostras bem definidas e para uma faixa de composição restrita, com o objetivo de determinar a espessura efetiva e a composição de amostras sem a utilização de padrões similares.

No método proposto a razão das intensidades da radiação de excitação espalhada coerente e incoerentemente foi utilizada para selecionar dois elementos representativos da fração leve da matriz ($Z < 13$). Os elementos com $Z > 14$ foram identificados através dos espectros de pulsos e estimados pelo método dos parâmetros fundamentais.

O método foi avaliado pela análise de padrões certificados de origem geológica e biológica (SRM 1632, SRM1571, Soil-5, AGV-1), confeccionados na forma de pastilhas, com espessura variando de 25 a 250 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. As amostras foram excitadas pelas linhas $K \alpha$ e $K \beta$ do Zr, provenientes de um alvo secundário, e a detecção dos raios X emitidos realizada por um detector de Si(Li).

Os autores concluíram que o método BFP permitiu a análise quantitativa dos elementos de Si a Rb em amostras cuja composição e massa eram desconhecidas, sendo mais apropriado para amostras infinitamente finas ou de espessura intermediária. O erro obtido para as concentrações foi cerca de 10% quando comparados aos valores certificados.

GEORGE e SCHIEKEL (1983) encontraram algumas restrições na aplicação da radiação espalhada para correção dos efeitos de absorção. Dentre estas, citaram a condição de que os coeficientes de absorção de massa para as radiações espalhadas e fluorescentes serem obrigatoriamente similares, pois se utiliza no método

a razão das intensidades dos raios X fluorescentes e espalhados incoerentemente.

MARKOWICZ (1984) estudou a influência da energia de excitação no método que aplica a radiação espalhada incoerentemente, visando selecionar a energia ótima da radiação. O autor concluiu que se a energia da radiação de excitação é tão próxima quanto possível da radiação característica do elemento analítico, uma melhor compensação dos efeitos de absorção são obtidas. Concluiu também que o valor ótimo da energia da radiação de excitação é altamente dependente da composição da matriz.

Utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, HE e van ESPEN desenvolveram um procedimento quantitativo, baseado nos parâmetros fundamentais para a estimativa dos elementos analíticos que compõem o espectro de pulsos, e na radiação espalhada coerente e incoerentemente para estimar a composição e massa de matrizes de baixo número atômico. Para a calibração do sistema foram utilizadas amostras infinitamente finas de um único elemento ou compostos simples.

Para testar a validade do procedimento proposto, os autores utilizaram amostras certificadas, Soil - 5/AIEA e SL-3/AIEA, confeccionadas com espessura intermediária. Os valores das concentrações dos elementos analisados apresentaram erros que variaram de 1 a 34%, quando comparados aos valores certificados.

O equipamento utilizado consistiu de um sistema que continha, um tubo de raios X de Rh e alvo secundário de Mo, e também alvos de diferentes composições que foram colocados entre o tubo de raios X e a amostra, visando otimizar as condições de excitação.

ARAÚJO *et al.* (1990), desenvolveram um método semi-empírico para a determinação da massa por unidade de área de amostras de composição

desconhecidas. O método também pode ser utilizado para estimar a concentração de elementos traços e de baixa concentração em matrizes que contenham uma substancial quantidade de elementos leves.

O procedimento utiliza a radiação de excitação espalhada coerente e incoerentemente, a fim de estabelecer via gráficos de calibração (determinação dos fatores de espalhamento experimentais), uma relação entre a intensidade da radiação espalhada por unidade de massa e o número atômico da amostra.

A determinação dos fatores de espalhamento foi realizada através da excitação de materiais prensados como C, S, Zn, In e W; compostos de H_3BO_3 , NaH, NaCl e KCl e metais puros como, Al, Sn, Sb e Pb. A calibração da sensibilidade elementar baseou-se em padrões infinitamente finos, comercialmente disponíveis.

A massa por unidade de área determinada pelo procedimento proposto, via radiação espalhada, não apresentou diferença significativa quando comparada aos valores obtidos por pesagem. Na determinação das concentrações dos elementos de número atômico maior do que 18, os valores obtidos apresentaram-se, na maioria, em concordância com os valores certificados, apesar de que para alguns elementos como o Sr, Ti e K (IAEA / SL-3), Ni (CRPG / Br), Rb (CSJ / JS -1), V (IAEA / Soil -5), Rb e Sr (CRPG / Ga), o erro variou de 15 a 36%.

Para a caracterização multielementar de zeolita e serpentita niquelífera, RODRIGUES e FUENTES (1993), aplicaram algumas metodologias que utilizam a fluorescência de raios X, e compararam os resultados obtidos com métodos químicos.

Nas amostras de zeolitas determinaram a concentração dos elementos Si, S, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni e Zn, e na amostra de serpentita niquelífera os elementos Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Ce e Nd.

Para calcular as concentrações dos elementos de interesse, foram utilizadas como padrões similares, as amostras certificadas de laterita cubana (I1) e uma amostra de solo (Soil-7), respectivamente, e os seguintes métodos analíticos: comparação direta com o padrão; correção com a linha de espalhamento inelástica (Compton-incoerente); parâmetros fundamentais, e parâmetros fundamentais mais radiação espalhada incoerentemente.

Para a aplicação dos três primeiros métodos citados, foram preparadas amostras em forma de pastilhas de 2 cm de diâmetro e densidade superficial de 637 mg cm⁻². Para a aplicação do último método as amostras foram diluídas em ácido bórico e preparadas na forma de pastilhas, com densidade superficial de cerca de 8 mg.cm⁻².

Os autores concluíram que, com os métodos empregados, a determinação dos elementos Si, S, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, e Zn, foi realizada de forma rápida e confiável para a amostra de serpentita niquelífera, e que para as amostras de zeolita foi possível determinar a concentração de 17 elementos. Concluíram ainda, que a técnica de fluorescência de raios X foi eficiente para a certificação de amostras de referência.

Para o desenvolvimento do trabalho, os autores utilizaram um sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia, constituído de um detector de Si(Li) e fontes radioativas anelares de Fe-55, Cd-109 e Am-241.

Dentre os procedimentos para a análise quantitativa disponíveis em literatura, e que utiliza a radiação espalhada para a correção da absorção da radiação pela matriz, verifica-se diferenças nos mecanismos de aquisição de dados como, na estimativa das áreas líquidas dos picos espalhados e na determinação dos fatores de espalhamento coerente e incoerente.

No trabalho apresentado por van ESPEN (1979), as áreas líquidas dos picos espalhados foram obtidas como a soma de alguns canais em torno do pico de máxima energia das radiações espalhadas de forma coerente e incoerente, sem levar em consideração o "background".

ARAÚJO *et al.* (1990) obteve estas áreas líquidas de maneira semelhante a van ESPEN (1979), entretanto levaram em consideração a contribuição do "background", o qual é descontado das áreas estimadas para os picos das radiações espalhadas.

HE *et al.* (1991) desenvolveu um procedimento para a obtenção das áreas líquidas dos picos de radiação espalhada, baseando-se no método das "gaussianas fechadas" para o qual toda a área do pico é considerada e o "background" subtraído no espectro de pulsos da amostra.

Como citado acima, outra diferença significativa a considerar refere-se ao procedimento para a obtenção dos fatores de espalhamento coerente (S_c) e incoerente (S_i).

De acordo com van ESPEN *et al.* (1979) e ARAÚJO *et al.* (1990), os fatores de espalhamento foram determinados em função das seções de choque totais, enquanto HE (1990) utilizou as seções de choque diferenciais para um ângulo específico de espalhamento.

MARCÓ e ALVAREZ (1992) discutiram um procedimento para a determinação do ângulo de incidência em fluorescência de raios X, com excitação radioisotópica, utilizando o pico de radiação espalhada incoerentemente. A importância da determinação da geometria empregada está associada ao cálculo do coeficiente de absorção de massa total, das seções de choque de espalhamento, dentre outros parâmetros indispensáveis para realização da análise quantitativa.

O método baseia-se na medida da energia do pico de espalhamento incoerente que é obtida diretamente do espectro de pulsos da amostra excitada, e no equacionamento teórico que descreve o espalhamento Compton. Para a aplicação desta metodologia foi necessário considerar que o ângulo de emergência da radiação estivesse em torno de 90° .

Para testar o método foram utilizadas 9 amostras, para as quais foram determinadas experimentalmente as energias dos picos de espalhamento incoerente. Verificou-se que a energia do pico independe do número atômico da matriz, apresentando desvio menor do que 0,25%.

Desta maneira, concluíram os autores que o método para a determinação do ângulo de incidência demonstrou-se satisfatório no campo da espectrometria de raios X, por dispersão de energia e excitação radioisotópica, apresentando as vantagens de rapidez (não necessitam de medidas adicionais ou complexos cálculos de computação) e facilidade de inclusão em programas para análise quantitativa.

O sistema experimental empregado constituiu-se de um detector de Si(Li), um MCA e uma fonte radioativa de Cd-109 de geometria anelar.

Pode-se citar ainda um outro procedimento para a determinação do fator de correção da absorção da radiação, denominado método da transmissão, baseado na medida da intensidade dos raios X de um alvo colocado em posição adjacente à amostra. Desta forma a atenuação pela amostra para os raios X produzidos pelos elementos presentes no alvo pode ser determinada pela razão entre as intensidades dos raios X dos elementos do alvo, medido com e sem a amostra.

Este método se aplica a amostras em que os elementos estejam homoganeamente distribuídos e que não absorvam excessivamente a radiação fluorescente.

GIAUQUE *et al.* (1973) utilizando excitação monoenergética analisaram amostras de origem biológicas (NBS SRM 1571 *orchard leaves*) preparadas em forma de pastilhas, com densidade superficial de cerca de $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Os resultados obtidos apresentaram concordância com os valores certificados. Utilizando a mesma metodologia analisaram amostras de cerâmica com densidade superficial de cerca de $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, e os resultados foram comparados com os obtidos por ativação neutrônica.

HALLAK e SALEH (1983) apresentaram também um trabalho no qual os fatores de correção da absorção são determinados pelo método da transmissão.

Os autores apresentaram um método que permite calcular os fatores de correção da absorção na faixa de 1,0 a 5,0 keV utilizando uma fonte de excitação de Fe-55. Através de um procedimento interativo e dos fatores de absorção medidos experimentalmente, a partir da fonte de Cd-109 e para as energias de 6,0 a 20,0 keV, pode-se obter os coeficientes de absorção para energias mais baixas.

O procedimento proposto foi avaliado analisando-se amostras de material referência de solo (Soil-5/AIEA), preparadas na forma de pastilhas com densidade superficial de cerca de $100 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, previamente diluídas com celulose na proporção 1:10. Os resultados obtidos mostraram boa concordância com os valores certificados para os elementos desde o Al até o Ti.

Afim de estabelecer a espessura "ótima" para diversos elementos em amostras de origem biológica, KUMAR *et al.* (1989) determinaram experimentalmente o fator de correção da absorção em matrizes de celulose, utilizando na excitação uma fonte radioativa anelar de Cd -109, e os resultados obtidos pelo método da transmissão foram comparados com estimativas teóricas.

Os autores concluíram com base nos resultados experimentais, que

o método da transmissão pode ser empregado para todos os elementos de número atômico igual ou superior a 25, e em amostras de origem biológicas de espessura igual ou inferior a 70 mg.cm^{-2} .

Para analisar amostras ambientais, biológicas e geológicas, WEGRZYNEK et al. (1993) utilizaram a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia e o método da emissão-transmissão para a determinação silmultânea da concentração de vários elementos em amostras de espessura intermediária.

De acordo com os autores, o método forneceu bons resultados quando somente foi necessário realizar a correção da absorção da radiação pela matriz. Este é usualmente o caso de materiais de matrizes leves que apresentam elementos interferentes (elementos de número atômico maior do que os elementos de interesse a serem analisados) em baixa concentração. Desta maneira torna-se desnecessário realizar a correção dos efeitos de intensificação.

No trabalho desenvolvido, os autores apresentaram uma equação geral para a correção de ambos os efeitos de absorção e de intensificação, baseada nos métodos dos parâmetros fundamentais e da emissão-transmissão.

4.5 - A BACIA AMAZÔNICA - ASPECTOS GERAIS

A Amazonia (bacia Amazônica e bacia do rio Tocantins) cobre uma área aproximadamente de 7 milhões de km^2 , compreendendo cinco zonas morfoestruturais: ao norte encontram-se os escudos Pré-Cambrianos das Guianas, ao sul o escudo Brasileiro, à leste encontram-se as cordilheiras dos Andes e a região Subandina e a depressão Amazônica, e a oeste o oceano Atlântico (MARTINELLI,

1989). Geologicamente a bacia Amazônica pode ser definida como uma bacia sedimentar intercratônica formada entre os escudos Brasileiro e das Guianas (PUTZER, 1984).

O rio Amazonas é formado pelos rios Ucayali e Marañon em terras peruanas. Em território brasileiro recebe a denominação de Solimões até a confluência com o rio Negro, próximo a Manaus, e desse ponto em diante recebe o nome de rio Amazonas. Tem como principais tributários, na margem direita os rios Jutai, Purus, Madeira, Tapajós e Xingu, enquanto na margem esquerda encontram-se os rios Içá, Japurá, Negro e Trombetas. Percorre no sentido oeste-leste aproximadamente 6771 km, paralelamente à linha do equador, desaguando no oceano Atlântico (STALLARD, 1983).

As características físicas e químicas dos rios da Amazonia dependem da posição de suas nascentes nas cinco regiões morfoestruturais (GIBBS, 1964; STALLARD & EDMOND, 1983). A primeira classificação das águas superficiais da Amazonia foi feita por SIOLI (1950), citado por SIOLI (1975a, 1975b). Esta classificação baseou-se nas características ópticas, associada às características químicas dos rios e sua área de ocorrência.

Rios de "águas-brancas" são rios de águas turvas, com coloração em vários matizes de ocre, ricos em material particulado em suspensão, com quantidade relativamente alta de eletrólitos, pH variando de 6,2 a 7,2, tendo sua origem predominantemente nas montanhas andinas, podendo-se citar como exemplo os rios Solimões/Amazonas, e a maioria dos seus tributários.

Rios de "águas-claras" são rios de águas transparentes em vários matizes de verde, com pouca quantidade de material em suspensão, composição química e pH variáveis em função do substrato geológico, e são exemplos os rios Tapajós e Xingu.

Rios de "águas-pretas" são rios de cor marron-oliva até marron-café, devido a substâncias húmicas dissolvidas. São bastante ácidos (pH de 3,8 a 4,9) e

empobrecidos em eletrólitos. Dos principais tributários pode-se citar os rio Negro e Jutai.

Considerando a taxa de sedimento de exportação de cada sub-bacia, verifica-se que as maiores taxas são encontradas em rios de origem andina, como o Amazonas e o Madeira, e as menores em rios que tem origem na depressão Amazônica, como os rios Negro e Jutai. Intermediariamente, encontram-se os tributários que nascem nos Andes ou na região subandina, mas que drenam áreas consideráveis da depressão Amazônica (MARTINELILI, 1989).

4.6 - A VÁRZEA DA AMAZONIA - CARACTERÍSTICAS GERAIS

A várzea do rio Solimões/Amazonas pode ser vista como uma enorme área inundada, produto da deposição de sedimentos. Devido à origem andina (geologicamente recente), o sedimento depositado nas várzeas é relativamente rico em elementos químicos, refletindo as características químicas dos sedimentos transportados pelos rios, e o solo é bastante fértil (IRION, 1976, 1978, 1982, 1984a;).

Nas partes mais próximas às margens, a várzea tem uma inclinação maior, e é constituída principalmente de sedimentos mais grosseiros prontamente depositados. A medida que as águas de inundação avançam em direção à terra-firme, a água torna-se mais decantada e o material sedimentado será predominantemente mais fino (SIOLI, 1975a, 1975b, 1984).

4.7 - PRINCIPAIS TIPOS DE VEGETAÇÃO DA BACIA AMAZÔNICA

Segundo KUHLMANN (1979), na bacia Amazônica predomina a Floresta Latifoliada Perene-Hiléia de Humboldt, também conhecida como mata de Terra-firme, mas apesar deste predomínio outros tipos de vegetação ocorrem nesta área.

PIRES e PRANCE (1986), dividiram os tipos de florestas de acordo com sua posição no relevo e a condição de inundação do solo. Assim, por um lado se tem as Florestas de Terra-firme e por outro as Florestas Inundadas. A primeira também denominada Floresta Perinfolia Higrófila Hileiana Amazônica, que cobre cerca de 80% da área da bacia, e a segunda conhecida por Floresta Perinfolia Paludosa Ribeirinha Periodicamente Inundada, que perfaz 10 % da área. O restante está dividido entre Cerrado, Campos, Vegetações Litorâneas e outros.

As floresta Inundadas ou de Inundação são divididas em Floresta de Várzea e Igapós, podendo ainda o primeiro tipo ser subdividida em: várzea de solo argiloso sem presença de canarana, que ocorre na região do alto Amazona; e várzea de solo argiloso com presença de canarana, a qual predomina no rio Negro até na desembocadura do rio Xingu. A ocorrência da canarana se dá conjuntamente com a floresta típica da região, segundo PIREs e PRANCE (1986).

4.8 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, MINERALÓGICAS E VARIABILIDADE ESPACIAL DO SEDIMENTO DEPOSITADO NAS VÁRZEAS DE INUNDAÇÃO

De acordo com STALLARD e EDMOND (1983) nos Andes predomina o regime de erosão denominado "Limitado pelo Intemperismo". Neste regime os produtos gerados pelo intemperismo são rapidamente retirados do perfil, e conseqüentemente o material erodido não difere do material que lhe deu origem.

Segundo GIBBS (1964) e IRION (1978), as características mineralógicas do sedimento gerado nos Andes, não apresentaram modificações durante o transporte e sucessivos ciclos de erosão-deposição,

MARTINELLI *et al.* (1993) e MARTINELLI (1989), determinaram a concentração de macro elementos (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe) em sedimentos coletados nas várzeas ao longo do canal principal do rio Amazonas/Solimões. A concentração média destes elementos deu-se na seguinte ordem decrescente: Si > Al > Fe > Na > Ca > K > Mg > Ti. Os autores também verificaram que a concentração dos elementos Al, Na e Mg decresceram ao longo do rio, enquanto que a do Fe, K e Ti permaneceram constantes, e a do Si aumentou.

5 - MATERIAIS

5.1 - INSTRUMENTAÇÃO NUCLEAR

5.1.1 - SISTEMA DE DETECÇÃO

Para a detecção dos raios X foi utilizado um detector semicondutor de Si(Li), fabricado pela EG & G, USA, mod. SLP-06165-P, com as seguintes características: 5,1 mm de espessura sensível, 6,0 mm de diâmetro ativo, janela de berílio de 25,4 μm , distância janela de Be-detector de 7,0 mm, camada de ouro de 0,02 μm , camada morta de Si de 0,1 μm . O detector foi polarizado com -2kV (módulo ORTEC, mod. 459), e pulsos produzidos foram amplificados (amplificador-ORTEC, mod. 572), e enviados a uma placa analisadora de multicanal (ORTEC, mod. Spectrum ACE - 4 k), inserida num microcomputador da linha IBM-PC. A resolução fornecida pelo fabricante para este detector foi de 165 eV para os raios X característicos do manganês (Mn-K_{α} de 5,898 keV), emitidos por uma fonte radioativa de Fe-55.

5.1.2 - FONTES RADIOATIVAS

A excitação das amostras foi realizada com as fontes radioativas de Fe-55 e Cd-109. A fonte de Fe-55, fabricada pela E.I. du Pont de Nemours & Co - Billerica - Masschussets - USA, modelo NER - 461, tem formato anelar e as seguintes características: diâmetro interno de 12,6 mm, diâmetro externo de 50,5 mm, envólucro em aço inoxidável e atividade de 1,70 GBq em 05/10/92.

A fonte de Cd-109 também tem formato anelar, fabricada pela

Amersham International plc Amersham Laboratories - Amersham - Buckinghamshire - Inglaterra, modelo CUC - 8735, tem diâmetro interno de 22,5 mm, diâmetro externo de 38,0 mm e envólucro de aço inoxidável. Sua atividade em 23/03/91 0,74 GBq.

Estes radionuclídeos decaem por captura eletrônica. O Fe-55 para Mn-55 emitindo raios X K_{α} de 5,895 keV e raios X K_{β} de 6,491 keV com intensidades relativas de 88,19% e 11,81%, respectivamente. Sua meia-vida é de 2,7 anos. O Cd-109 decai para Ag-109 emitindo raios X K_{α} de energia igual a 22,103 keV e raios X K_{β} de 25,008 keV, com intensidades relativas de 82,77% e 17,23%, respectivamente, e sua meia vida é de 1,27 anos. A configuração destas fontes pode ser vista em SIMABUCO (1993) e PARREIRA (1992).

5.1.3 - SISTEMA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR

A geometria do sistema (fonte-amostra-detector) define as condições de excitação e detecção, pois influencia diretamente o fluxo dos raios X incidentes, bem como a taxa de contagem dos raios X característicos (emergentes). Desta maneira, a geometria afeta a sensibilidade do sistema, bem como influencia nos limites de detecção.

Quando se varia a distância entre a fonte radioativa e a amostra, varia-se também o ângulo sólido. A fim de otimizar as condições de excitação-deteção foi construído um suporte para acondicionamento da amostra e da fonte radioativa. Para a construção do suporte foi utilizado acrílico transparente, e a descrição de seu funcionamento é dada a seguir.

Na base do suporte é colocada a fonte radioativa. Imediatamente acima situa-se um espaçador (também confeccionado em acrílico), cuja espessura pode

ser variada possibilitando que a distância entre a fonte radioativa e a amostra seja variada também. Ainda na base existe uma saída para que se possa trabalhar com a fonte radioativa de Fe-55 sob vácuo. A tampa do suporte tem função de blindar a radiação emitida pela fonte radioativa além de permitir o vácuo.

Apoiado na base do suporte, um colimador cônico de alumínio foi colocado no interior da fonte radioativa de Cd-109, visando tornar o feixe de radiação incidente mais estreito. As dimensões deste colimador são: diâmetro externo de 22,45 mm, 10 mm de altura e diâmetros interno superior e inferior iguais a 13,0 e 9,5 mm, respectivamente. Todo o conjunto é colocado sobre a parte superior do criostato (sobre a janela de berílio) permitindo a excitação da amostra e a detecção de raios X. O esquema fonte-amostra-detector utilizado, pode ser visto em SIMABUCO (1993).

5.2. - PREPARO DAS AMOSTRAS

5.2.1 - AMOSTRAS - PADRÃO

A calibração do sistema (determinação da sensibilidade elementar S_i e fator de geometria para a fluorescência G) foi efetuada a partir de padrões preparados pela diluição de elementos puros ou compostos simples, em ácido bórico na proporção 1:4. Após a diluição a mistura foi homogeneizada em moinho de esteira e levados para compactação.

Para a compactação de pastilhas foi confeccionado um peletizador em aço inoxidável especial que recebeu o tratamento de cementação de 0,6 a 0,8 mm, e a seguir foi temperado, revenido e retificado, de modo a permitir que o material fosse prensado em forma de pastilhas de 2,5 cm de diâmetro.

Após a acomodação do material no peletizador, utilizou-se uma prensa manual para a confecção das pastilhas. Para tanto aplicou-se uma pressão de 10 toneladas (203 MPa) por aproximadamente 5 minutos. As pastilhas obtidas neste sistema apresentaram uma densidade superficial de aproximadamente 100 mg.cm^{-2} .

5.2.2 - AMOSTRAS CERTIFICADAS

Para verificar a validade do método proposto, foram utilizadas as amostras certificadas Soil-5/IAEA, SARM-4/SABS, SARM-3/SABS, SARM-2/SABS, SARM-6/SABS e SL-1/AIEA, utilizadas como recebidas em laboratório, sem passar por tratamento de moagem, sendo somente homogeneizadas em moinho de esteira, depois de previamente diluídas em ácido bórico. Do material diluído e homogeneizado foram preparadas 3 repetições de cada padrão com descrito no item 5.2.1..

5.2.3 - AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO DESCONHECIDAS - AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Para o estudo do perfil da composição elementar foram coletadas às margens do rio Amazonas/Solimões, nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso amostras de sedimento de várzea periodicamente inundadas.

As estações amostradas estão sob a influência de diferentes vegetações de cobertura e em alguns casos deve-se salientar a proximidade de alguns tributários. Na estação de Vargem Grande a vegetação é de floresta, e suas várzeas situam-se à margem do canal principal (Solimões/Amazonas), o qual carrega águas de origem andina com alta concentração de sedimentos e nutrientes (VICTÓRIA, 1989).

A estação de Itapeua, sob vegetação de canarana (gramínea), recebe a contribuição dos tributários, Içá, Japurá e Jutaí, enquanto que na estação de Barroso, a vegetação de cobertura é mista (floresta + canarana), e o principal tributário é o rio Purus.

Os rio Içá e Japurá tem origem andina, e os rios Jutaí, Japurá e Purus drenam os sedimentos da depressão subandina e do planalto central, com níveis intermediários de sedimentos e nutrientes (VICTÓRIA, 1989). A figura 17 mostra um mapa de localização dos pontos de amostragem, e a tabela 4 a identificação dos locais.

Tabela 4 - Identificação dos locais de coleta de amostras. A coluna 2 indica a sigla das estações de amostragem; coluna 5, a margem do rio em que foram coletadas as amostras, a coluna 6, o tipo de cobertura vegetal, e a coluna 7 a distância em relação a estação de Vargem Grande.

Estação	Sigla	Latitude	Longitude	Margem	Cobertura	distância (km)
Vargem Grande	VGR	2°16,7'	67°55,7'	esquerda	floresta	0
Itapeua	ITA	4°01,1'	62°17,6'	esquerda	gramínea	680
Barroso	FBA	60°19,3'	60°32,4'	direita	mista	1014

As amostras foram coletadas em uma extensão de 100 metros, amostradas de 10 em 10 metros, em uma profundidade de aproximadamente 10 cm, a partir da margem do rio. As amostras foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm, moídas e passadas em peneira de 270 mesh. Em seguida, foram preparadas 3 repetições destas amostras como descrito no item 5.2.1.

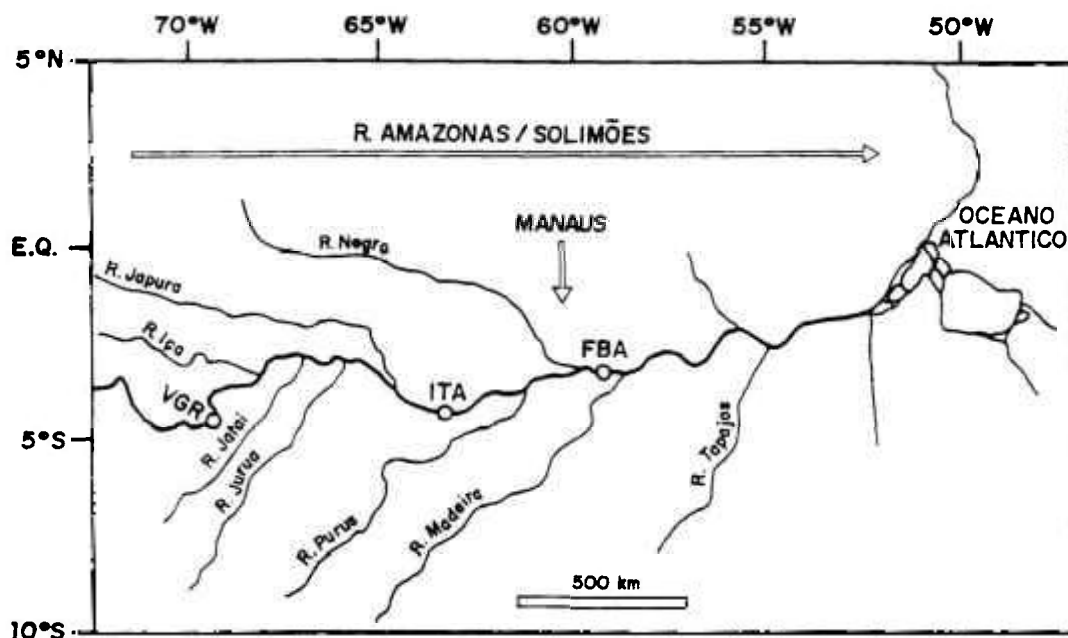


Figura 17 - Mapa da região Amazônica indicando as estações de amostragem: Vargem Grande (VGR), Itapeua (ITA) e Barroso (FBA).

5.2.4 - TEMPO DE EXCITAÇÃO - DETECÇÃO

O tempo de excitação - detecção das amostras padrão variou entre 300 a 600 segundos e entre 300 a 1000 segundos, quando as amostras foram irradiadas pelas fontes de Fe-55 e Cd-109, respectivamente. Para as amostras certificadas e de sedimento o tempo foi 1 hora e 4 horas quando se utilizou as fontes de Fe-55 e Cd-109, respectivamente.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Para a realização da calibração do sistema, determinou-se primeiramente a sensibilidade elementar experimental S_i^{exp} (equação 32) para as fontes radioativas de Fe-55 e Cd-109, a partir de amostras padrão, preparadas como descrito no item 5.2.1.

Com os valores das sensibilidades elementares experimentais (tabela 5), constantes dos parâmetros fundamentais K_i (equação 8, tabela 6) e os valores da eficiência do detector $\epsilon(E_i)$ (equação 10, tabela 6), para ambas as fontes, foi calculado o fator de geometria médio G (equação 33). A constante dos parâmetros fundamentais foi calculada com base nos dados apresentados na tabela 2, e a eficiência do detector foi determinada utilizando os valores dos coeficientes de absorção apresentados na tabela 3, a partir dos valores das espessuras das camadas de Si, Au e Be fornecidas pelo fabricante (item 5.1.1.).

A tabela 5 apresenta os valores obtidos experimentalmente para as sensibilidades elementares e fatores de geometria individuais para os elementos Si, S, K, Ca, Ti e V, excitados com a fonte de Fe-55, resultando em um fator de geometria médio G igual a $5,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tabela 5 - Sensibilidade elementar experimental S_i^{exp} ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e fator de geometria G_i (s^{-1}), para os elementos constituintes das amostras padrão, determinados com excitação com Fe-55.

Elemento	Composto	S_i^{exp} ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	G_i (s^{-1})
Si	SiO_2	$1,48 \times 10^5$	$5,21 \times 10^4$
S	S	$4,00 \times 10^5$	$4,82 \times 10^4$
K	KNO_3	$1,20 \times 10^6$	$4,35 \times 10^4$
Ca	CaO	$2,50 \times 10^6$	$6,27 \times 10^4$
Ti	TiO_2	$4,20 \times 10^6$	$6,33 \times 10^4$
V	NH_4VO_3	$4,20 \times 10^6$	$4,85 \times 10^4$

Como discutido anteriormente, a sensibilidade elementar pode ser calculada para elementos analíticos e não analíticos, através do fator de geometria médio, da eficiência de detecção e da constante dos parâmetros fundamentais (equação 35). Desse modo, a tabela 6 apresenta os valores da sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} , para os elementos Al ao V.

Tabela 6 - Eficiência do detector $\varepsilon (E_i)$, constante dos parâmetros fundamentais K_i e sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} , para a excitação com a fonte de Fe-55.

Elemento	$\varepsilon (E_i)$	$K_i (cm^2 \cdot g^{-1})$	$S_i^{cal} (cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$
Al	0,3977	2,8735	$6,07 \times 10^4$
Si	0,5620	5,0453	$1,51 \times 10^5$
P	0,6924	7,7071	$2,83 \times 10^5$
S	0,7243	11,4661	$4,41 \times 10^5$
Cl	0,7928	16,0842	$6,77 \times 10^5$
K	0,8811	31,3367	$1,47 \times 10^6$
Ca	0,9097	43,7827	$2,11 \times 10^6$
Sc	0,9317	54,7827	$2,71 \times 10^6$
Ti	0,9476	70,0457	$3,60 \times 10^6$
V	0,9595	86,7133	$4,42 \times 10^6$

Outra forma de se obter a sensibilidade elementar para elementos não analíticos, apresentada anteriormente (equação 36), é através de uma correlação polinomial dos valores das sensibilidades elementares experimentais e o número atômico do elemento analítico. A equação de correlação é dada pela equação 66, com coeficiente de correlação igual a 0,974, significativo a 1%.

$$S_i^{\text{exp}} = 9,655 \times 10^2 - 1,519 \times 10^2 Z + 7,620 Z^2 - 1,204 \times 10^{-1} Z^3 \quad (66)$$

A figura 18 ilustra a correlação entre as sensibilidades elementares S_i^{exp} e calculada S_i^{cal} , e o número atômico Z , para a excitação com Fe-55.

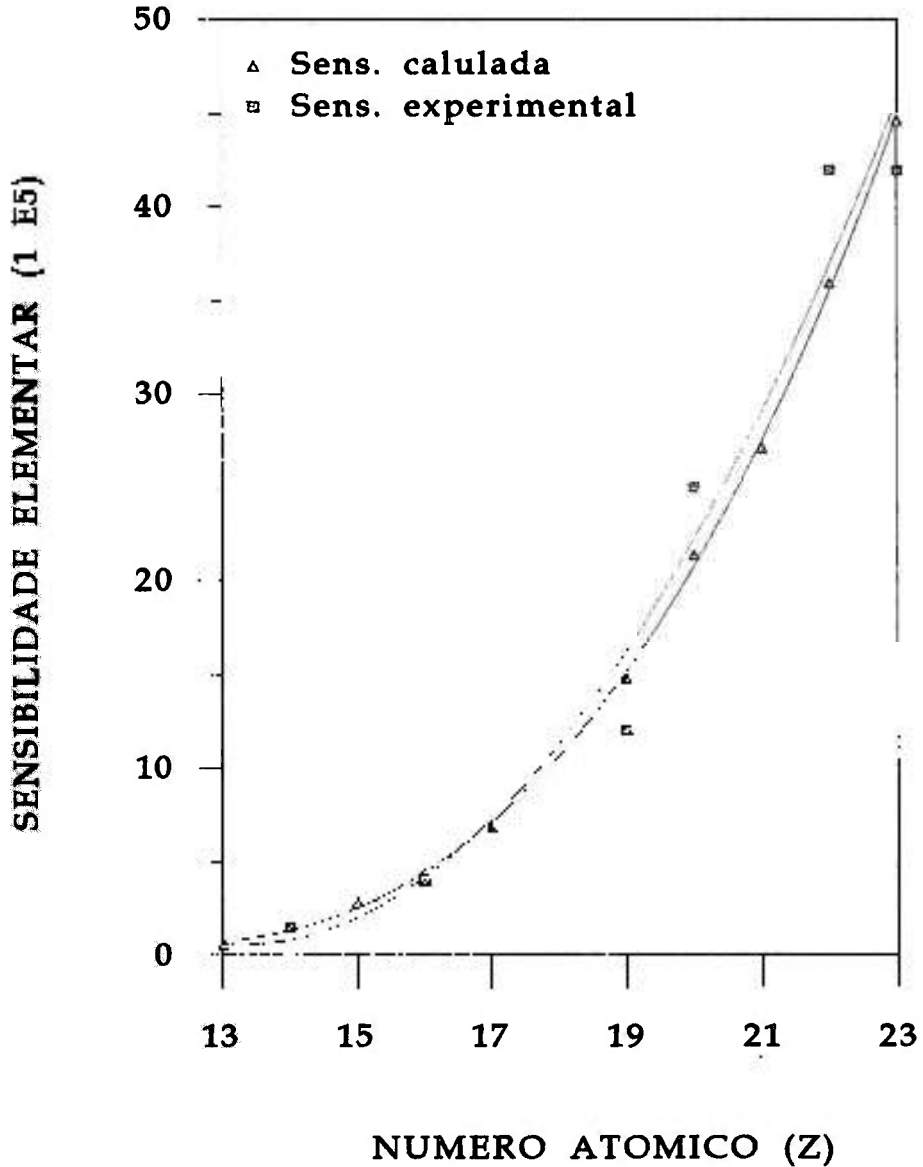


Figura 18 - Correlação entre o número atômico Z e as sensibilidades experimental S_i^{exp} e calculada S_i^{cal} , para excitação com a fonte de Fe-55.

A calibração do sistema também foi realizada para a excitação com a fonte radioativa de Cd-109. Os valores da sensibilidade elementar experimental e os valores dos fatores de geometria individuais (tabela 7), foram obtidos para os elementos K, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Sr e Zr. O fator de geometria médio G , obtido como a média aritmética dos fatores de geometria individuais G_i , foi de $1,06 \times 10^4$ (s^{-1}).

Tabela 7 - Sensibilidade experimental S_i^{exp} ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$) e fator de geometria G_i para os elementos constituintes das amostras padrão, determinadas com a fonte de Cd-109.

Elemento	composto	S_i^{exp} ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)	G_i (s^{-1})
K	KNO_3	$4,42 \times 10^3$	$0,89 \times 10^4$
Ca	CaO	$8,40 \times 10^3$	$1,08 \times 10^4$
Ti	TiO_2	$1,61 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$
V	NH_4VO_3	$2,42 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$
Mn	MnO_2	$3,71 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$
Cu	Cu_2O	$8,56 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$
Zn	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$1,00 \times 10^5$	$1,06 \times 10^4$
Sr	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	$2,50 \times 10^5$	$0,97 \times 10^4$
Zr	$ZrCl_2$	$3,00 \times 10^5$	$1,07 \times 10^4$

A tabela 8 apresenta os valores da eficiência do detector $\epsilon(E_i)$, as constantes dos parâmetros fundamentais K_i e a sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} para os elementos K ao Zr, obtidos para a excitação com a fonte de Cd-109.

Tabela 8 - Eficiência do detector $\epsilon (E_i)$, constante dos parâmetros fundamentais K_i e sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} para a excitação com a fonte de Cd - 109.

Elemento	$\epsilon (E_i)$	$K_i (cm^2 \cdot g^{-1})$	$S_i^{cal} (cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$
K	0,6886	0,7281	$5,31 \times 10^3$
Ca	0,7450	1,0474	$8,27 \times 10^3$
Sc	0,8044	1,3284	$1,13 \times 10^4$
Ti	0,8492	1,7550	$1,58 \times 10^4$
V	0,8832	2,2744	$2,13 \times 10^4$
Cr	0,9089	2,9974	$2,99 \times 10^4$
Mn	0,9285	3,7432	$3,68 \times 10^4$
Fe	0,9434	4,7149	$4,71 \times 10^4$
Co	0,9547	5,7247	$5,79 \times 10^4$
Ni	0,9636	7,1731	$7,33 \times 10^4$
Cu	0,9704	8,1905	$8,42 \times 10^4$
Zn	0,9757	9,6512	$1,00 \times 10^5$
Ga	0,9800	10,8332	$1,13 \times 10^5$
Ge	0,9833	12,3112	$1,28 \times 10^5$
As	0,9860	14,0603	$1,47 \times 10^5$
Se	0,9882	15,3340	$1,61 \times 10^5$
Br	0,9899	17,5654	$1,84 \times 10^5$
Rb	0,9908	21,4358	$2,25 \times 10^5$
Sr	0,9910	23,7378	$2,49 \times 10^5$
Y	0,9917	26,0951	$2,74 \times 10^5$
Zr	0,9927	28,2312	$2,97 \times 10^5$

A correlação entre a sensibilidade elementar calculada S_i^{cal} é dada pela equação 67, com coeficiente de correlação igual a 0,999, significativo a 1%.

$$S_i^{cal} = 193,870 - 22,744 Z + 0,708 Z^2 - 0,001 Z^3 \quad (67)$$

A figura 19 ilustra a correlação entre a sensibilidade elementar S_i^{exp} e calculada S_i^{cal} , e o número atômico Z , para a excitação com Cd-109.

Para a realização da calibração do sistema, determinação da sensibilidade elementar e fator de geometria, bem como para a realização de análise quantitativa, determinou-se os ângulos de incidência e emergência, conforme descrito no item 3.7. Os valores calculados foram, 36° e 90°.

Pelos dados apresentados nas tabelas 6 e 8, verificou-se que a eficiência de detecção para as duas fontes de excitação diferem consideravelmente para um mesmo elemento. Esta diferença deve-se principalmente a absorção dos raios X característicos no caminho entre a amostra e o detector, pois quando se utilizou a fonte de Cd-109 para a excitação da amostra, não foi feito vácuo no sistema, resultando numa menor eficiência de detecção.

Quanto ao comportamento da sensibilidade elementar experimental, verificou-se conforme mostram as tabelas 5 e 7, que para um mesmo elemento a sensibilidade obtida com a fonte de Cd-109 foi menor do que a obtida com a fonte de Fe-55. Este resultado deve-se a eficiência de detecção $\epsilon(E_i)$ e ao valor da constante dos parâmetros fundamentais K_i , que estão correlacionadas aos coeficientes de absorção de massa, que por sua vez são dependentes da energia de excitação.

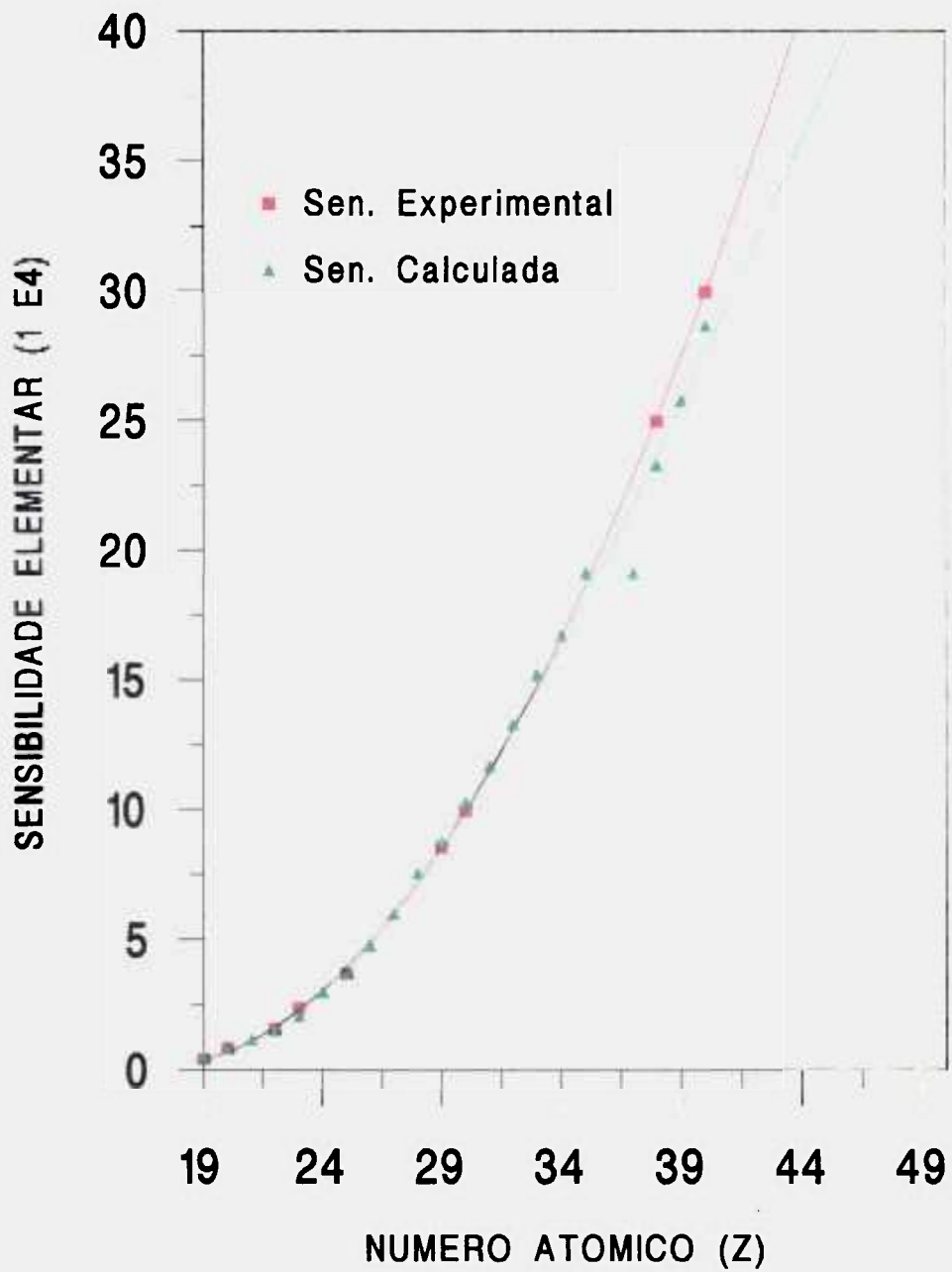


Figura 19 - Relação entre o número atômico Z e as sensibilidades experimental S_1^{exp} e calculada S_1^{cal} , para excitação com a fonte de Cd-109.

6.2 - RELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ESPALHADA E A CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

Para estabelecer a relação entre a intensidade da radiação espalhada e a concentração elementar da matriz, determinou-se inicialmente os valores dos fatores de geometria coerente e incoerente para as fontes de excitação utilizadas. O valor obtido para estes fatores, quando se utilizou a fonte de Cd - 109 foi de $1,33 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e de $6,67 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quando a fonte de Fe-55 foi utilizada.

Em seguida procedeu-se o cálculo da eficiência de detecção para a energia das radiações espalhadas coerente e incoerentemente, oriundas das fontes de Cd-109 e Fe-55 (equação 10). Os valores obtidos para a energia dos raios X - K_{α} da Ag foram 0,996 para a radiação espalhada coerentemente e 0,995 para a radiação espalhada incoerente. Para os raios X - K_{α} do Mn, a eficiência de detecção para ambos espalhamentos foi igual a 1,00.

Os termos A_c e A_i representam os fatores de correção da absorção das radiações espalhadas coerente e incoerentemente, respectivamente, e foram determinados pelas equações 39 e 40, levando em consideração o procedimento interativo descrito no item 3.5.

Contudo, a estimativa dos fatores de correção, dependem não só dos elementos analíticos, como também da fração leve da matriz. Para a estimativa desta fração foi necessário determinar os fatores de espalhamento coerente S_c e incoerente S_i (equações 43 e 44), que dependem das seções de choque diferenciais coerente σ_c e incoerente σ_i (equações 45 e 46).

Para o cálculo das seções de choque diferenciais coerente e incoerente, obtidos para as energias de excitação de ambas as fontes radioativas,

utilizou-se os dados tabelados por HUBBEL *et al* (1975). Para a obtenção destes valores foi necessário a determinação dos termos **F**, **S** e **x** (definidos anteriormente), e as equações 45 a 51.

Os valores apresentados pelos autores para **F**, **S** e **x**, são valores discretos, e portanto os valores intermediários foram obtidos através de regressões logarítmicas entre **x** e **F** e **x** e **S** em função do número atômico **Z**, que variou de 5 a 40, ou seja do **B** ao **Zr**. O coeficiente de correlação nesta faixa permaneceu praticamente constante e igual a 0,999 para ambas as fontes radioativas.

A obtenção dos valores acima depende da energia das radiações espalhadas de forma coerente e incoerente, bem como do ângulo de espalhamento. Para a fonte de Cd-109 estas energias foram cerca de 22,10 keV e 20,69 keV, e para a fonte de Fe-55, 5,89 keV e 5,79 keV, respectivamente, considerando que o ângulo de espalhamento foi de 136°.

As tabelas 9 e 10 apresentam os valores de **F**, **S**, σ_c e σ_p , obtidos na faixa do **B** ao **Zr**, para as energias das fontes radioativas de Cd-109 e Fe-55, respectivamente.

Tabela 9 - Fator de forma atômica (**F**), função de espalhamento incoerente (**S**), seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i), obtidos através de regressões, na faixa do **B** ao **Zr**, para a energia de excitação da fonte de Cd-109.

Elemento	F	S	σ_c (cm ² . g ⁻¹)	σ_i (cm ² . g ⁻¹)
B	0,46	4,88	$6,30 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-2}$
C	0,66	5,78	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-2}$
N	0,88	6,62	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-2}$
O	1,01	7,46	$2,05 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$
F	1,13	8,28	$2,16 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2}$
Ne	1,23	9,08	$2,41 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-2}$
Na	1,32	9,93	$2,44 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$
Mg	1,40	10,75	$2,592 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$
Al	1,49	11,57	$2,65 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$
Si	1,60	12,39	$2,93 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$
P	1,75	13,19	$3,18 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$
S	1,94	13,97	$3,77 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2}$
Cl	2,17	14,73	$4,27 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-2}$
Ar	2,43	15,46	$4,76 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$
K	2,71	16,19	$6,04 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-2}$
Continua - Tabela 9				

Elemento	F	S	σ_c (cm ² .g ⁻¹)	σ_l (cm ² . g ⁻¹)
Ca	3,03	16,89	$3,73 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$
Ti	3,67	18,31	$9,05 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-2}$
V	3,98	19,00	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-2}$
Cr	4,26	19,70	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$
Mn	4,53	20,38	$1,20 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-2}$
Fe	4,77	21,06	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-2}$
Co	4,98	21,74	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$
Ni	5,18	22,40	$1,47 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$
Cu	5,35	23,06	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$
Zn	5,51	23,69	$1,49 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-3}$
Br	6,22	26,68	$1,56 \times 10^{-2}$	$9,50 \times 10^{-3}$
Rb	6,55	27,80	$1,61 \times 10^{-2}$	$9,26 \times 10^{-3}$
Sr	6,73	28,35	$1,66 \times 10^{-2}$	$9,22 \times 10^{-3}$
Zr	7,19	29,44	$1,82 \times 10^{-2}$	$9,19 \times 10^{-3}$

Tabela 10 - Fator de forma atômica (**F**), função de espalhamento incoerente (**S**), seção de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) obtidos através de regressões, na faixa do **B** ao **Zr**, para a energia de excitação da fonte de Fe -55.

Elemento	F	S	σ_c (cm ² . g ⁻¹)	σ_i (cm ² . g ⁻¹)
B	1,641	3,548	$7,72 \times 10^{-3}$	$9,82 \times 10^{-3}$
C	1,880	4,260	$9,12 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$
N	2,281	4,891	$1,15 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$
O	2,845	5,400	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$
F	3,552	5,741	$2,06 \times 10^{-2}$	$9,05 \times 10^{-3}$
Ne	4,371	5,873	$2,93 \times 10^{-2}$	$8,71 \times 10^{-3}$
Na	5,211	6,049	$3,66 \times 10^{-2}$	$7,88 \times 10^{-3}$
Mg	5,944	6,305	$4,51 \times 10^{-2}$	$7,76 \times 10^{-3}$
Al	6,541	6,657	$4,92 \times 10^{-2}$	$7,39 \times 10^{-3}$
Si	6,997	7,107	$5,40 \times 10^{-2}$	$7,57 \times 10^{-3}$
P	7,350	7,637	$5,41 \times 10^{-2}$	$7,38 \times 10^{-3}$
S	7,654	8,209	$5,66 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-3}$
Cl	7,958	8,777	$5,54 \times 10^{-2}$	$7,41 \times 10^{-3}$
Ar	8,303	9,256	$5,35 \times 10^{-2}$	$6,94 \times 10^{-3}$
K	8,761	9,691	$6,09 \times 10^{-2}$	$7,42 \times 10^{-3}$
Continua - Tabela10				

Elemento	F	S	σ_c (cm ² .g ⁻¹)	σ_i (cm ² .g ⁻¹)
Ca	9,313	10,127	$6,71 \times 10^{-2}$	$7,56 \times 10^{-3}$
V	11,091	10,825	$7,49 \times 10^{-2}$	$6,36 \times 10^{-3}$
Cr	11,743	10,811	$8,22 \times 10^{-2}$	$6,22 \times 10^{-3}$
Mn	12,520	10,012	$8,85 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-3}$
Fe	13,304	11,154	$9,83 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-3}$
Ni	14,994	11,343	$11,90 \times 10^{-2}$	$5,77 \times 10^{-3}$
Cu	15,877	11,234	$12,30 \times 10^{-2}$	$5,29 \times 10^{-3}$
Zn	16,781	11,368	$13,40 \times 10^{-2}$	$5,21 \times 10^{-3}$
Rb	21,305	13,692	$16,50 \times 10^{-2}$	$4,77 \times 10^{-3}$
Sr	21,865	14,073	$16,90 \times 10^{-2}$	$4,81 \times 10^{-3}$
Zr	22,923	14,071	$17,90 \times 10^{-2}$	$4,82 \times 10^{-3}$

As figuras 20 e 21 ilustram o comportamento das seções de choque diferenciais coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) em função do número atômico (**Z**), para as fontes de excitação de Cd-109 e Fe-55, respectivamente.

Com os dados das tabelas 9 e 10, e utilizando as equações 43 e 44, pode-se obter os fatores de espalhamento coerente e incoerente da matriz.

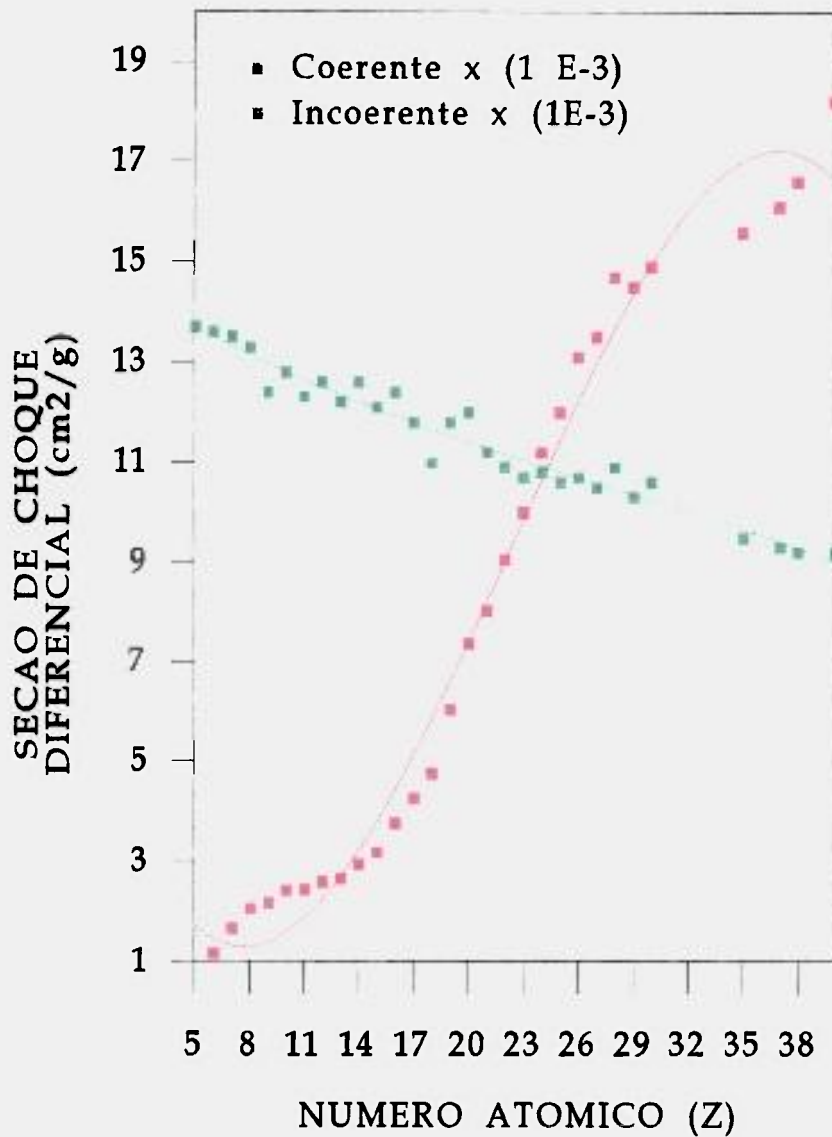


Figura 20 - Relação entre as seções de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) e o número atômico (Z), para a excitação com a fonte de Cd-109.

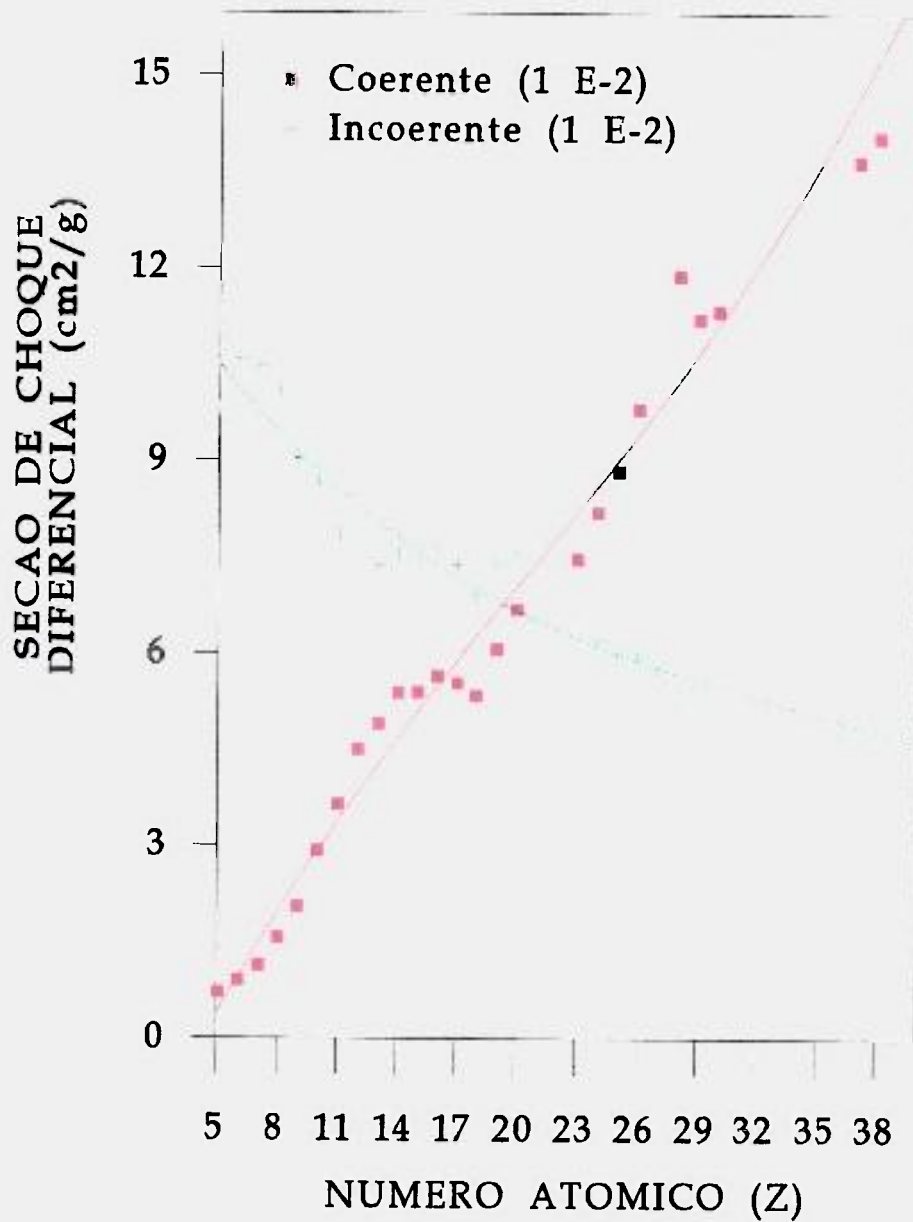


Figura 21 - Relação entre as seções de choque diferencial coerente (σ_c) e incoerente (σ_i) e o número atômico (Z), para excitação com a fonte de Fe-55

6.3 - ANÁLISE QUANTITATIVA: CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO

Após efetuar a calibração do sistema, utilizando os parâmetros fundamentais e a radiação espalhada coerente e incoerente, realizou-se o procedimento interativo apresentado na figura 16 (fluxograma para análise quantitativa). O procedimento interativo foi inicialmente aplicado aos dados obtidos para a fonte de Cd-109 e posteriormente para a fonte de Fe-55. A fim de se ter maior rapidez para a obtenção dos resultados, foi desenvolvido um programa de computador em linguagem C (Apêndice I).

Para verificar a validade do método proposto foram analisadas três repetições de amostras certificadas, Soil-5/IAEA, SL-1/IAEA, Sarm-2/SABS, Sarm-4/SABS, Sarm-3/SABS e Sarm-6/SABS, amostras de solo, sedimento de lago e de origem geológica. Foram testadas a reprodutibilidade e exatidão do método, determinando-se o desvio padrão (s), o coeficiente de variação (CV%) e o erro relativo (E, %). Os valores obtidos, são apresentados nas tabelas 11 a 16.

As condições de excitação e detecção estabelecidas neste trabalho mostraram-se satisfatórias para análise de amostras de origem geológicas, para todos os elementos medidos (Al a Zr) e para dois diferentes modos de excitação da amostra (fontes de Fe-55 e Cd-109).

De uma maneira geral pode-se concluir que o método proposto mostrou boa reprodutibilidade, pois o coeficiente de variação (CV%) apresentou em geral valores inferiores a 10%.

Quanto a exatidão do método verificou-se através dos dados apresentados nas tabelas de 11 a 16, que os elementos que apresentaram erro relativamente alto (E %), foram V e Mn. O erro nos valores das concentrações destes

elementos pode ser atribuído a deconvolução do espectro de pulsos, ou seja, a determinação das áreas líquidas dos picos de raios X característicos. No caso do Mn, deve-se a proximidade do pico do elemento Fe, que apresentou taxa de contagem muito maior do que a do Mn, quanto ao V considerou-se a interferência dos raios X - K_{β} do Ti sobre os raios X - K_{α} do V.

Quanto aos elementos Al e Si, que apresentaram erros relativos variando entre 15 a 30%, deve-se salientar que há um decréscimo exponencial da sensibilidade elementar em função do número atômico, contribuindo desta maneira para os erros obtidos na determinação de suas concentrações elementares. Para os demais elementos apresentados, os valores das concentrações elementares estão em concordância com os valores certificados.

Tabela 11 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Soil-5/AIEA, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	9,38	10,10	9,84	9,77 ± 0,37	3,84	8,19 ± 0,28	-19
Si	23,69	26,14	25,39	25,07 ± 1,26	5,02	33,00 **	-24
K	1,85	1,99	1,94	1,93 ± 0,08	3,01	1,86 ± 0,15	+4
Ca	2,21	2,45	2,34	2,34 ± 0,12	5,15	2,20 **	+6
Sc*	321	364	368	352 ± 26	7,41	----	----
Ti	0,50	0,55	0,54	0,53 ± 0,03	4,99	0,47 **	+12
V*	201	239	243	228 ± 23	10,04	151 **	+50
Mn*	1293	1188	1344	1274 ± 79	6,21	852 ± 37	+49
Fe	4,34	4,45	4,45	4,41 ± 0,06	1,44	4,45 ± 0,19	-0,8
Cu*	84	97	87	89 ± 5	5,46	77,1 ± 4,7	+16
Zn*	357	367	352	359 ± 7	2,14	368 ± 8,2	-2,5
Rb*	129	137	131	132 ± 4	3,37	138 ± 7,4	-4
Sr*	327	353	346	342 ± 13	3,85	330 **	+36
Zr*	208	229	223	220 ± 11	5,15	221 **	-0,4

* concentração expressa em ppm

** valores de referência

Tabela 12 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada SL-1/AIEA, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	7,25	7,56	7,40 ± 0,21	2,85	8,90 **	-17
Si	11,04	11,21	11,13 ± 0,07	0,63	---	---
K	1,35	1,36	1,36 ± 0,01	0,52	1,50 **	-10
Ca	0,24	0,19	0,22 ± 0,03	12,85	0,25 **	-13
Ti	0,50	0,52	0,51 ± 0,01	1,40	0,52 **	-2
Mn	0,28	0,28	0,28 ±	0,00	0,346 ± 0,016	-17
Fe	6,87	6,70	6,79 ± 0,08	1,22	6,74 ± 0,17	+0,7
Zn*	157	138	148 ± 13,44	9,11	223 ± 10	-34
Rb*	117	98	108 ± 13,44	12,50	113 ± 11	-5
Sr*	70	74	72 ± 2,83	3,93	80 **	-10
Zr*	228	229	228 ± 0,71	0,31	241 **	-5

* concentração expressa em ppm

** valores de referência

Tabela 13 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-2/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	10,51	10,60	10,48	10,53 ± 0,12	1,09	9,18	+14
Si	33,88	32,25	31,95	33,02 ± 1,04	3,17	29,73	+11
K	14,34	13,48	13,62	13,81 ± 0,46	334	12,74	+8
Ca	0,54	0,48	0,52	0,52 ± 0,03	5,95	0,49	+6
Ti*	286	262	293	281 ± 16	5,80	265	+6
V*	13	13	13	13 ± 0,12	0,88	10	+30
Fe	0,96	0,96	0,96	0,96 ± 0,01	0,58	0,98	-2
Rb*	547	523	546	583 ± 13	2,52	530	+1,6
Sr*	59	58	59	59 ± 0,84	1,43	62	-5
Zr*	18	15	23	19 ± 3,90	21	33 **	-43

* concentração expressa em ppm

** valores de referência

Tabela 14 - Valores das concentrações elementares determinadas nas amostra certificada Sarn-3/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	8,11	8,60	8,10	8,27 ± 0,28	3,42	7,21	+15
Si	20,77	20,19	20,74	20,56 ± 0,33	1,58	24,49	-16
K	3,89	4,45	3,87	4,07 ± 0,33	8,24	4,57	-11
Ca	1,99	2,29	1,99	2,09 ± 0,17	8,28	2,30	-9
Ti	0,26	0,30	0,26	0,28 ± 0,02	8,33	0,27	+0,5
Mn	0,46	0,46	0,46	0,46 ± 0,00	0,44	0,60	-23
Fe	6,49	6,61	6,53	6,54 ± 0,06	0,93	6,93	-5,6
Zn*	363	398	383	382 ± 17	4,47	395	-3
Rb*	192	196	185	191 ± 5,44	2,84	190	+0,7
Sr*	0,42	0,44	0,42	0,43 ± 0,01	3,07	0,46	-7
Zr*	1,04	1,10	1,05	1,06 ± 0,03	3,02	1,10	-3

* concentração expressa em ppm

Tabela 15 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-4/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	13,06	10,60	10,26	11,30 ± 1,84	16,00	8,73	+29
Si	23,36	19,86	19,39	20,87 ± 2,17	10,39	24,61	-15
K	0,20	0,18	0,17	0,18 ± 0,02	8,33	0,21	-12
Ca	8,81	7,41	7,26	7,83 ± 0,85	10,92	8,20	-5
Sc*	710	597	580	629 ± 70	11,25	----	----
Ti	0,12	0,11	0,11	0,11 ± 0,01	5,09	0,12	-7
V*	322	254	235	271 ± 45	16,88	220	+23
Mn	0,20	0,18	0,19	0,19 ± 0,01	6,19	0,14	+35
Fe	5,97	5,93	5,98	5,96 ± 0,02	0,44	6,27	-5
Ni*	107	114	113	112 ± 3,55	3,18	120	-7
Cu*	13	11	15	13 ± 2,07	15,77	14	-6
Zn*	54	55	51	53 ± 2,01	3,77	68	-21
Sr*	256	265	258	260 ± 4,73	1,81	260	-0

* concentração expressa em ppm

Tabela 16 - Valores das concentrações elementares determinadas na amostra certificada Sarm-6/SABS, obtidas pela excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	Valor estimado	CV (%)	Valor certificado	E (%)
Al	2,40	2,41	2,41 ± 0,01	0,29	0,16**	+ 29
Si	20,62	20,74	20,68 ± 0,08	0,41	18,20	+13
K*	90	93	92 ± 1,20	0,35	83 **	8
Ca	0,23	0,23	0,23 ± 0,01	3,14	0,20	+15
Ti*	133	133	133 ± 0,42	0,32	120	+10
Mn	0,19	0,16	0,17 ± 0,02	12,85	0,17	0
Fe	12	11	11 ± 0,28	2,46	10,9	-2
Zn*	94	91	92 ± 1,77	1,91	90	+27

* concentração expressa em ppm

** valores de referência

6.4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DEPOSITADOS NAS VÁRZEAS

6.4.1 - INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica está cercada por duas plataformas de formação primitiva e granítica, sendo uma ao norte, o chamado Escudo das Guianas, e outra ao sul, o Escudo do Brasil Central, e a oeste pela Cordilheira dos Andes de formação mais recente.

A várzea do canal principal do rio Solimões/Amazonas, com área estimada em aproximadamente 100 mil km² (MERTES, 1958), é o maior complexo fluvial terrestre numa enorme bacia sedimentar, iniciando-se nos Andes e estendendo-se até o Oceano Atlântico. Todo ano, na época das chuvas e do degelo andino, ocorre o transbordamento dos rios da Bacia Amazônica alagando uma vasta região, denominada de "várzea" (RICHEY, 1986).

Reconhecidamente, a várzea é um sistema dinâmico e complexo, onde ocorrem diversos processos de natureza biogeoquímica, no sedimento depositado na várzea e nas interfaces sedimento/água e sedimento/vegetação. Assim, o conhecimento da natureza e composição do sedimento irá contribuir para o entendimento e caracterização desse sistema. Com esta finalidade, foram amostradas três estações (Vargem Grande, Itapeua e Barroso) distantes 1014 km ao longo do canal principal, como descrito no item 5.2.3.

6.4.2 - CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

A fim de caracterizar a composição dos sedimentos depositados nas várzeas das três estações amostradas, determinou-se a concentração de alguns elementos, os quais foram reunidos em dois grupos: macro elementos (Al, Si, K, Ca, Ti e Fe) e micro (Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr), considerando as suas concentrações.

Os valores médios das concentrações destes elementos, assim como desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (CV%) determinados para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, encontram-se nas tabelas 17 a 19 para os macro elementos e nas tabelas 23 a 25 para os micro elementos. No Apêndice 2 encontram-se os valores das repetições determinados para as três estações amostradas.

Na estação de Vargem Grande, verificou-se que dentre os macro elementos analisados, o que apresentou maior concentração foi o Si, variando entre 20 a 28%. A segunda maior concentração foi de Al (7 a 13%), seguida do Fe (3,60 a 4,25%), K (1,48 a 2,34%), Ca (0,79 a 1,17%) e Ti (0,45 a 0,71%).

Nas outras duas estações amostradas, Itapeua e Barroso, verificou-se para os macro elementos uma distribuição semelhante. Na estação de Itapeua, a maior concentração determinada foi também de Si, variando de 22 a 30%, seguida de Al (9 a 15%), Fe (3,21 a 4,35%), K (1,68 a 2,50%), Ca (0,65 a 0,98%) e Ti (0,51 a 0,65%), e na estação de Barroso, Si (21 a 30%), Al (8 a 11%), Fe (2,31 a 4,14%), K (1,30 a 2,07%), Ca (0,94 a 1,22%) e Ti (0,51 a 0,67%).

Os valores das concentrações destes elementos encontram-se nas tabelas 17, 18 e 19, para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso,

respectivamente, e estão representados na figura 22 podendo-se comparar a concentração destes elementos.

Considerando que o material transportado em suspensão tenha composição similar a do material depositado nas várzeas (MARTINELLI, 1989), comparou-se a concentração média dos macro elementos determinados nos sedimentos depositados nas várzeas das três estações, com a composição média dos materiais transportados em suspensão por 24 maiores rios do mundo (KONTA, 1988). Verificou-se que dentre os macro elementos, o Al e Ti apresentaram concentrações semelhantes, enquanto que os teores de Ca, K e Fe foram inferiores nos sedimentos do rio Solimões/Amazonas. MARTIN e MEYBECK (1979) determinaram a composição química do sedimento em suspensão em amostras coletadas próximo à Manaus, e os resultados foram semelhantes aos determinados neste trabalho (estação de Barroso), enquanto que os teores de Si e Ca, foram inferiores aos obtidos por MARTINELLI (1989).

CONCENTRAÇÃO X ESTAÇÕES

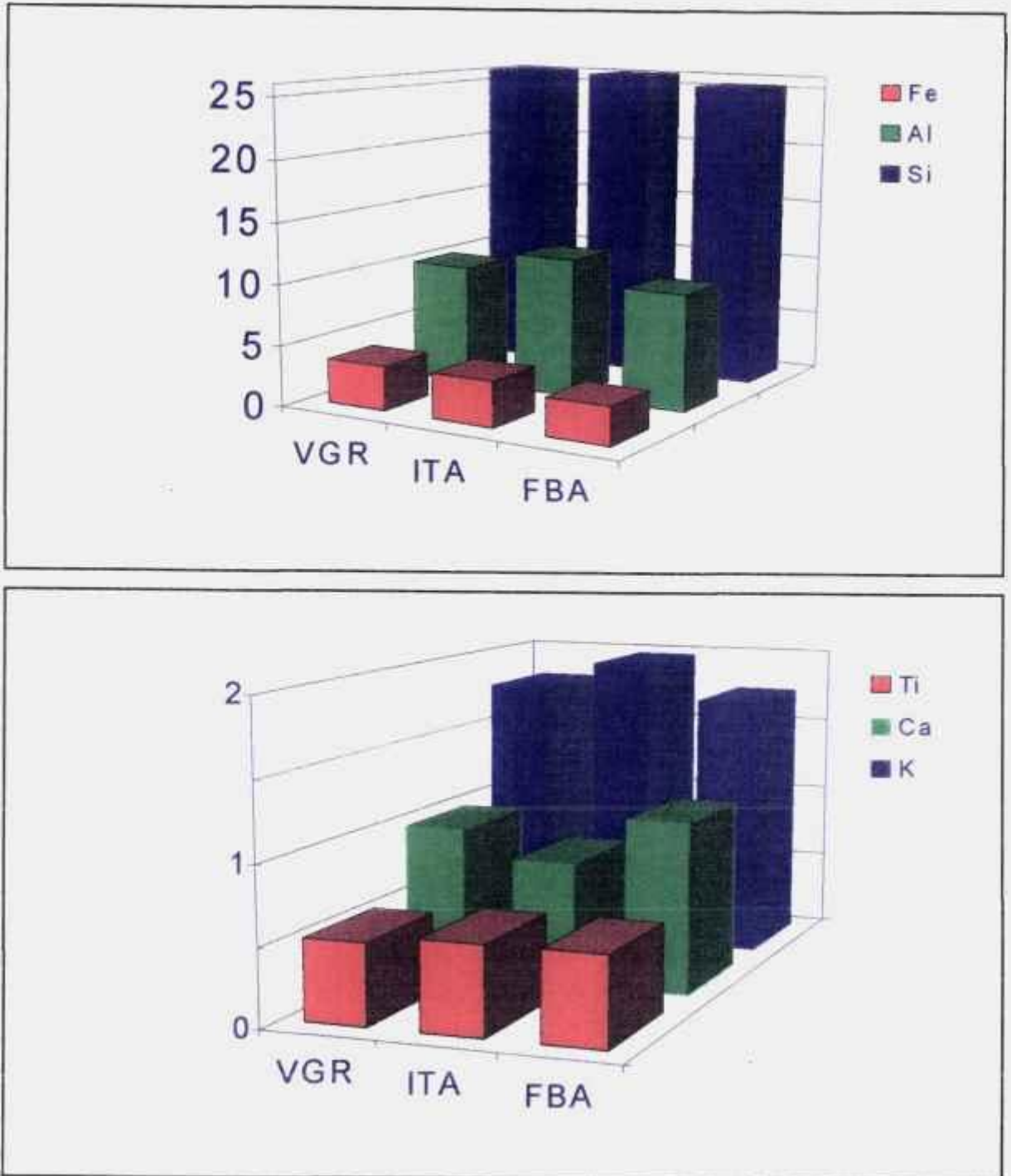


Figura 22 - Concentração dos elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe (em porcentagem) em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem grande, Itapeua e Barroso.

Tabela 17 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

Dist. (m)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
0	7,40 ± 0,22 (2,95)	26,37 ± 0,91 (3,44)	1,48 ± 0,00 (0,00)	0,97 ± 14,00 (6,24)	0,45 ± 0,01 (1,66)	3,60 ± 0,01 (0,39)
10	8,63 ± 0,84 (10,47)	20,16 ± 0,25 (2,87)	1,56 ± 0,01 (0,45)	0,94 ± 0,01 (1,50)	0,46 ± 0,01 (1,55)	3,71 ± 0,05 (1,34)
20	9,85 ± 0,05 (0,51)	24,03 ± 0,42 (1,73)	1,77 ± 0,05 (2,61)	1,06 ± 0,03 (3,08)	0,51 ± 0,01 (1,96)	3,49 ± 0,08 (2,39)
30	8,52 ± 0,51 (5,999)	20,73 ± 1,13 (5,81)	1,54 ± 0,09 (5,62)	0,92 ± 0,06 (6,52)	0,44 ± 0,02 (5,25)	3,38 ± 0,04 (1,04)
40	8,56 ± 0,45 (5,27)	22,07 ± 0,25 (1,13)	1,66 ± 0,06 (3,68)	0,99 ± 0,03 (3,25)	0,46 ± 0,01 (2,51)	3,12 ± 0,04 (1,39)
50	9,97 ± 0,11 (1,06)	24,02 ± 0,81 (1,06)	1,87 ± 0,13 (7,18)	1,08 ± 0,07 (6,55)	0,53 ± 0,04 (7,55)	3,77 ± 0,03 (0,75)
60	9,18 ± 0,85 (9,24)	21,15 ± 2,68 (12,70)	1,73 ± 0,22 (12,67)	0,96 ± 0,12 (12,52)	0,50 ± 0,05 (11,31)	3,61 ± 0,04 (1,18)
70	13,16 ± 1,01 (7,68)	27,65 ± 1,08 (3,91)	2,34 ± 5,64 (5,64)	1,17 ± 0,06 (5,49)	0,71 ± 0,50 (6,45)	4,25 ± 0,37 (8,65)
80	11,58 ± 1,37 (11,85)	26,04 ± 1,02 (3,90)	2,12 ± 0,11 (5,17)	1,00 ± 0,09 (8,96)	0,63 ± 0,03 (4,85)	3,83 ± 0,06 (1,45)
90	10,07 ± 1,03 (10,18)	21,97 ± 2,79 (12,67)	1,77 ± 0,25 (14,14)	0,79 ± 0,12 (14,60)	0,52 ± 0,08 (4,16)	3,52 ± 0,08 (2,38)

m ± s (CV%); valor médio ± desvio padrão (coeficiente de variação)

Tabela 18 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

Dist (m)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
0	10,11 ± 1,38 (13,69)	24,68 ± 3,68 (14,42)	1,80 ± 0,22 (12,19)	0,95 ± 0,13 (13,69)	0,55 ± 0,06 (11,69)	3,70 ± 0,07 (1,89)
10	10,70 ± 1,19 (11,14)	22,88 ± 3,19 (13,94)	1,80 ± 0,22 (11,95)	0,84 ± 0,13 (16,25)	0,53 ± 0,08 (14,66)	3,65 ± 0,02 (0,42)
20	9,31 ± 0,25 (2,66)	22,54 ± 0,36 (1,60)	1,68 ± 0,06 (3,80)	0,77 ± 0,03 (3,67)	0,51 ± 0,02 (4,16)	3,97 ± 0,00 (0,00)
30	12,41 ± 1,50 (12,12)	28,98 ± 1,83 (6,30)	2,11 ± 0,21 (10,14)	0,96 ± 0,11 (11,52)	0,65 ± 0,09 (13,14)	3,93 ± 0,04 (1,05)
40	10,98 ± 0,89 (8,11)	25,38 ± 0,97 (13,83)	1,87 ± 0,08 (4,36)	0,98 ± 0,04 (4,45)	0,58 ± 0,04 (6,97)	4,35 ± 0,04 (1,15)
50	11,20 ± 0,12 (1,09)	24,82 ± 1,23 (4,96)	1,90 ± 0,01 (0,74)	0,73 ± 0,07 (9,69)	0,55 ± 0,03 (5,14)	4,25 ± 0,13 (3,16)
60	11,12 ± 0,08 (0,76)	24,09 ± 0,10 (0,41)	1,88 ± 0,07 (3,72)	0,69 ± 0,01 (1,54)	0,54 ± 0,02 (3,12)	3,21 ± 0,06 (1,98)
70	13,13 ± 0,34 (2,56)	27,86 ± 0,50 (1,80)	2,15 ± 0,07 (3,16)	0,80 ± 0,02 (2,47)	0,63 ± 0,02 (3,46)	3,36 ± 0,07 (2,10)
80	12,18 ± 0,06 (4,94)	26,61 ± 1,38 (5,18)	2,08 ± 0,10 (5,03)	0,71 ± 0,05 (7,52)	0,60 ± 0,04 (5,99)	3,44 ± 0,04 (1,30)
90	14,62 ± 1,56 (10,69)	31,49 ± 2,98 (9,48)	2,50 ± 0,27 (10,80)	0,87 ± 0,09 (9,80)	0,60 ± 0,12 (19,49)	3,24 ± 0,00 (0,00)

Tabela 19 - Concentração média dos macro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

Dist (m)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
0	8,05 ± 0,16 (2,04)	22,10 ± 0,53 (2,39)	1,30 ± 0,03 (2,45)	1,14 ± 0,06 (5,26)	0,51 ± 0,02 (3,46)	2,31 ± 0,07 (3,36)
10	9,00 ± 0,20 (2,22)	23,01 ± 0,99 (4,30)	1,31 ± 0,02 (1,63)	1,15 ± 0,03 (2,60)	0,53 ± 0,02 (2,86)	2,48 ± 0,01 (0,37)
20	9,34 ± 0,26 (2,97)	23,94 ± 1,12 (4,67)	1,69 ± 0,07 (4,35)	1,18 ± 0,04 (3,52)	0,54 ± 0,01 (2,78)	2,69 ± 0,03 (1,10)
30	9,31 ± 0,18 (1,97)	25,92 ± 1,13 (4,36)	1,87 ± 0,07 (3,78)	1,16 ± 1,04 (3,66)	0,57 ± 0,02 (3,46)	2,86 ± 0,00 (0,12)
40	11,34 ± 0,86 (7,60)	29,15 ± 1,58 (5,44)	2,07 ± 0,21 (10,31)	1,22 ± 0,12 (10,71)	0,67 ± 0,02 (3,13)	3,06 ± 0,05 (1,69)
50	8,62 ± 0,50 (5,80)	23,28 ± 0,88 (3,78)	1,51 ± 0,05 (3,31)	0,96 ± 0,02 (2,08)	0,44 ± 0,01 (3,50)	2,70 ± 0,07 (2,59)
60	10,68 ± 0,98 (9,19)	30,25 ± 2,14 (7,07)	1,99 ± 0,14 (6,29)	1,22 ± 0,09 (7,70)	0,59 ± 0,05 (8,67)	3,17 ± 0,04 (1,40)
70	9,12 ± 0,84 (9,22)	21,87 ± 2,50 (11,41)	1,65 ± 0,19 (11,73)	0,94 ± 0,11 (11,81)	0,55 ± 0,07 (12,21)	3,89 ± 0,04 (1,12)
80	10,44 ± 0,36 (3,45)	26,01 ± 1,92 (7,40)	1,89 ± 0,11 (5,92)	1,04 ± 0,09 (8,44)	0,61 ± 0,05 (7,73)	3,61 ± 0,02 (0,48)
90	10,50 ± 0,41 (3,90)	26,91 ± 0,54 (2,03)	1,99 ± 0,08 (4,38)	1,07 ± 0,05 (4,93)	0,67 ± 0,03 (4,94)	4,14 ± 0,11 (2,66)

A concentração dos macro elementos também pode ser expressa na forma de óxidos (em porcentagem). Nas tabelas 20 a 22 encontram-se os valores das porcentagens de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 e Fe_2O_3 , para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, respectivamente.

Tabela 20 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos, em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

Dist. (m)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)
0	14,30	56,51	1,78	1,36	0,72	5,14
10	16,30	43,20	1,88	1,32	0,77	5,30
20	18,60	51,50	2,13	1,48	0,85	4,99
30	16,09	44,42	1,86	1,29	0,73	4,83
40	16,17	47,30	2,00	1,39	0,77	4,46
50	18,83	51,47	2,25	1,51	0,89	5,39
60	17,34	45,32	2,08	1,34	0,84	5,16
70	24,86	59,25	2,82	1,64	1,19	6,07
80	21,87	55,80	2,55	1,39	1,05	5,47
90	19,02	47,08	2,30	1,11	0,87	5,03

Tabela 21 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos, em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

Dist. (m)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
0	19,10	52,89	2,17	1,33	0,92	5,29
10	20,21	49,03	2,17	1,18	0,89	5,21
20	17,86	48,30	2,02	1,08	0,85	5,67
30	23,44	62,10	2,54	1,34	1,09	5,61
40	20,74	54,39	2,25	1,37	0,97	6,21
50	21,02	53,19	2,29	1,02	0,92	6,07
60	21,00	51,62	2,27	0,97	0,90	4,59
70	24,80	59,70	2,59	1,12	1,05	4,80
80	23,01	57,02	2,51	0,99	1,00	4,91
90	27,62	67,49	3,01	1,22	1,00	4,63

Tabela 22 - Concentração média dos macro elementos expressa na forma de óxidos em amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

Dist. (m)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
0	15,21	47,36	1,57	1,60	0,85	3,30
10	17,00	49,31	1,58	1,62	0,89	3,54
20	17,64	51,30	2,04	1,65	0,90	3,84
30	17,59	55,54	2,25	1,62	0,95	4,09
40	21,42	62,46	2,50	1,71	1,12	4,37
50	16,28	49,89	1,82	1,34	0,73	3,86
60	20,17	64,82	2,40	1,71	0,98	4,53
70	17,23	46,86	2,00	1,32	0,92	5,56
80	19,72	55,74	2,28	1,46	1,02	5,16
90	19,83	57,66	2,40	1,50	1,12	5,91

Para os micro elementos, a maior concentração determinada foi de Mn com variação foi de 810 a 1100 ppm, 495 a 1111 ppm e 467 a 1325 ppm, para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, respectivamente. Em seguida, os elementos que apresentaram maiores concentrações foram Zr, Sc, Sr, Cu, Rb e Zn, em todas as estações amostradas, com exceção do V que apresentou concentração similar a do Zr nas estações de Vargem Grande e Itapeua e similar a do Sc na estação de Barroso. Os valores das concentrações dos micro elementos, para as três estações estão apresentados nas tabelas de 23 a 25, e mostrados na figura 23.

Tabela 23 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

Dist (m)	Sc (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
0	227 ± 14 (6,24)	159 ± 13 (8,81)	993 ± 16 (1,65)	133 ± 3 (2,50)	98 ± 6 (6,19)	94 ± 3 (3,01)	215 ± 0,2 (0,10)	282 ± 6 (2,09)
10	207 ± 29 (13,80)	166 ± 4 (2,26)	1090 ± 60 (5,55)	145 ± 14 (9,72)	108 ± 14 (13,41)	100 ± 8 (7,68)	200 ± 0,9 (0,46)	266 ± 5 (1,86)
20	241 ± 18 (7,63)	185 ± 11 (5,91)	1015 ± 49 (4,81)	129 ± 15 (11,40)	107 ± 8 (7,25)	105 ± 3 (2,85)	180 ± 3 (1,38)	221 ± 11 (4,93)
30	258 ± 26 (10,21)	161 ± 11 (7,02)	991 ± 98 (9,94)	135 ± 19 (14,44)	92 ± 14 (15,72)	102 ± 2 (1,97)	210 ± 5 (2,44)	246 ± 12 (5,04)
40	238 ± 17 (7,38)	176 ± 14 (11,75)	83 ± 97 (11,53)	122 ± 11 (8,90)	82 ± 12 (14,61)	99 ± 2 (2,39)	197 ± 8 (4,15)	250 ± 14 (5,85)
50	223 ± 26 (11,96)	199 ± 19 (9,52)	1192 ± 66 (5,52)	148 ± 3 (1,95)	103 ± 16 (15,82)	104 ± 0,6 (0,54)	186 ± 2 (1,22)	224 ± 6 (2,55)
60	194 ± 21 (10,97)	198 ± 24 (12,21)	1096 ± 67 (6,16)	148 ± 2 (1,77)	103 ± 14 (13,65)	108 ± 4 (3,34)	176 ± 7 (3,93)	217 ± 0,3 (0,13)
70	268 ± 42 (15,70)	289 ± 11 (3,86)	1062 ± 113 (10,69)	147 ± 12 (8,58)	114 ± 8 (7,14)	104 ± 10 (9,32)	161 ± 22 (13,66)	193 ± 30 (15,37)
80	214 ± 45 (21,00)	239 ± 37 (15,28)	958 ± 77 (7,96)	156 ± 23 (14,99)	111 ± 8 (7,04)	118 ± 6 (5,10)	166 ± 3 (1,56)	210 ± 1 (0,43)
90	179 ± 22 (12,22)	209 ± 32 (15,44)	812 ± 89 (11,00)	13 ± 12 (9,57)	116 ± 2 (1,39)	119 ± 8 (6,69)	162 ± 2 (1,11)	213 ± 6 (2,93)

Tabela 24 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

Dist (m)	Sc (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
0	222 ± 25 (11,52)	202 ± 28 (13,90)	987 ± 62 (6,32)	114 ± 14 (12,44)	106 ± 8 (7,66)	109 ± 8 (7,52)	189 ± 6 (3,54)	252 ± 6 (2,54)
10	229 ± 52 (22,71)	203 ± 23 (11,51)	1008 ± 66 (6,61)	101 ± 24 (23,92)	101 ± 7 (7,05)	110 ± 6 (5,25)	178 ± 3 (1,50)	253 ± 3 (1,42)
20	193 ± 6 (3,31)	189 ± 2 (1,12)	1011 ± 69 (6,85)	95 ± 5 (5,55)	96 ± 10 (10,48)	108 ± 2 (1,69)	173 ± 4 (2,25)	221 ± 0,6 (0,26)
30	236 ± 18 (7,75)	272 ± 49 (18,12)	1106 ± 55 (5,00)	142 ± 16 (11,48)	102 ± 7 (7,45)	111 ± 5 (4,33)	166 ± 5 (2,93)	210 ± 3 (1,29)
40	203 ± 12 (5,92)	229 ± 38 (16,48)	1100 ± 21 (1,92)	170 ± 14 (8,54)	92 ± 10 (10,74)	103 ± 9 (8,50)	166 ± 7 (4,26)	165 ± 8 (5,50)
50	188 ± 31 (16,42)	221 ± 6 (2,69)	1111 ± 82 (7,85)	126 ± 22 (17,98)	99 ± 7 (7,52)	109 ± 5 (4,19)	149 ± 14 (9,57)	165 ± 29 (17,58)
60	180 ± 19 (10,87)	222 ± 9 (3,87)	715 ± 130 (18,19)	105 ± 6 (5,49)	105 ± 2 (2,11)	114 ± 11 (10,25)	147 ± 11 (7,93)	154 ± 15 (9,54)
70	209 ± 14 (6,73)	255 ± 17 (6,58)	654 ± 28 (4,27)	124 ± 30 (24,36)	105 ± 8 (7,94)	112 ± 2 (1,76)	151 ± 0,7 (0,47)	184 ± 3 (1,42)
80	200 ± 10 (5,00)	257 ± 3 (1,37)	640 ± 44 (6,90)	121 ± 6 (4,99)	121 ± 23 (19,13)	118 ± 0,5 (0,42)	153 ± 7 (4,75)	198 ± 2 (1,12)
90	192 ± 2 (1,05)	260 ± 2 (0,77)	580 ± 21 (3,59)	133 ± 5 (3,80)	114 ± 5 (4,05)	109 ± 4 (3,23)	150 ± 0,2 (0,12)	183 ± 6 (3,09)

Tabela 25 - Concentração média dos micro elementos nas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

Dist (m)	Sc (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
0	185 ± 5 (2,50)	70 ± 2 (2,86)	468 ± 97 (20,72)	130 ± 9 (6,82)	130 ± 2 (1,54)	68 ± 2 (2,94)	182 ± 3 (1,93)	243 ± 4 (1,55)
10	107 ± 5 (4,33)	74 ± 1 (1,72)	684 ± 23 (3,41)	121 ± 4 (3,18)	107 ± 5 (5,32)	70 ± 2 (3,06)	204 ± 6 (2,95)	242 ± 5 (1,93)
20	352 ± 14 (4,22)	203 ± 21 (10,40)	657 ± 33 (5,11)	123 ± 18 (14,65)	67 ± 14 (21,12)	82 ± 7 (8,42)	210 ± 5 (2,35)	269 ± 0,8 (0,30)
30	276 ± 11 (4,06)	194 ± 8 (4,06)	857 ± 85 (9,89)	100 ± 15 (15,04)	92 ± 17 (18,87)	86 ± 3 (2,90)	200 ± 2 (1,09)	270 ± 14 (5,08)
40	280 ± 13 (4,63)	185 ± 17 (9,18)	952 ± 29 (3,05)	123 ± 12 (9,56)	97 ± 11 (11,48)	95 ± 1 (1,32)	199 ± 2 (0,95)	312 ± 13 (4,26)
50	220 ± 11 (4,99)	145 ± 6 (4,32)	862 ± 4 (0,41)	101 ± 11 (11,60)	72 ± 15 (20,68)	82 ± 0,4 (0,45)	199 ± 3 (0,66)	271 ± 4 (1,33)
60	161 ± 26 (16,16)	142 ± 9 (6,26)	927 ± 58 (6,28)	141 ± 19 (13,35)	89 ± 5 (5,31)	85 ± 5 (5,31)	194 ± 5 (2,54)	288 ± 13 (4,50)
70	189 ± 4 (1,85)	136 ± 17 (12,60)	1217 ± 129 (10,60)	155 ± 17 (11,04)	92 ± 10 (11,40)	96 ± 2 (1,70)	180 ± 4 (2,19)	274 ± 4 (1,59)
80	155 ± 0,2 (0,14)	158 ± 23 (14,85)	1132 ± 114 (10,04)	144 ± 2 (1,17)	92 ± 9 (9,48)	95 ± 3 (3,25)	167 ± 0,5 (0,28)	252 ± 3 (1,06)
90	140 ± 11 (8,25)	184 ± 0,9 (0,48)	1325 ± 17 (1,33)	135 ± 14 (10,73)	95 ± 3 (2,73)	100 ± 0,5 (0,5)	165 ± 3 (1,59)	278 ± 10 (3,41)

CONCENTRAÇÃO X ESTAÇÕES

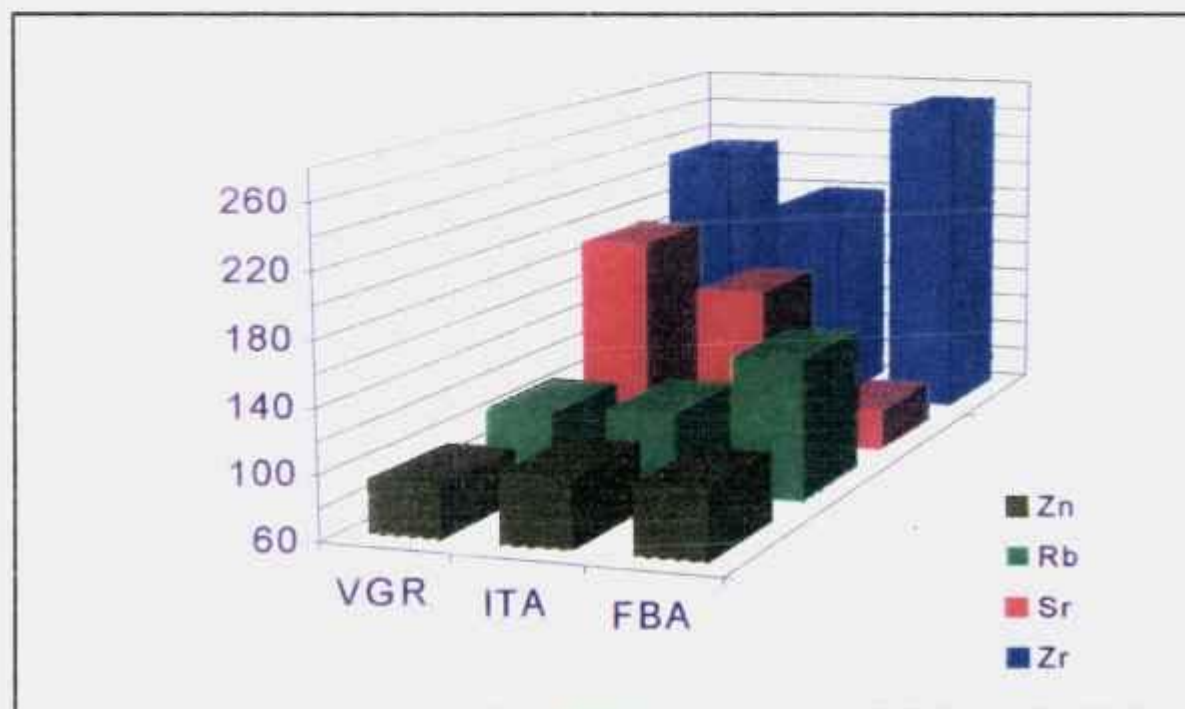
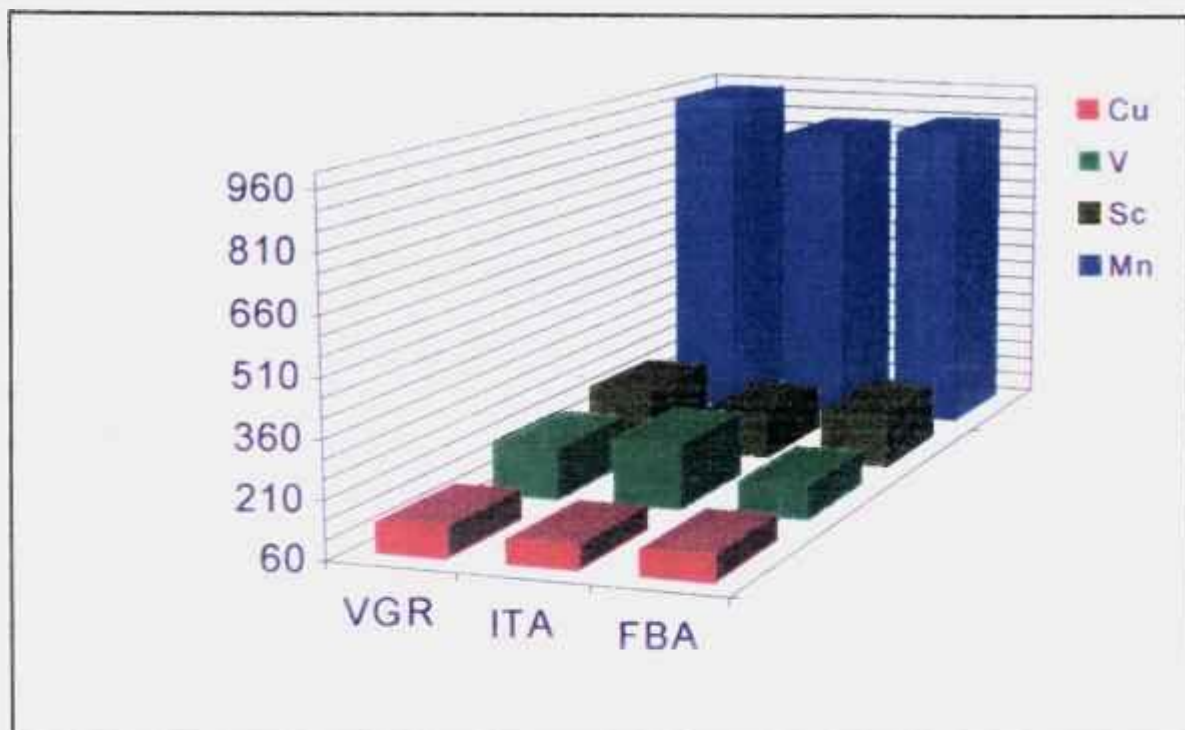


Figura 23 - Concentração média dos micro elementos Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr (em ppm), em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso.

Comparou-se também a composição média dos sedimentos coletados (macro e micro elementos) nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, com a composição da rocha superficial global (abreviatura do inglês WSR, "world surface rock"), que representa a litologia média sujeita ao intemperismo da hidrosfera, estimada por MARTIN e MEYBECK (1979) a partir da média de 52 argilas, 15 arenitos, 7 calcários e 26 rochas de composição ígnea, e com a composição química média do sedimento em suspensão global (abreviatura do inglês WSS, "world suspended sediment"), estimada pelos mesmos autores a partir da análise de mais de 40 elementos presentes em amostras dos maiores rios do mundo, incluindo Amazonas, Congo, Ganges Paraná e Orinoco (tabela 26).

A partir dos dados apresentados na tabela 26, pode-se verificar que a composição química média dos sedimentos coletados nas várzeas dos rios Solimões/Amazônas, diferiram das concentrações estimadas para WSR, principalmente na concentração dos micro elementos Mn, Cu, Zn e Sr, entretanto, quando comparadas aos valores obtidos para a composição do sedimento em suspensão global (WSS), não apresentaram em sua maioria diferença significativa.

De acordo com (ARAÚJO, 1989), pode-se determinar o enriquecimento de metais traços (Mn, Cu e Zn), comparando-se os seus teores nos sedimentos depositados nas várzeas das estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, com os valores estimados para a composição do sedimento em suspensão global (WSS). Desta maneira, foram determinados os fatores de enriquecimento para os metais Mn, Cu e Zn, e os valores obtidos nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, foram respectivamente, 0,92, 1,35 e 0,29, 0,68, 0,99 e 0,22 e 0,84, 1,24 e 0,26.

Desta forma, com os fatores de enriquecimento inferiores a 1, com exceção do Cu nas estações de Vargem Grande e Barroso, pode-se concluir que a origem dos metais traços no rio Solimões/Amazônas, é geoquímica e não antropogênica. O mesmo foi obtido por GIBBS (1973, 1979), que determinou a

concentração e distribuição de alguns elementos no rio Amazonas, visando a caracterização da composição química do sedimento em suspensão.

Quanto aos macro elementos, verificou-se que a concentração média destes elementos apresentaram algumas variações significativas, quando comparados aos valores de WSS e WSR. Se comparados aos valores de WSS, diferiram principalmente no teor de Ca e Fe, ambos inferiores no rio Solimões/Amazonas, e se comparados aos de WSR, diferiram nos valores do Al, K, Ca, sendo a concentração de Al superior no rio Solimões/Amazonas e a de K e Ca inferiores.

Tabela 26 - Composição química média dos sedimento depositado na estação de Vargem Grande (VGR), Itapeua (ITA) e Barroso (FBA), composição da rocha superficial global (WSR) e composição do sedimento em suspensão global (WSS). Macro elementos expressos em porcentagem e micro elementos em ppm.

Elemento	VGR	ITA	FBA	WSS	WSR
Al	9,92	11,52	9,64	9,40	6,93
Si	26,00	25,92	25,24	28,50	27,50
K	1,78	1,98	1,73	2,00	2,44
Ca	0,98	0,80	1,11	2,15	4,50
Ti	0,52	0,57	0,57	0,42	0,38
Mn	982	891	908	1055	720
Fe	3,63	3,71	3,09	4,80	3,59
Cu	139	122	128	100	32
Zn	93	103	103	350	127
Sr	190	161	185	150	278

6.4.3 - VARIABILIDADE ESPACIAL

Com objetivo de verificar possíveis variações espaciais dos macro e micro elementos, foram estudadas as distribuições das concentrações destes elementos nas amostras de sedimento de várzea coletadas nas três estações, perpendicularmente à margem do rio, numa extensão de 100 m.

A figura 24 representa a distribuição da concentração de K, Ca e Ti para a estação de Vargem Grande, em função da distância, enquanto que na figura 25 são apresentados os dados para Al, Si e Fe.

Na estação de Vargem Grande observou-se a mesma tendência na distribuição dos elementos Al, Si, K, Ti e Fe, com crescimento no sentido da amostragem, enquanto que a concentração do Ca permaneceu praticamente constante ao longo do perfil.

Na estação de Itapeua (figuras 26 e 27) e Barroso (figuras 28 e 29) verificou-se a mesma tendência na distribuição dos elementos Al, Si, K, Ti e Fe. A concentração destes elementos aumentou com a distância em relação à margem do rio, enquanto que para o Ca verificou-se um decréscimo na sua concentração em ambos os perfis.

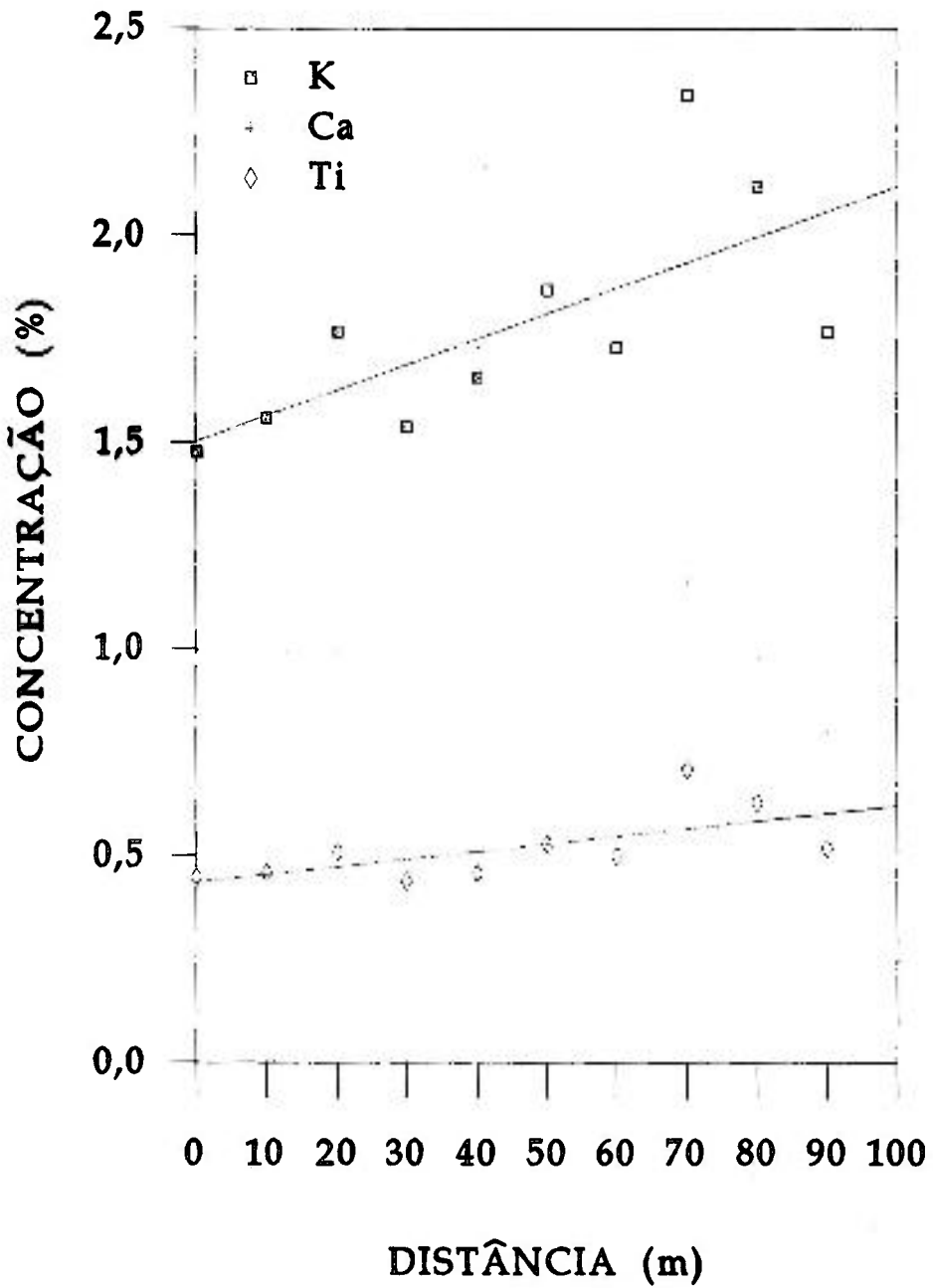


Figura 24 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

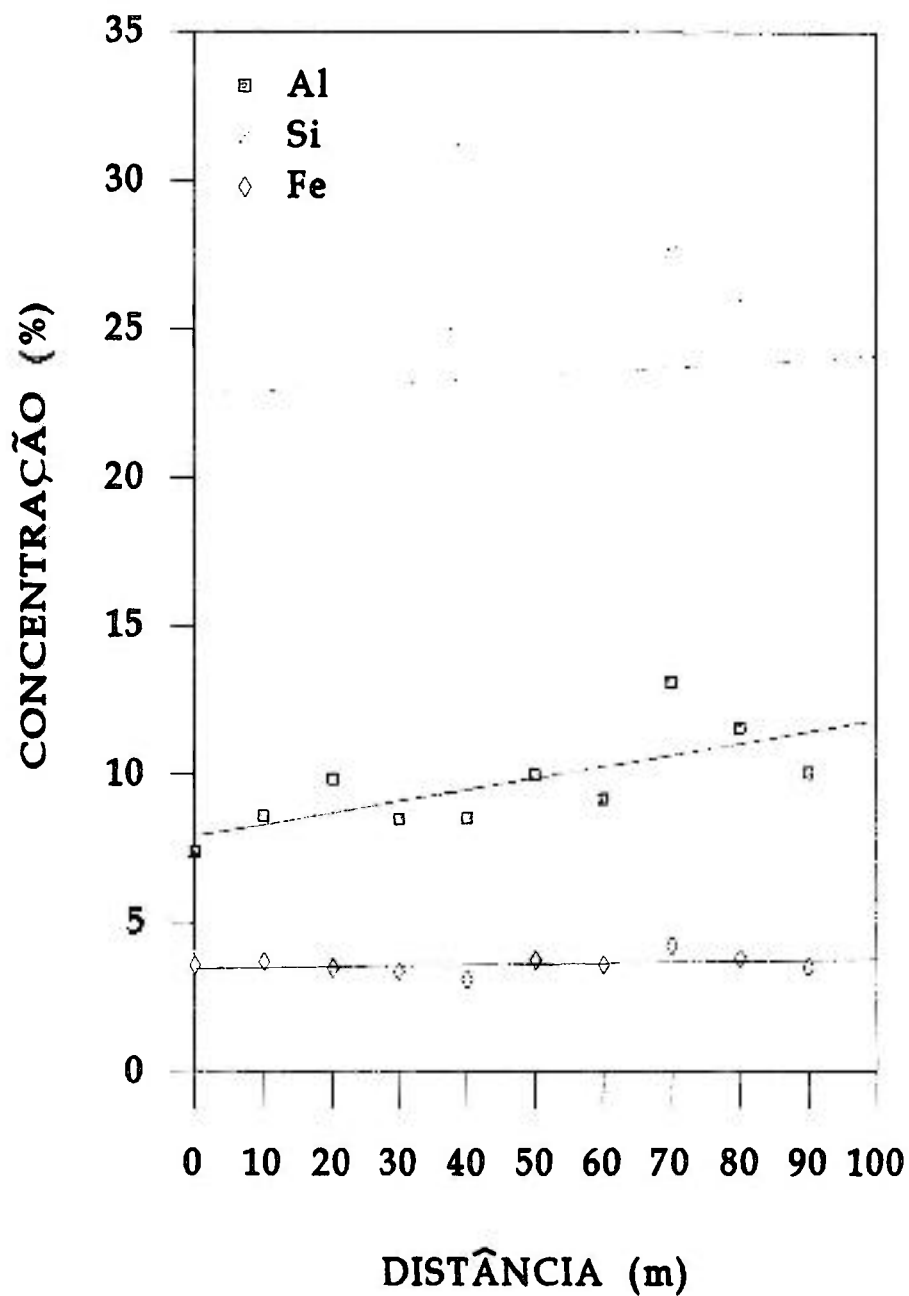


Figura 25 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

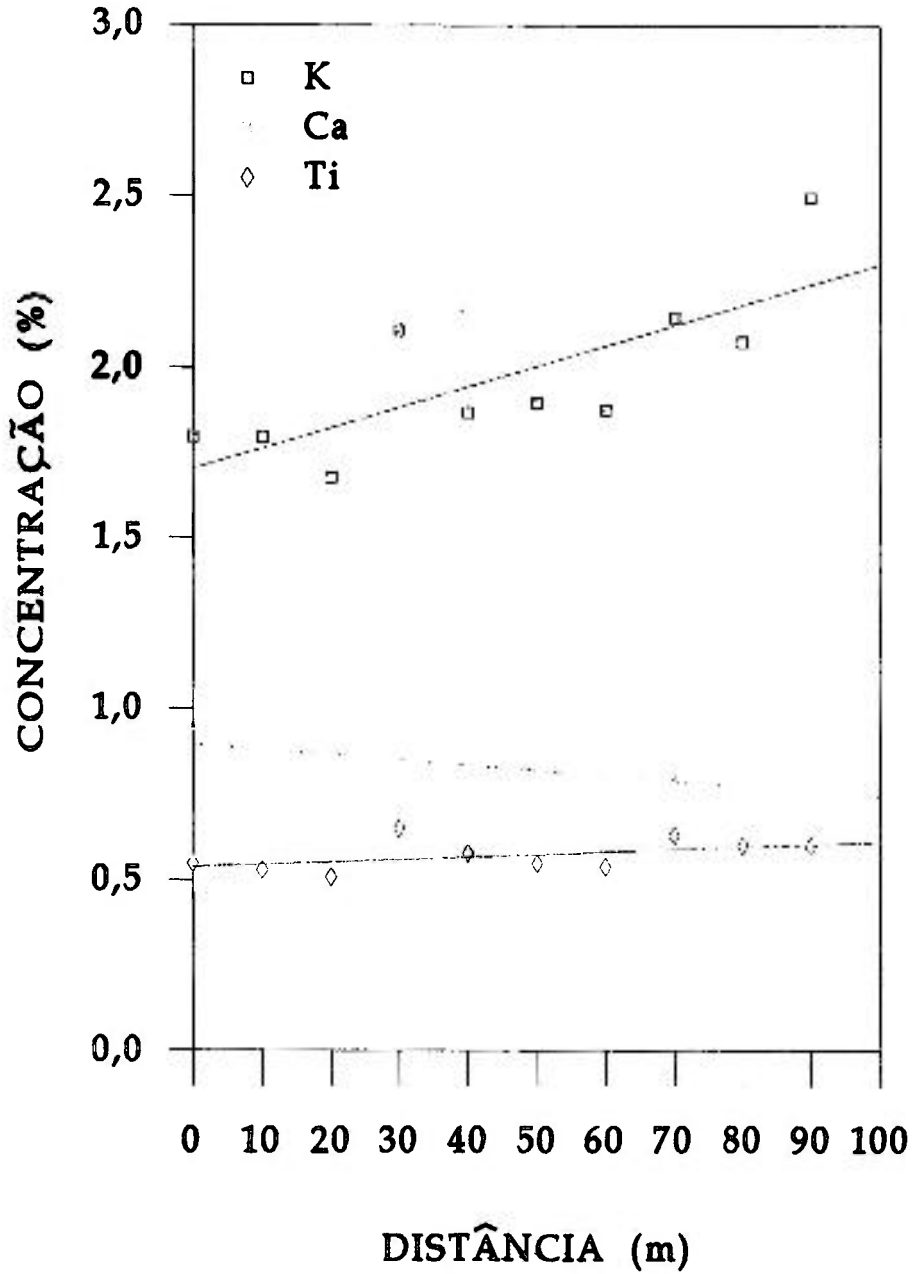


Figura 26 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

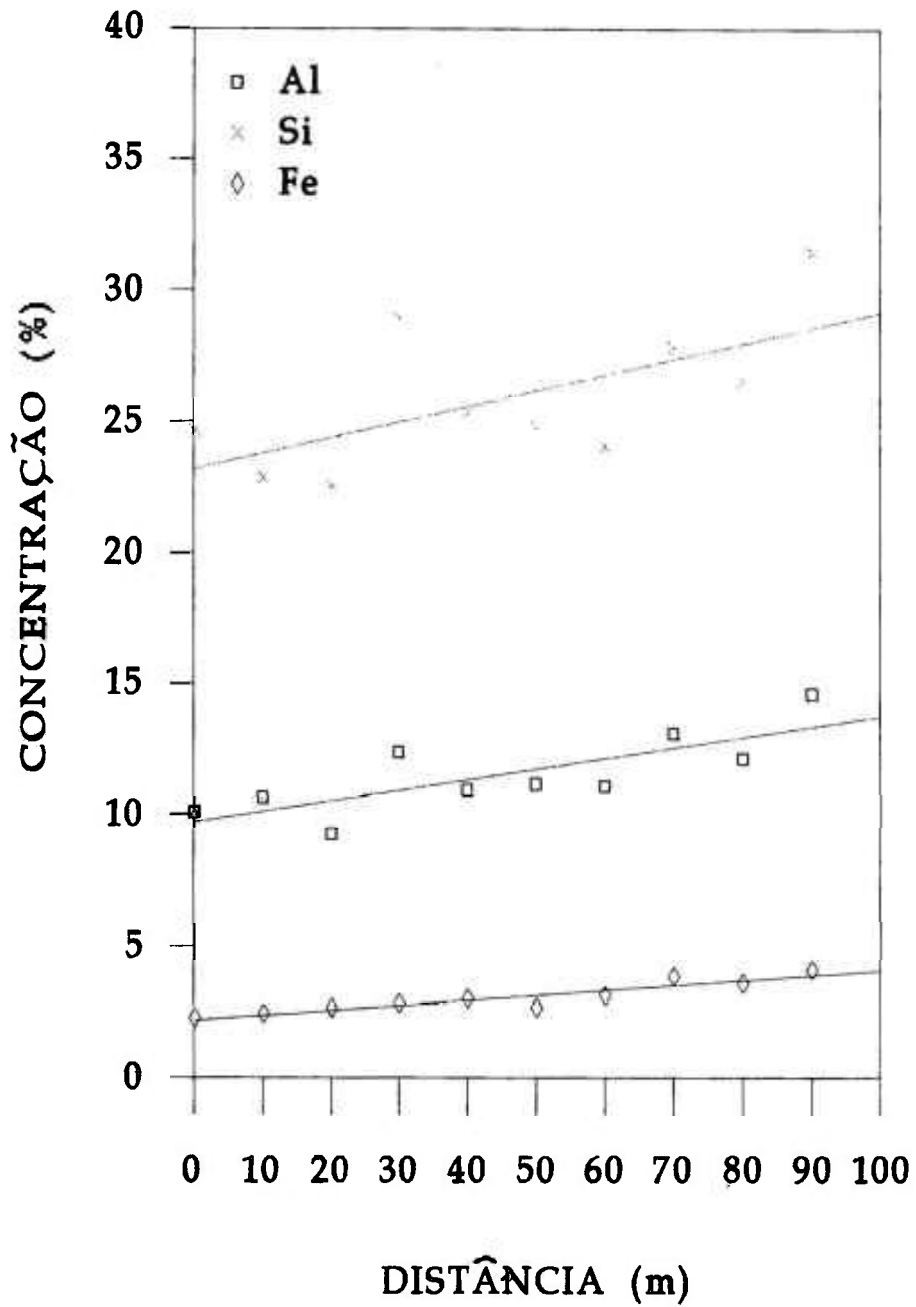


Figura 27 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

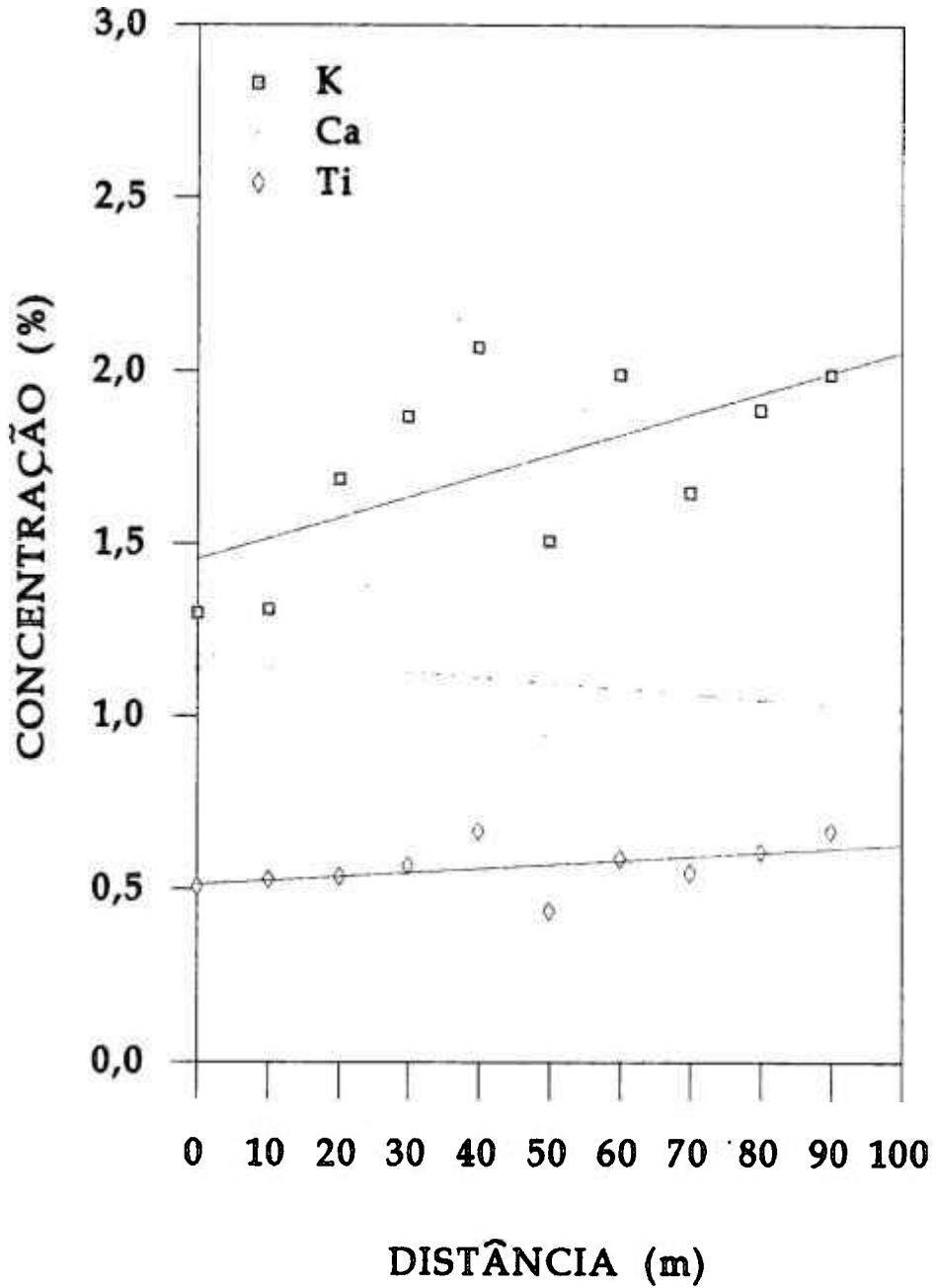


Figura 28 - Variabilidade espacial da concentração de K, Ca e Ti em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

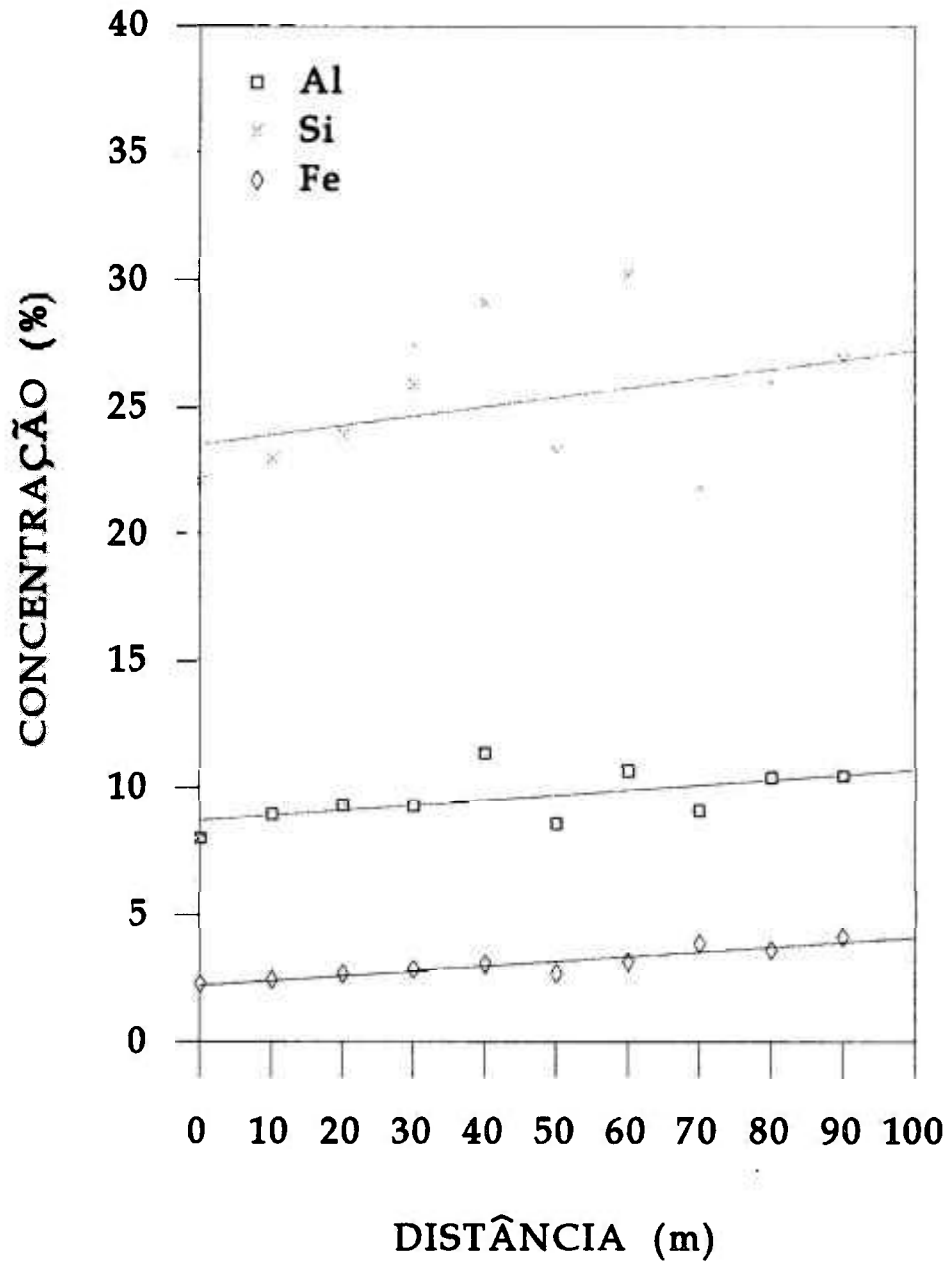


Figura 29 - Variabilidade espacial da concentração de Al, Si e Fe em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

Considerando que o Al é o maior constituinte não reativo de argilas minerais (SHOLKOVITZ e PRICE, 1980), a distribuição relativa de alguns macro elementos (Ti e Fe) também pode ser estudada com base nas razões moleculares:

$$\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$$

$$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

enquanto que alguns aspectos mineralógicos e de intemperização (níveis de alteração dos sedimentos) podem ser avaliados a partir das razões moleculares:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 - Fe_2O_3}$$

Os valores destas razões encontram-se nas tabelas 27 a 29, para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, respectivamente.

Tabela 27 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

Distância (m)	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
0	5,27	15,25	5,47	5,58
10	5,51	16,50	3,73	4,83
20	4,71	17,15	4,02	5,85
30	4,69	17,28	3,94	5,22
40	4,98	16,46	4,23	5,69
50	4,64	16,58	3,93	5,47
60	4,44	16,18	3,73	5,27
70	4,05	16,38	3,51	6,43
80	4,34	16,33	3,74	6,27
90	4,22	17,13	3,60	5,93

Tabela 28 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

Distancia (m)	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
0	4,71	16,28	4,00	5,66
10	4,13	17,80	3,54	6,08
20	4,69	16,50	3,82	4,94
30	4,51	16,85	3,91	6,55
40	4,45	16,76	3,74	5,24
50	4,30	17,91	3,63	5,43
60	4,18	18,29	3,67	7,50
70	4,10	18,52	3,64	8,10
80	4,11	18,04	3,73	7,34
90	4,01	21,84	3,75	9,36

Tabela 29 - Razões moleculares obtidas nas amostras coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

Distância (m)	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
0	6,31	14,03	4,65	7,23
10	4,93	14,97	4,35	7,53
20	4,95	15,36	4,34	7,20
30	5,37	14,52	4,67	6,75
40	4,96	14,99	4,38	7,68
50	5,20	17,48	4,53	7,83
60	5,46	16,13	4,78	6,98
70	4,62	14,68	3,83	4,86
80	4,81	15,15	4,12	5,99
90	4,95	13,87	4,15	5,27

A partir dos valores calculados para a razão molecular $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$, pode-se observar a distribuição relativa do Ti, que apresentou crescimento nos perfis amostrados, como anteriormente verificado. Entretanto, a variação na razão $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ mostrou-se mais acentuada para a estação de Itapeua, indicando um maior enriquecimento do elemento, em função da distância amostrada, quando comparado ao obtido para as estações de Vargem Grande e Barroso (Figura 30).

Pelos valores calculados para a relação molecular $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$, verificou-se que nas estações de Vargem Grande e Itapeua houve uma migração do Fe no sentido da amostragem, ou seja, um aumento na sua concentração, enquanto que na estação de Barroso, os valores de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$, mostraram que a concentração deste elemento diminuiu no sentido da amostragem (Figura 31), confirmando a distribuição anteriormente estudada.

Com base na razão molecular $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, e considerando que a deposição dos sedimentos se deu através de partículas de pequeno diâmetro, ou seja, da fração argila, pode-se proceder a caracterização mineralógica do sedimento depositado nas várzeas. Os valores calculados para razão sílica/alumina, nas três estações amostradas, encontraram-se acima de 4, indicando a presença de minerais de argila do tipo 2:1, se a razão estivesse entre 1,8 e 2,0, indicaria a presença de minerais do grupo caulinita (VERDADE, 1972).

Desse modo, não foi notada mudança apreciável na composição mineralógica dos sedimentos depositados nas várzeas das estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso. GIBBS (1964) e IRION (1984 b) analisando o sedimento transportado em suspensão pelo rio Solimões/Amazonas, obtiveram o mesmo resultado, e MARTINELLI (1989) verificou que o sedimento depositado nas várzeas, praticamente não teve suas características mineralógicas modificadas após sua deposição.

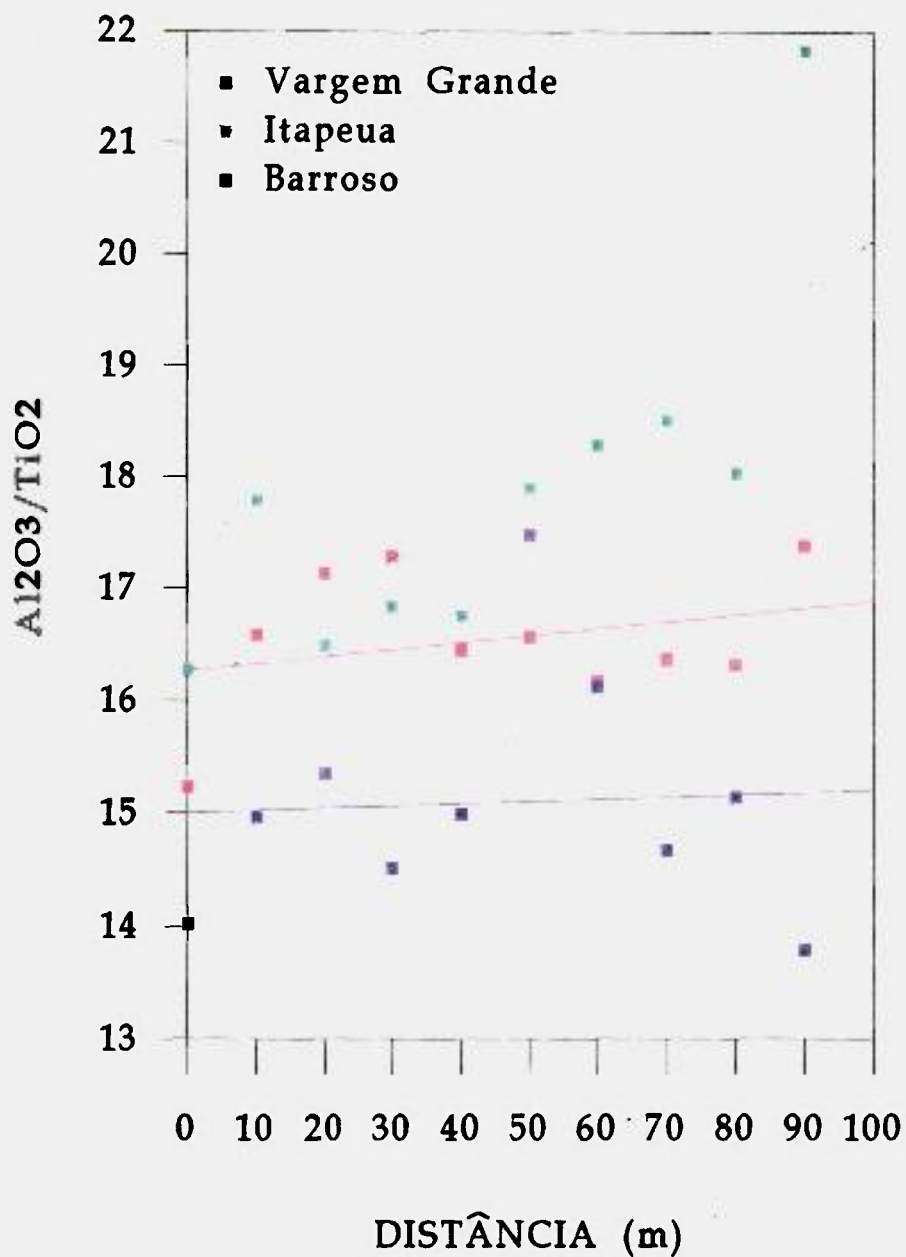


Figura 30 - Variabilidade espacial da concentração do Ti, em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio, e obtida com base na razão molecular Al_2O_3 / TiO_2 .

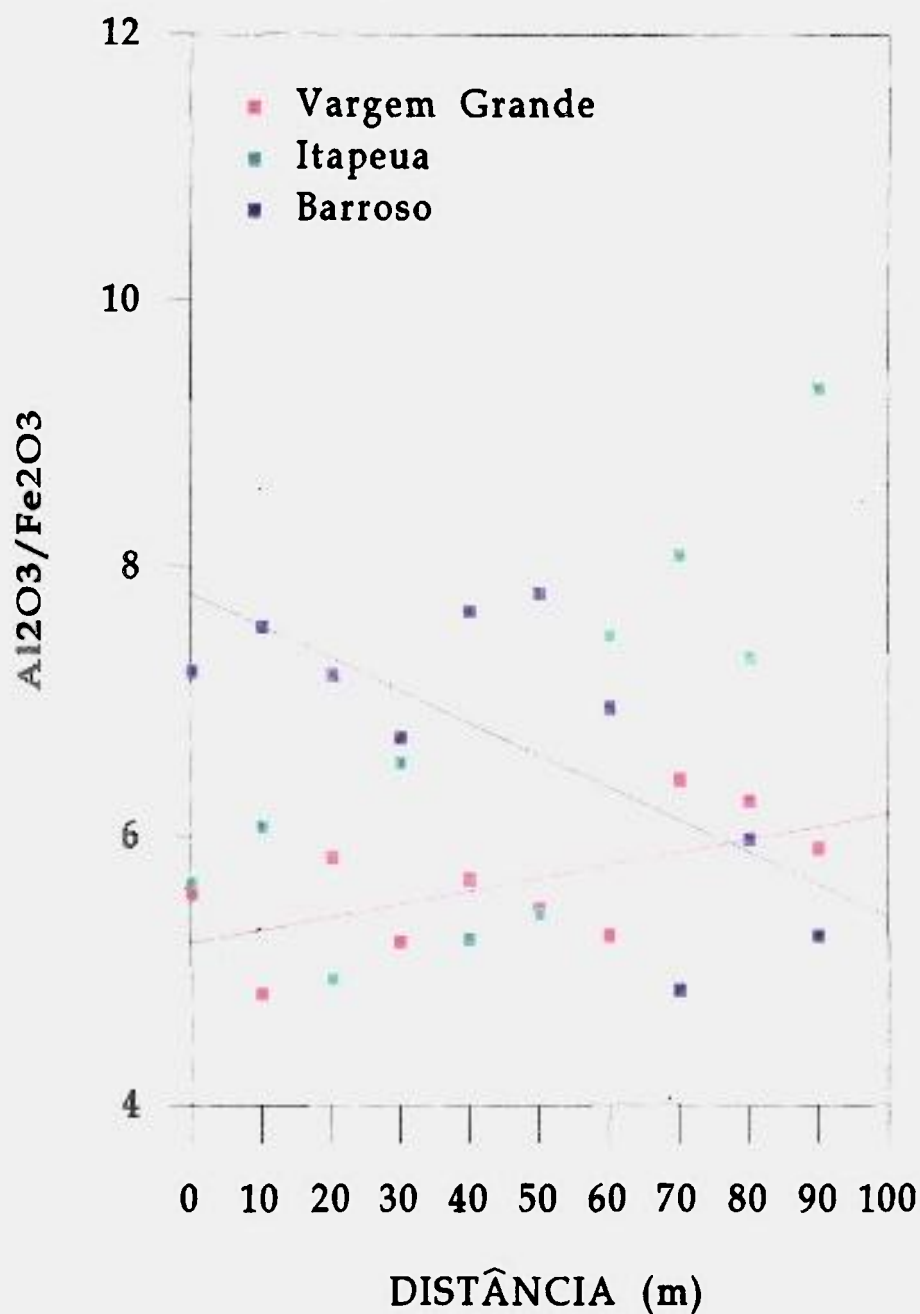


Figura 31 - Variabilidade espacial da concentração do Fe, em amostras de sedimento de várzea coletadas nas estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, em relação à margem do rio, e obtida com base na razão molecular Al_2O_3 / Fe_2O_3 .

Os valores obtidos para a razão sílica/alumina, nas três estações, indicam também que os sedimentos depositados são recentes, ou seja, materiais depositados derivados de produtos de alteração com pouco tempo de existência, além de sugerir que a lixiviação dos sedimentos é fraca, pois a dessilicização permaneceu limitada (concentração de Si deixada nos perfis é alta) favorecendo a formação de minerais de argila do tipo 2:1.

Os minerais de argila encontrados nas amostras de sedimento depositado nas várzeas podem ter sido originados em diferentes locais e sob diferentes processos. As fontes potenciais desses minerais podem estar na (1) região andina, nos rios da região, onde predominam principalmente minerais de argila derivados diretamente da rocha mãe (GIBBS, 1964 e STALLARD, 1988), e na (2) região subandina, região de deposição dos produtos derivados da região andina e, ao mesmo tempo, uma região de alteração. Portanto, na região subandina coexistem minerais de argila do tipo 2:1, derivados diretamente da rocha mãe ou transformados na região de deposição (IRION, 1976).

Com base na razão molecular $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, e tomando-se como referência os valores obtidos para a estação de Vargem Grande, determinou-se o grau de alteração dos sedimentos depositados nas estações de Itapeua e Barroso (VERDADE, 1972). Desta forma, verificou-se que o grau de alteração entre os sedimentos depositados na estação de Vargem Grande e Itapeua foi de 6%, enquanto que entre as estações de Vargem Grande e Barroso ficou em torno de 10%.

Foi estudada também a distribuição dos micro elementos nos três perfis amostrados. Na estação de Vargem Grande verificou-se tendências semelhantes para os elementos V, Cu, Zn e Rb, cujas concentrações aumentaram em função da distância em relação à margem do rio, enquanto que comportamento inverso foi

verificado para os elementos Sc, Mn, Sr e Zr. As figuras 32 e 33 mostram a distribuição horizontal destes elementos.

Na estação de Itapeua verificou-se um crescimento no teor dos elementos V, Cu, Zn e Rb e um decréscimo na concentração do Sc, Mn, Sr e Zr (figuras 34 e 35). Na estação de Barroso, a concentração dos elementos V, Cu, Mn, Rb e Zr cresceu no sentido da amostragem, enquanto os elementos Sc, Zn e Sr apresentaram um decréscimo em suas concentrações (figuras 36 e 37).

Com base nas figuras 32 a 37 pode-se observar, que para as estações de Vargem Grande e Itapeua, todos os micro elementos tiveram comportamentos semelhantes. Porém comparando-se as três estações conjuntamente, verificou-se tendências diferenciadas quanto à distribuição dos elementos Mn, Zn e Zr.

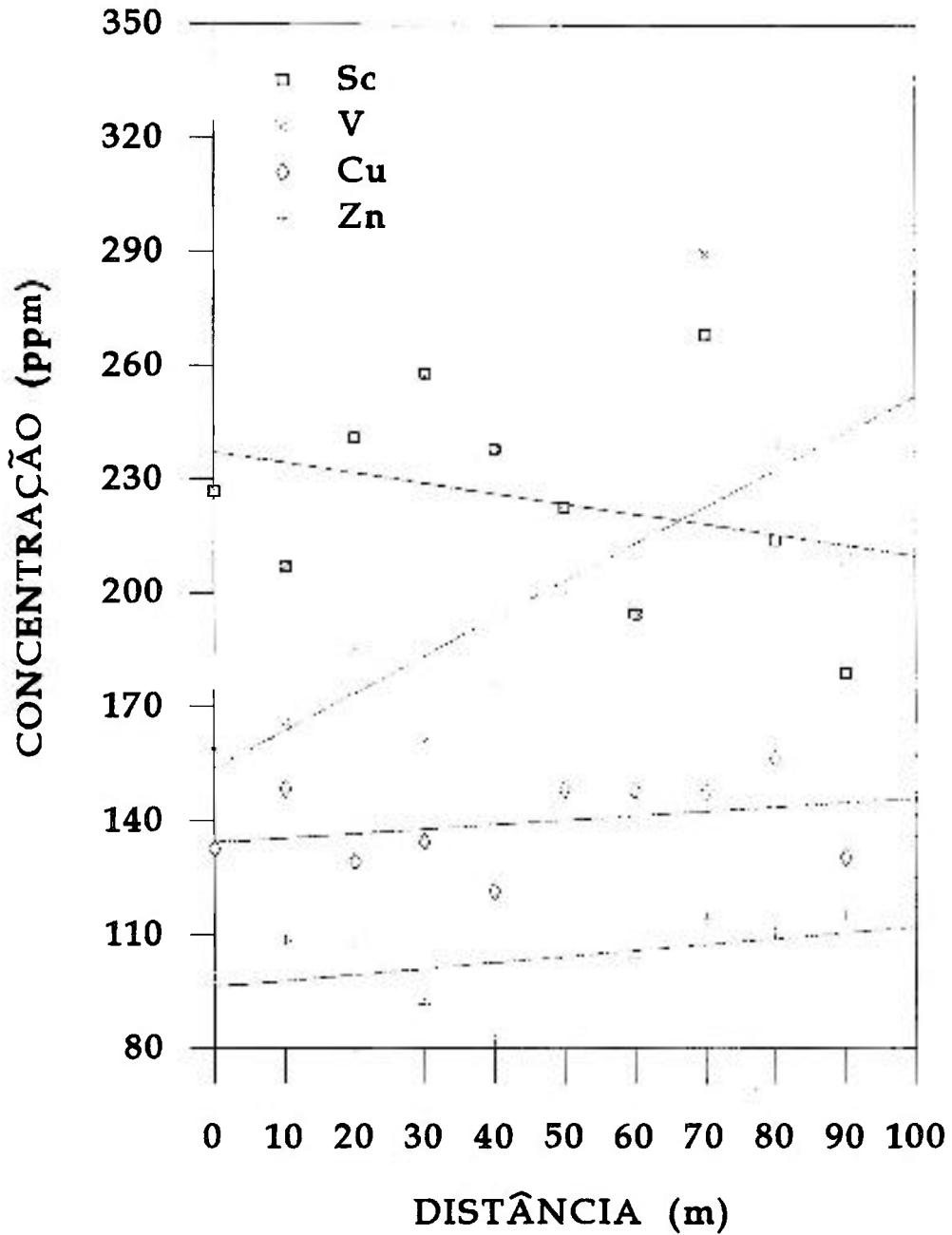


Figura 32 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

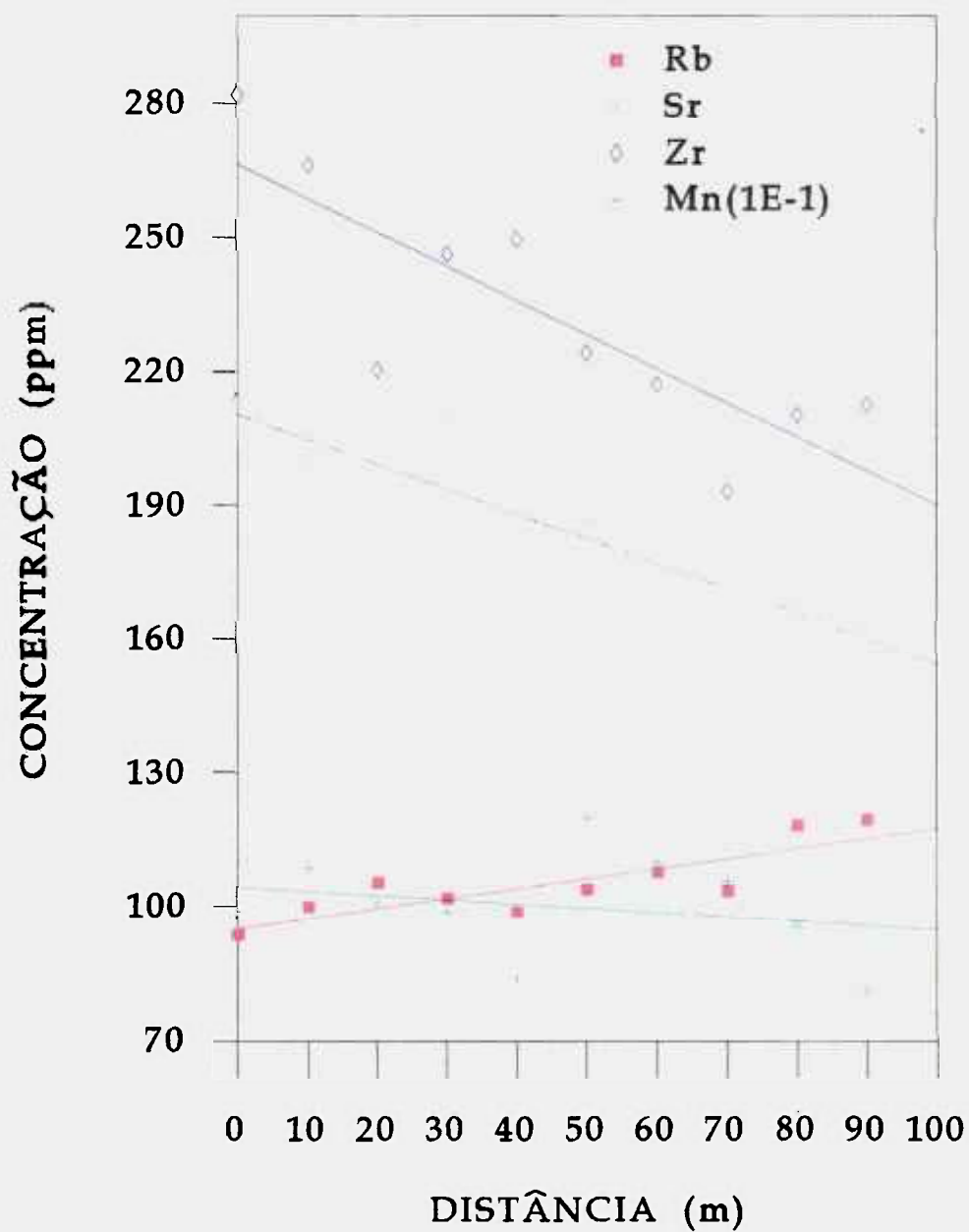


Figura 33 - Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, em relação à margem do rio.

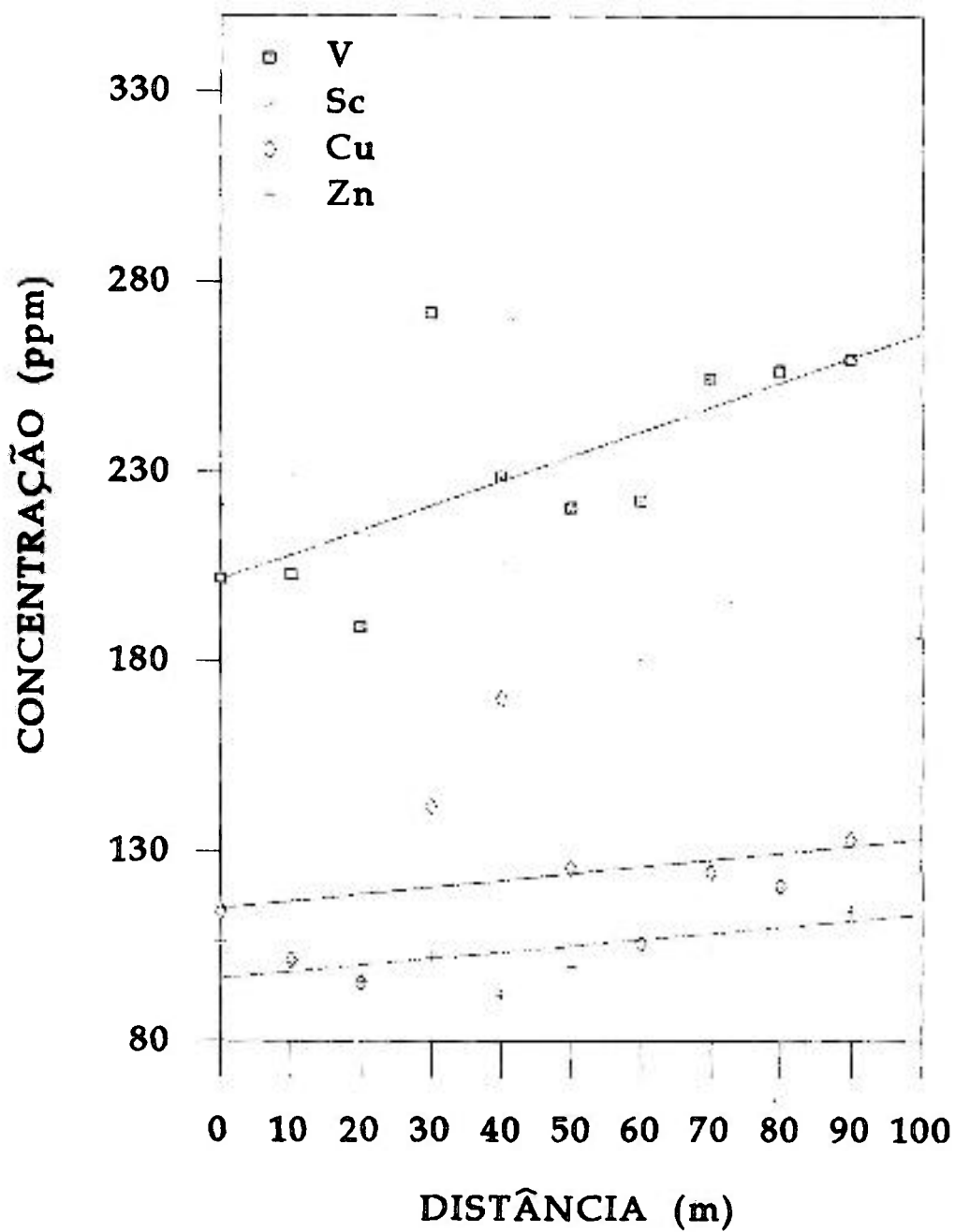


Figura 34 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

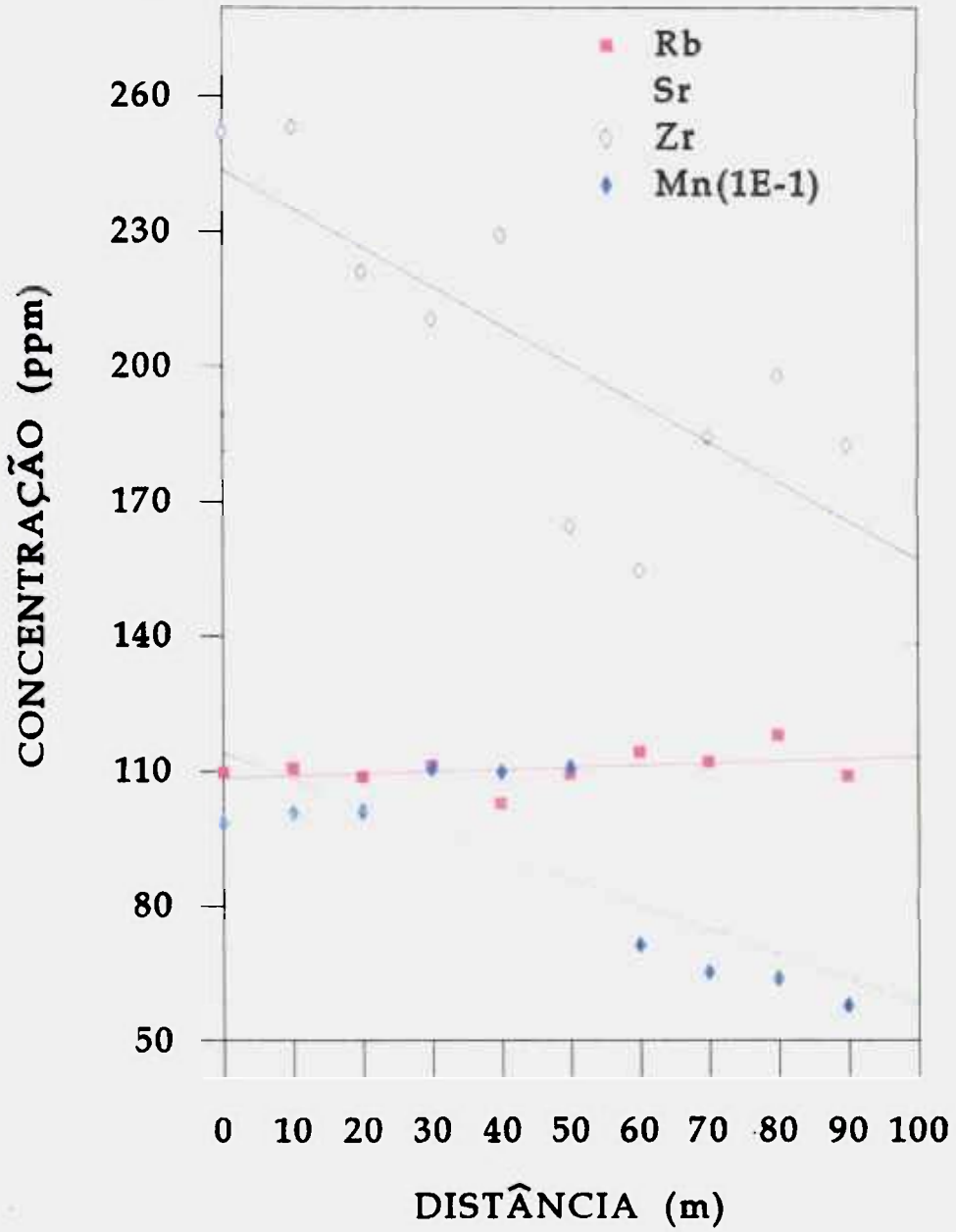


Figura 35 - Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Itapeua, em relação à margem do rio.

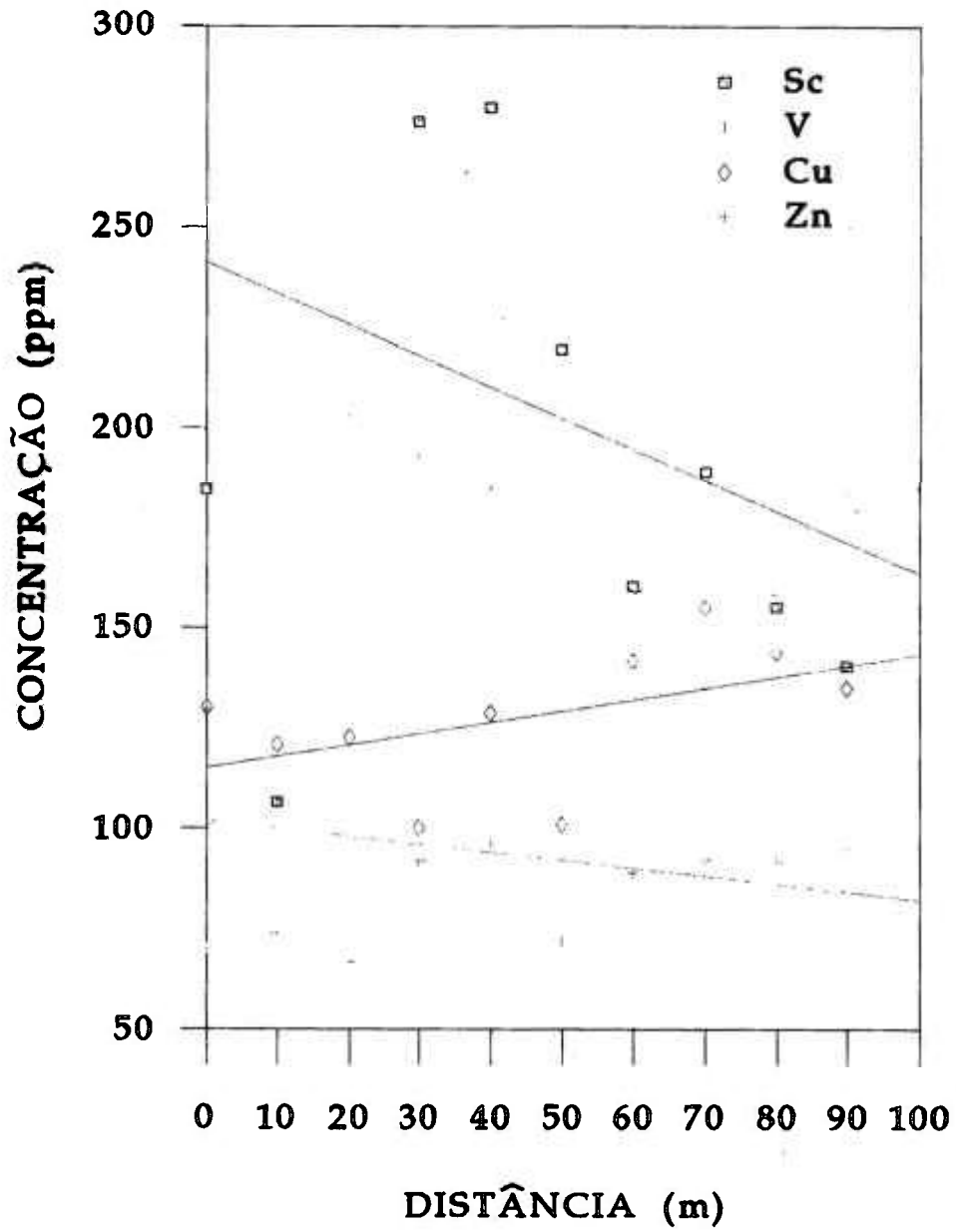


Figura 36 - Variabilidade espacial da concentração de Sc, V, Cu e Zn em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

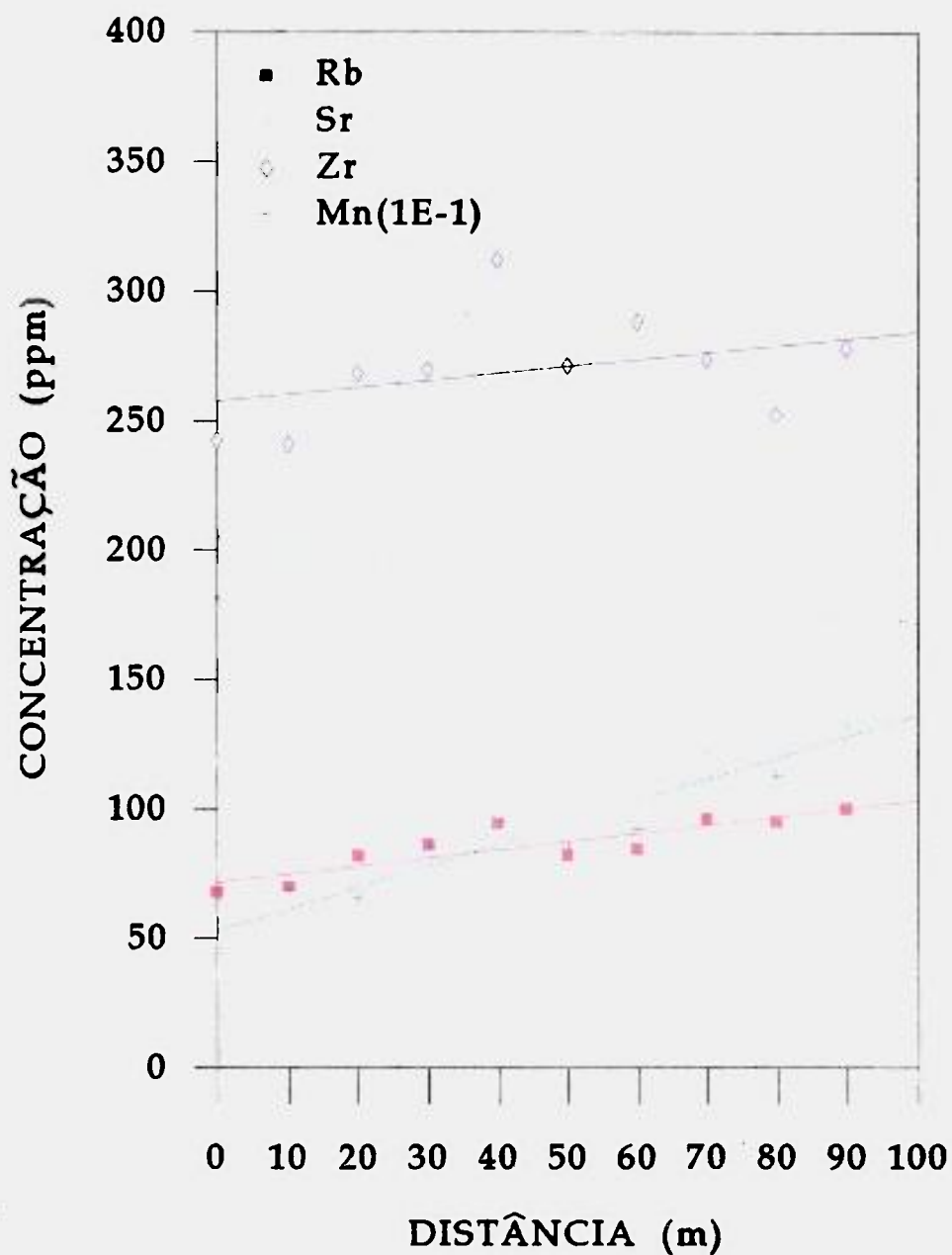


Figura 37 - Variabilidade espacial da concentração de Mn, Rb, Sr e Zr em amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Barroso, em relação à margem do rio.

6.4.4 - CORRELAÇÃO ENTRE MACRO E MICRO ELEMENTOS

A fim de investigar possíveis fontes comuns e semelhantes comportamentos geoquímicos, foram calculados os coeficientes de correlação para todos os pares de macro e micro elementos determinados nas três estações amostradas. Nas tabelas 30 a 32 encontram-se os valores destes coeficientes, para as estações de Vargem Grande, Itapeua e Barroso, respectivamente.

Para os macro elementos, verificou-se altas correlações entre Al e Si, Al e K e Si e K, para as três estações, confirmando a presença do mesmo mineral de argila (ARAÚJO, 1989), e indicando também similar mobilidade e distribuição geográfica destes elementos, além de uma possível fonte comum de alumina-silicato.

Quanto ao par de elementos Ca/Sr, não foi verificada correlação significativa, sugerindo desta maneira a ausência de carbonatos que sempre ocorrem em partículas de maior diâmetro (areia), e que por sua vez não refletem o tamanho do grão das partículas analisadas (ARAÚJO, 1989).

Para o estudo dos metais traços (Mn, Fe, Cu e Zn), presentes em sedimentos recentes, considerou-se que estes podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua origem, isto é, origem geoquímica ou antropogênica. O primeiro grupo é derivado das rochas pelo processo de intemperismo e inclui elementos como Sc, V, Rb, Sr e Zr, enquanto que o segundo grupo é constituído por metais que podem ser enriquecidos devido à atividade humana, tais como Cr, Ni, Cu, Zn e Pb (FORSNTNER e WITTMAN, 1981).

Por outro lado elementos tais como Mn e Fe, podem ter origem antropogênica, e suas distribuições são principalmente controladas por condições de oxi-redução. Estes elementos, podem influenciar a distribuição de outros elementos,

pois um acúmulo destes pode causar o acúmulo de outros elementos.

A distribuição de elementos, em particular metais traços, no ciclo hidrológico tem sido discutida por SALOMONS e FORSTNER (1984). Segundo estes autores, sedimentos são importantes carregadores de metais traços, e uma variação nas condições ambientais pode causar uma remobilização ou acúmulo destes elementos.

Uma boa correlação entre os micro elementos Mn e Fe, e os elementos Cu e Zn, foi verificada nas estações de Itapeua e Barroso (tabelas 31 e 32). Na estação de Vargem Grande a correlação entre estes pares de elementos foi menos significativa (Tabela 30). Esse dados podem indicar uma fonte de deposição e comportamento geoquímico semelhantes, além de indicar que o transporte destes elementos (Cu e Zn) está associado a adsorção em hidróxidos de Fe/Mn (GIBBS, 1973 e 1979 e de GROOT e ALLERMAN, 1975).

Outras correlações para os macro e micro elementos também foram determinadas. Entre os valores obtidos verificou-se que as melhores correlações apresentaram-se na estação de Vargem Grande, para os elementos, Al x (Ti, V, Fe, Rb, Sr e Zr), Si x Fe, K x (Fe, Sr e Zr), Ca x (Ti e Fe), Ti x (V, Fe, Sr e Zr), V x (Fe, Sr e Zr), Rb x (Mn, Zn e Zr) e Sr x (Fe, Zn e Zr).

Na estação de Itapeua pode-se citar as correlações entre, Al x (Ti, V e Fe), Si x (Ti, V e Fe), Ti x V, Sc x Zr, Zn x Rb e Sr x Zr, e na estação de Barroso, verificou-se somente correlações entre Si x Ti, K x (Ti e V), Ti x V, Fe x (Rb e Sr) e Sr x (Zn e Zr).

Pelos dados de correlação obtidos nas três estações, pode-se sugerir que o sedimento depositado nas várzeas, tenha sido originado de fontes distintas, visto que para as estações de Itapeua e Barroso há a contribuição dos tributários Iça, Japurá e Jutai, e Purus, respectivamente.

Tabela 32 - Valores dos coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos macro e micro elementos, determinados na estação de Barroso.

	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr
Al	1	0,80	0,82	0,20	0,00	0,79	0,27	0,31	0,30	0,13	0,38	0,30	0,02	0,37
Si		1	0,84	0,31	0,05	0,51	0,18	0,09	0,08	0,02	0,01	0,07	0,01	0,30
K			1	0,06	0,04	0,82	0,54	0,38	0,41	0,06	0,10	0,41	0,08	0,44
Ca				1	0,05	0,13	0,00	0,18	0,18	0,01	0,08	0,25	0,21	0,01
Sc					1	0,01	0,42	0,07	0,06	0,10	0,26	0,01	0,29	0,17
Ti						1	0,18	0,29	0,38	0,20	0,02	0,25	0,13	0,17
V							1	0,21	0,19	0,19	0,03	0,47	0,43	0,41
Mn								1	0,92	0,20	0,09	0,77	0,40	0,19
Fe									1	0,57	0,56	0,79	0,69	0,48
Cu										1	0,11	0,12	0,32	0,01
Zn											1	0,50	0,10	0,18
Rb												1	0,53	0,46
Sr													1	0,10
Zr														1

7 - CONCLUSÕES

- 1 - Utilizando as fontes radioativas de Fe-55 e Cd-109 foi possível determinar de forma simultânea a concentração dos elementos Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr e Zr, em amostras geológicas de espessura intermediária.
- 2 - Na análise quantitativa, os efeitos de absorção da radiação pela matriz foram corrigidos de forma eficaz através da aplicação do método dos Parâmetros Fundamentais em conjunto com a radiação de excitação espalhada de forma coerente e incoerente.
- 3 - A aplicabilidade do método foi comprovada através da análise quantitativa de amostras padrões de referência, Soil-5/AIEA, SL-1/AIEA, Sarm-2/SABS, Sarm-3/SABS, Sarm-4/SABS e Sarm-6/SABS.
- 4 - A metodologia desenvolvida permitiu a caracterização química de sedimentos depositados nas várzeas do rio Solimões/Amazonas, nos quais foram determinadas as concentrações de macro (Al, Si, K, Ca, Ti e Fe) e micro elementos (Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr).
- 6 - Nas três estações amostradas os elementos Al, Si, K, Ti, Fe, V, Cu e Rb apresentaram um aumento na concentração ao longo dos perfis estudados, ocorrendo o inverso para o Sc e Sr. Os demais elementos apresentaram comportamentos diferenciados.
- 7 - Os sedimentos depositados nas várzeas são predominantemente minerais de argila do tipo 2:1.

8 - As correlações entre as concentrações dos macro e micro elementos, sugerem que os sedimentos são originários de regiões distintas.

8 - LITERATURA CITADA

ANDERMANN, G., e J. W. KEMP - Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 30 (8): 1306 - 1309, 1958.

ARAUJO, M. F. D. - Tube excited energy-dispersive X-ray fluorescence methodology and applications to the characterization of sediments. Universidade da Antu[er]pia. Tese de Doutorado. 227 p., 1989.

ARAUJO, F., F. HE, P. van ESPEN, e R. van GRIEKEN - Determination of sample thickness via scattered radiation in X-ray fluorescence spectrometry with filtered continuum excitation. *X-ray Spectrometry*, 19: 29 - 33, 1990

BERTIN, P.B. - Principles and Praticce of X-Ray Spectrometric Analysis . *Plenum Press*, 1079 p., 1975.

BURKHALTER, P. G. - Radioisotopic X-ray analysis of silver ores using compton scatter for matrix compensation. *Analytical Chemistry*, 43 (1): 10 - 17, 1971.

CESAREO, R., G. TALLARIDA e F. BALDONI - - Determination of hemodynamic parameters in the rabbit by X-ray fluorescence excitation. *International Journal of Application. Radiation and Instrumentation. Parte A. Applied Radiation and Isotopes*, 26: 285 - 289, 1975.

CHAN, F. L., e W. B. JONES - Quantitative determination of sulfur, chlorine, potassium, calcium, scandium and titanium in aqueous solutions by radioisotopic excited fluorescent spectrometer and by conventional X-ray spectrometer. *Advances in X-Rays Analysis*, 14: 102 - 126, 1970.

- CHRISTENSEN, L. H., e I. DRABEEK - A generalized matrix correction approach for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of paint using fundamental parameters and scattered silver K peaks. *Advances in X- Rays Analysis*, 26: 377 -384, 1983.
- CRISS, J. W., e L. S. BIRKS - Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry Empirical coefficients vs. fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, W40 (7):1080 - 1086, 1968.
- DZIUNIKOWSKI, B. e G. K. TETTEH - Determination of zinc in fire-proof dolomite using a modified fluorescence/scatter ratio method with a Pu-238 source. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 49 (1): 79 - 87, 1979.
- DYCK, P. M. V., e R. E. van GRIEKEN - Absorption correction via scattered radiation in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis for samples of variable composition and thickness. *Analytical Chemistry*, 52: 1859 - 1864, 1980.
- ESPEN, P. van, H. NULLENS, e F. ADAMS - A method for the accurate description of the full-energy peaks in non-linear least-square analysis of X-ray spectra. *Nuclear Instrumental Methods*, 145: 579 - 582, 1977.
- ESPEN, P. van, L. van't DACK, F. ADAMS, e R. van GRIEKEN - Effective sample weight from scatter peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 961 - 967, 1979.
- ESPEN, P. van, e F. ADAMS - Calibration of tube excited energy-dispersive X-ray spectrometers with thin film standards and with fundamental constants. *X-ray Spectrometry*, 10 (2): 64 - 69, 1981.

- FADDEEV, S. L., V. V. FEDOROV, e G. E. SHCHUKIN - Low-energy radionuclide photon sources for X-ray fluorescence analysis. *International Journal of Application. Radiation and Instrumentation. Parte A. Applied Radiation and Isotopes*, 41 (10/11): 1153 - 1158, 1990.
- FERNANDES, E. A. N.; E. S. B. FERRAZ. e H. OLIVEIRA - Trace elements distribution in the Amazon floodplain soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles*. 179 (2); 251 - 258, 1994.
- FLORKOWSKI, T., T. KUC e S. PIÖREK - Determination of trace elements in plants by the X-ray fluorescence analysis for environmental pollution investigations. *International Journal of Application. Radiation and Instrumentation. Parte A. Applied Radiation and Isotopes*, 28: 679 - 686, 1977.
- FORSTNER, U. e G. T. W. WITTMANN - Metal Pollution in the Aquatic sediments *Springer*, 1984.
- GEORGE, R. e M. SCHIEKEL - Prediction of mass absorption coefficients from inelastically scatteres X - radiation for specimens of less than "infinite thickness". *Journal Radioanalytical Chemistry*, 79: 233 - 236, 1983.
- GIAUQUE, R. D., F. S. GOULDING, J. M. JAKLEVIC e R. H. PEHL - Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. *Analytical Chemistry*, 45: 671 - 681, 1973.
- GIBBS, R. J. - Tranport phases of transitions metal in the Amazon and Yukon rivers. *Geol. Sci. Am. Bull.*, 88: 829-843, 1997.
- GIBBS, J. R. - The Geochemistry of the Amazon Basin. San Diego, Univ. of California. 95p (PhD Thesis), 1964.

- GRIEKEN, R. VAN and L. VANT DACK - Soil analysis by thin-film energy-dispersive X-ray fluorescence. *Analytical Chimica Acta*, 108: 93 - 101, 1979.
- GRIEKEN, R. VAN, A. MARKOWICZ e S. TOROK - Energy - dispersive x-ray spectrometry: present state and trends. *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 324: 825 - 831, 1986.
- GROOT, A. J. e J. ALLERMA, - Field Observations on the Transport of heavy metals in sediments, in "Heavy metals in the aquatic environment". Krenkel PA (Ed). *Int. Conf. Supplement Progress in Water Techonoly*, p. 85-97, 1975.
- HALLAK, A. B. e N. S. SALEH - A new method for matrix corrections by radio isotopes excited X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 12 (4): 148 - 149, 1983.
- HAVRANEK, E., HARANGOZO, M. PIATRIK e J. TOLGYESSI - Radionuclide X-ray fluorescence analysis of waste water from the production of citric acid. *Radiochemical and Radioanalitical Letters*, 50: 369 - 373, 1982.
- HE, F. e P. VAN ESPEN - An integrated system for quantitative EDXRF analysis based on fundamental parameters. *Nuclear Instrum. & Methods in Physics Research*, 229: 580 - 583, 1990.
- HE, F. e P. J. van ESPEN - General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, 63 (20): 2237 - 2242 , 1991.
- HUBEELL, J. H.; W.J. VEIGELE; E. A. BRIGGS; R. T. BROWN; D. T. CROMER e R. J. HOWERTON - Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4 (3): 471-538, 1975.

- IRION, G. Mineralogisch - Geochemische Untersuchungen and der pilitischen fractions Amaonischer Oberboders und Sedimente. *Bllogeographica*. 7: 7-25, 1976.
- IRION, G. - Soil Infertity in the Amazon Rain Florest. *Naturwissenschaften*. 65: 515-519, 1978.
- IRION, G. Sedimentation and Sediments of Amazon rivers and evolution of the Amazon landscape since Pliocene time. In: SIOLI, H. ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publisher, p. 210-203, 1984a.
- IRION, G. - Clays Minerals of Amazon Soils. In: SIOLI, H. ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publisher, p. 537-581, 1984b.
- KNEIP, T. J., e G. R. LAURER - Isotope excited X-ray fluorecence. *Analytical Chemistry*, 44 (14): 57 - 68, 1972.
- KONTA, J. - Mierals in Rivers. In: DEGENS, E. T. S. KEMPE e A. SATHY NAIDU, ed. *Transport of carbon and Minerals in Major World Rivers*, Pt5. Mitt. Geol. - Palaont. Inst. Univ. Hamburg. SCOPE/UNEP Sconderbd, 66: 341-365, 1988.
- KUHLMANN, E. - Vegetação. In: *Geografia do Brasil - Região Norte*. IBGE, p. 59 - 90, 1977.
- KULKARNI, P. V., e I. L. PREISS - Use of radioisotope induced X-ray fluorecence for environmental studies. *Journal Radioanalitical Chemistry*, 24: 423 - 431, 1975.
- KUMAR, S., S.SINGH, D. MEHTA, M. L. GARG, P. C. MANGAL, P. N. TREHAN - Matrix corrections for quantitative determination of trace elements in biological

- samples using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrometry*, 18: 207 - 210, 1989.
- KUMPULAINEN, H. - Uranium analysis by X-rays from geological samples. *Journal Radioanalytical Chemistry*, 59: 635 - 640, 1980.
- LYON, W. S. - X-raying: the fluorescence technique. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 16 (1): 1 - 4, 1973.
- McMASTER, W. H.; N. K. Del GRANDE; J.A. MALLETT e J.H. HUBBELL - Compilation of X-ray cross sections, UCRL - 50174, Sec.II, Rev. 1, 1969.
- MARKOWICZ, A. - Theoretical evaluation of the efficiency of compton scattered radiation method in EDXRF analysis. *X-ray Spectrometry*, 13 (4): 166 -169, 1984.
- MARKOWICZ, A., N. HASELBERGER and P. MULENGA - Accuracy of calibration procedure for energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrometry*, 21: 271 - 276, 1992.
- MARKOWICZ, A. - A method of correction for absorption matrix effects in samples of "intermediate" thickness in ED-XRF analysis. *X-ray Spectrometry*, 8:14 -18, 1979.
- MARTINELLI, L. A. - Variabilidade espacial da composição química, mineralógica e orgânica depositada nas planícies de alguns rios da Amazônia. ESALQ - CENA/USP, Piracicaba. Tese de Doutorado. 106 p., 1989.
- MARTINELLI, L. A.; R. L. VICTÓRIA; J. L. I. DEMATTE; J. E. RICHEY E a. h. DEVOL - Chemical and mineralogical composition oh Amazon River flodplain sediments. *Applied Geocheminty*. 8: 391-402, 1993.

- MEGGERS, B. J. - The indigenous people of Amazonia, their cultures, land use patterns and effects on the landscape and biota. In: SIOLI, H. ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publisher, p. 627 - 648, 1984.
- MERTES, L. A. K. - floodplain development and sediment transport in the Solimões - Amazon river, Brasil. Seattle, Univ. of Washington. 108p (Master Thesis).
- NASCIMENTO Fo., V. F., e S. M. SIMABUCO - Análise instrumental de iodo em amostras de suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X não dispersiva com excitação radioisotópica. *Energia Nuclear e Agricultura*, 7: 3 - 20, 1985/86.
- NASCIMENTO Fo., V. F., M. MENDES, E. S. B. FERRAZ, E. A. N. FERNANDES e L. C. R. PESSENDA - Possibilidade de emprego da análise por fluorescência de raios X na determinação o teor de solo em cana preparada. *Anais do 1º Congresso Geral de Energia Nuclear*. vol. 2, 4 p., 1986.
- NASCIMENTO Fo, V. F., M. MENDES Fo, A. E. V. CARNEIRO E L. R. N. SILVA - Emprego da análise por fluorescência de de raios x com disperção de energia na pesquisa agrônômica. *Anais do I Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, 2: 67 - 79, 1991.
- NEEF, J. D., F. ADAMS e J. HOSTE - Radioisotopic X-ray analysis. Part I. An instrumental configuration for the sensitive determination of a number of elements. *Analytica Chimica Acta*, 59: 333 - 340, 1972.
- NIELSON, K. K. - Progress in X-ray fluorescence correction methods using scattered radiation. *Advances in X-ray Analysis*, 22: 303 - 315, 1979.

- NIELSON, K. K., R. W. SANDERS - Multielement analysis of unweighed biological and geological samples using backscatter and fundamental parameters. *Advances in X - ray Analysis*, 26: 385 - 390, 1983.
- NIELSON, K. K., ARTHUR W. MAHONEY, and VERN C. ROGERS - X-ray fluorescence and atomic absorption spectrophotometry measurements of Manganese, Iron, Copper, and Zinc in selected foods. *Journal Agric. Food Chem*, 36: 1211 - 1216, 1988.
- NIELSON, K. K. - Matrix corrections for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered X-rays. *Analytical Chemistry*, 49: 641 -648, 1977.
- NIMER, E. - Clima. In: *Geografia do Brasil - Região Norte*. IBGE, p. 39-58, 1977.
- ORLIC, I., S. TOMIC, J. MAKJANIC, M. JAKSIC, e V. VALKOVIC - A modified approach to the quantitative XRF analysis of thick targets. *X-ray Spectrometry*, 16: 125 - 130, 1987.
- ORLIC, I., J. MAKJANIC, D. RAOS, e V. VALKOVIC - A general way of solving matrix effect problems in elemental analysis by EDXRFS. *X-ray Spectrometry*, 17: 139 -143, 1988.
- ORTEC - Spectrochemical analysis of phosphate rock by energy dispersive X-ray fluorescence. Ortec Incorporated and EG & G Company, Oak Ridge, 6 p., 1976 (RT - Ortec Materials Analysis Division).
- PARREIRA, P. S. - Utilização da fluorescência de raios X no estudo da movimentação de alguns nutrientes em solos tratados com vinhaça. CENA/USP. Dissertação de Mestrado. 152 p., 1993.

- PAREKH, J. - Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of organic-rich soils and sediments. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, London, 50: 1 - 14, 1981.
- PIRES, J. M. e G. T. PRANCE - The vegetation types os the Brazilian Amazon. In: *Amazonia*. Pergamon Press, p. 109 -145, 1986.
- PUTZER, H. - The geological evolution of the Amazon Basin and its mineral rsorces. In: SIOLI, H. , ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers, p. 15-45, 1984.
- RACHETTI, A., e W. WEGSCHEIDER - A fundamental parameters approach including scattered radiation for mono-energetically excited samples in energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 188: 37 - 50, 1986.
- RHODES, J. R. - Portable radioisotope X-ray analysis techniques and applications. *Isot. Radiat. Technol.*, 8: 153 - 161, 1971.
- RICHEY, R. L., R. H. MEADE, E. SALATI, A. H. DEVOL, C. F. NORDIN Jr. e U. SANTOS. Water discharge and suspended sediment concentration in the Amazon River. *Water Resources Reserch*, 22 (5): 156-164, 1986.
- RICHEY, J. E.; R. H. MEADE; E. SALATI; A. H. DEVOL; C.F. NORDIN; U. S. SANTOS - Water discharge and suspended sediment concentration in the Amazon river. *Water Reserch Resources*. 22: 756-764, 1982-1984.
- RODRIGUEZ, G. C. e FUENTES, M. J. V. - Caracterización de minerales cubanos por fluorescencia de rayos X. *Nucleus*, 15: 27 - 30, 1993.

- RULE, J. H. - Assessment of trace elements geochemistry of Hampton Roads harbour and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology Water Science*, 8: 209-219, 1986.
- SALATI, E. e J. MARQUES - Climatology os the Amazon Region. In: SIOLI, H., ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publischer, p. 85-126, 1984.
- SALOMONS, W. e FORSTNER, U. - Metal in the hidrocycle. *Springer* , 1984.
- SANDERS, R. W., K. B. OLSEN, W. C. WEIMER, e K. K. NIELSON - Multielement analysis of unweighed oil samples by X-ray fluorecence spectrometry with two excitation sources. *Analytical Chemistry*, 55: 1911 - 1914, 1983.
- SIMABUCO, S. M. - Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios X com fontes radioativas (Cf - 252 e Am -241) na análise instrumental de alguns elementos em amostras de suplemento mineral para animais. ESALQ - CENA/USP. Dissertação de Mestrado. 153 p., 1984.
- SIMABUCO, S. M - Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. IPEN/USP. Tese de Doutorado. 133 p., 1993.
- SMITS, J. and R. VAN GRIEKEN - Optimization of a simple spotting procedure for x-ray fluorecence analysis of waters. *Analytica Chimica Acta*, 88: 97 - 107, 1977.
- SIOLI, H. - Tropical River: The Amazon. In: B. A. WHITTON ed. *River Ecology*. U. C. Press, p. 461-487, 1975a.

- SIOLI, H. - Tropical River as Expressions of their Terrestrial Environments. In: GOLLEY, F. B. e E. MEDINA, eds., *Tropical Ecological Systems Trends in Terrestrial and Aquatic Research*, Springer - Verlag, p. 289 - 312, 1975b.
- SIOLI, H. The Amazon and its main affluents: Hidrography, morphology of the river courses and river types. In: SIOLI, H. ed. *The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publiscers, p. 127-165, 1984.
- STALLARD, R. F. e J. M. EDMOND - Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and Weathering environment of the dissolved load. *J. of Geoph. Res.*, 88: 9671-9688, 1983.
- STALLARD, R. F. - Weathering and erosion in the Humid Tropics. In: Lerman. A. and M. Meybeck, eds., *Physical and Chemical Weathering, in Geochemical Cycles*. Dordrecht, Kliwer Academic Publisher, p. 225-246, 1988
- STEHR, K. C. - Energy dispersive XRF analysis of lubricating oil additives with secondary target excitation and the EXACT fundamental parameters program. *Advances in X - ray Analysis.*, 25: 173 - 176, 1982.
- VICTÓRIA, R. L., L. A. MARTINELLI, J. E. RICHEY, H. A. DEVOL, B.R. FORSERGAND, M.N. G. RIBEIRO - Spatial and temporal variations in soil chemistry on the Amazon Floodplain. *Geojournal*, 19 (1): 45 - 52, 1989.
- WEGRZYNEK, D., B. HOLYNSKA & T. PILARSKI - The fundamental parameter method for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of intermediate thickness samples with the use of monochromatic excitation. *X-ray Spectrometry*, 22: 80 - 85, 1993.

WHEELER, B. D., e N. JACOBUS - Quantitative analysis of 300 and 400 series stainless steel by energy dispersive X-ray fluorescence. Ortec, 12 p. (s/d).

WHEELER, B. D.; BARTELL, D. M. e COORER, J. A. - Chemical analysis of Portland cement by energy dispersive X-ray fluorescence. Ortec Incorporated and EG & G Company, Oak Ridge, 432: 11 p., s.d.

YAKUBOVICH, A. L. - X-ray radiometric analysis of the element composition of materials. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 5: 79 - 89, 1970.

YAP, C. T., P. P. SALIGAN, e V. LEENANUPAN - A rapid EDXRF method of simultaneous quantitative elemental analysis using an annular Cd-109 source. *Applied Spectroscopy*, Baltimore, 41 (5): 906 - 908, 1987.

9 - APÊNCICES


```

int g,n,cf,tt,tc,x,i,j,a,nel,st,st1,ne,set,Z[25];/* variaveis contadoras. armazenadoras n'
atom. */
FILE *fp;

float aux,menor,SC,Sl,*mat; /* VARIAVEIS AUXILIARES */
float AE[45][45]; /* AE-coef.abs.ener.caract. */
float p[2],Ai[40],li[50],ap[50];
/* p-pico coer.e inc. ; E-p/calc.Ai->en.carac. ; li-taxa de contagem dos elementos
; ap-area do pico(elem) */
float W[50]; /* W-fracao; */
float XC,Xl,AC,Al,Xi,m,S,S1; /* XC-coef.abs.en.coer; Xl-c.a.e.inc.;m-massa;
Ai-fat.cor.abs.en.carac.; Xi-1.7d(wi*fi(Ec))+d(wi*fi(Ei))
S e S1 -Sch,Si e Scd e Sid e prod.Wi x (C,l ou EC,EI);AC-fat.cor.ab.en.coer.
;Al-fat.cor.abs.en.inc. */
float get_float(float); /* leitura do teclado */
float val(char *);

char ch,flag,op,arq[40],el[50]; /* var. p/ opcao menus, controle posicao */

inicio() /* rotina p/ entrada de path do arquivo e dados iniciais
*/
{
cursor(1);textattr(0x7);clrscr();
textattr(atribtext);
sombra(1,1,80,25,0);
if(cf==0)
{m=0;gotoxy(5,3);printf("Massa : ");
while(m<=0) m=get_float(aux);
textattr(atribtext);gotoxy(13,3);cprintf("%.5f ",m);}
abr();
gotoxy(10,15);printf("Aguarde, lendo arquivo...");
while((fp=fopen(arq,"r"))==NULL)
{
textattr(atribdest);gotoxy(5,11);cprintf("Erro na abertura do arquivo !");
abr();gotoxy(10,15);printf("Aguarde, lendo arquivo...");fp=fopen(arq,"r");
textattr(atribtext);gotoxy(5,11);cprintf("
");
}
le();
gotoxy(10,15);printf("
");
fclose(fp);
escol();
if(cf==0)
{

```

DADOS DOS COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DE MASSA NA ENERGIA CARACTERISTICA DOS ELEMENTOS DESDE B ATÉ Zr (Anexo I.3)

```

}
}

norm(void)      /* rotina p/ normalizacao das fracoes */
{
for(x=cf;x<nel;x++)
{
li[x] = ap[x]/tc;
if(cf==0)
W[x] = li[x]/(m*Si[Z[x]]);
else
W[x] = li[x]/(m*SiF[Z[x]]);
}
li[45] = p[0]/tc;
li[46] = p[1]/tc;
}

fatesp(void)    /* rotina p/calc. fator de espalhamento coer. e incoer. */
{
S = S1 = 0 ;

for ( x=0 ; x<nel ; x++ )
if (Z[x]>12)
{
if(cf!=0)
{
S += ( W[x] * ECF[Z[x]] );
S1 += ( W[x] * EIF[Z[x]] );
}
else
{
S += ( W[x] * EC[Z[x]] );
S1 += ( W[x] * EI[Z[x]] );
}
}
}
SC=S;
S1=S1;
if(cf==0)
{
S =(li[45]/(GC*AC*Ec)-S);
S1=(li[46]/(GI*AI*Ei)-S1);
}
}

```

```

else
{
  S =(li[45]/(GCF*AC*EcF)-S);
  S1=(li[46]/(GIF*AI*EiF)-S1);
}
li[47] = S/S1; /* razao entre as secoes de choque */
}

fatcor(void) /* rotina p/calc. fator correcao absorcao */
{
  S = S1 = 0 ;
  for ( x=0 ; x<nel ; x++ )
  {
    if(cf!=0)
    {
      S += ( W[x] * CF[Z[x]] );
      S1 += ( W[x] * IF[Z[x]] );
    }
    else
    {
      S += ( W[x] * C[Z[x]] );
      S1 += ( W[x] * I[Z[x]] );
    }
  }
  XC = 2.7 * S ;
  XI = 1.7 * S + S1 ;
  AC = ( ( 1 - ( exp ( - XC * m ) ) ) ) / XC ) ;
  AI = ( ( 1 - ( exp ( - XI * m ) ) ) ) / XI ) ;
}

apre() /* rotina p/ apresentacao dos valores, bem como sua impressao */
{
  if(op!='P'&&op!='p')
  {
    textattr(atribtext);
    clrscr();
    textattr(0x4f);
    sombra(4,1,36,7+nel,1);
    W[49]=0;i=3;
    while(arq[i+1]!='.')
      ++i;
    ch=arq[i];g=i+4;
    while(ch!='\')
    {

```

```

gotoxy(g,2);
printf("%c".ch);
gotoxy(g,3);
printf("%c".ch);
if(arq[i]=='F'&&arq[i+1]=='E')
  x=i;
  i--;g--;
  ch=arq[i];
}
gotoxy(4+x,2);printf("CD");
gotoxy(10,5);printf("elemento  fracao");
for (x=0;x<nel;x++)
{
  gotoxy(9,6+x);
  printf("  %c%c    %.4e",el[x],el[x+25],W[x]);
  W[49] += W[x] ;
}
gotoxy(10,wherey()+1);
printf("d(wi)    %.4e",W[49]);
gotoxy(60, 13);printf("<P> Imprime...");
op=getch();
if(op=='P' || op=='p')
  apre();
}
else
{
W[49]=0;i=3;g=0;
while(arq[i+1]!='.')
  i++;
while(arq[i-1]!='\')
  i--;
ch=arq[i];
fprintf(stdprn, "\n");
fprintf(stdprn, "_____ \n");
fprintf(stdprn, " ");
while(ch!='.')
{
  fprintf(stdprn, "%c", ch);
  if(arq[i]=='F'&&arq[i+1]=='E')
  {
    arq[30+g]='C';g++;
    arq[30+g]='D';
  }
}
else

```

```

{
  if(arq[i-1]!='F'&&arq[i+1]!='E')
    arq[30+g]=ch;
}
g++;i++;
ch=arq[i];
}
for(i=0;i<8-g;i++)
  fprintf(stdprn," ");
fprintf(stdprn,"          |\n");
fprintf(stdprn,"          ");
for(i=0;i<g;i++)
  fprintf(stdprn,"%c",arq[30+i]);
for(i=0;i<8-g;i++)
  fprintf(stdprn," ");
fprintf(stdprn,"          |\n");
fprintf(stdprn,"          elemento   fracao          |\n");
for (x=0;x<nel;x++)
{
  fprintf(stdprn,"          %c%c          %.4e          |\n",el[x],el[x+25],W[x]);
  W[49] += W[x] ;
}
fprintf(stdprn,"          |\n");
fprintf(stdprn,"          Som(wi)          %.4e          |\n",W[49]);
fprintf(stdprn,"          _____|\n");
}
}

```

fatcen()

```

{
  if(st==1)
    ne=nel-2;
  else
    ne=nel;
  for ( i=0 ; i<ne ; i++ )
  {
    S = S1 = 0 ;
    for ( x=0 ; x<nel ; x++ )
    {
      if(cf!=0)
        S += ( W[x] * CF[Z[x]] );
      else
        S += ( W[x] * C[Z[x]] );
      if(Z[i]>12)

```

```

    S1 += ( W[x] * AE[Z[x]][Z[i]] );
}
Xi = 1.7 * S + S1 ;
S = -(log(0.01))/Xi; /* S -> massa critica */
if (S>m)
    Ai[i] = ( ( 1 - ( exp ( - Xi * m ) ) ) / Xi );
else
    Ai[i] = ( 1 / Xi );
}
}
int cursor(int flag) /* desliga/liga cursor */
{
    char MDA;
    if(!flag)
    {
        _AH=1;_CX=0x2000;geninterrupt(0x10);
    }
    else
    {
        _AH=15;geninterrupt(0x10);MDA=( _AL==7);
        _AH=1;_CX=MDA ? 0x0b0c : 0x0607;geninterrupt(0x10);
    }
}

sombra(char as,char b,char c,char d,char flag) /* simula um sombreado nas janelas
*/
{
    char far *p,far *s;
    struct text_info t;
    int x,y,k,kk,sinal=1,z=2;
    char ch='D';
    union REGS in;
    gettextinfo(&t);
    in.h.ah=15;
    int86(0x10,&in,&in);
    p=s=(in.h.al==7?0xb0000000:0xb8000000); /* MDA ? */
    s+=160*b+((as+1)*2)+1;
    if(flag) {
        for(k=0;k<=d-b;k++) {
            for(kk=0;kk<=c-as;kk++) {*s&=0x8f;s+=2;}
            s+=160-(kk*2); }
    }
    window(as,b,c,d):clrscr();
    x=c-as;

```

```

p+=160*(b-1)+((as-1)*2);
for(kk=0;kk<2;kk++) {
  for(k=0;k<2;k++) {
    for(y=0;y<x;y++){
      *p=ch;p+=z; }
    x=d-b;
    ch='3';z=160*sinal; }
    sinal=-1;ch='D';z=-2;x=c-as;}
    *p='Z';*(p+=x*2)='?';x=(d-b)*160;*(p+=x)='Y';x=(c-as)*2;*(p-=x)='@';
    window(t.winleft,t.wintop,t.winright,t.winbottom);
  }
}

```

```

menu() /* menu principal */
{
  textattr(0x4f);
  clrscr();
  textattr(atribtext);
  sombra(18,6,63,17,1);
  gotoxy(21,8);
  printf("1 - Apresenta os elementos e suas fracoes");
  gotoxy(21,10);
  printf("2 - Reentrada de dados");
  gotoxy(21,12);
  printf("0 - Sai");
  gotoxy(21,14);
  printf("Opcao :");
  while ( op < 48 || op > 50 )
  {
    gotoxy(29,14);
    op = getch();
  }
  switch (op)
  {
    case 49 : apre();
              op='1';
              break;
    case 50 : st=0;st1=9;cf=0;nel=0;menor=.02;set=1;
              for(i=0;i<50;i++) Z[i]=0;
              inicio();
              norm();
              op='2';
              break;
  }
}

```

```
wss() /* rotina p/ normalizacao das fracoes nas iteracoes */
```

```
{
  if(st==1)
    nel-=2;
  Z[nel]=1;
  if(cf==0)
  {
    Z[nel]=5;
    for(x=5;x<20;x++)
    {
      if((EC[x]/EI[x])<=(li[47]))
        if((EC[x]/EI[x])>(EC[Z[nel]]/EI[Z[nel]]))
        {
          Z[nel]=x;
          Z[nel+1]=x+1;
        }
    }
  }
}
```

```
W[nel]=-(((EC[Z[nel+1]]*S1)-(S*EI[Z[nel+1]]))/((EC[Z[nel]]*EI[Z[nel+1]])-(EC[Z[nel+1]]*EI[Z[nel]])));
```

```
W[nel+1]=-(((EC[Z[nel]]*W[nel])-S)/EC[Z[nel+1]]);
```

```
W[49]=(W[nel]+W[nel+1]);
```

```
W[nel]/=W[49];
```

```
W[nel+1]/=W[49];
```

```
W[49]=1;
```

```
for(x=0;x<nel;x++)
```

```
W[49]-=W[x];
```

```
W[nel]*=W[49];
```

```
W[nel+1]*=W[49];
```

```
}
```

```
else
```

```
{
```

```
for(x=1;x<20;x++)
```

```
{
```

```
if((ECF[x]/EIF[x])<=(li[47]))
```

```
if((ECF[x]/EIF[x])>(ECF[Z[nel]]/EIF[Z[nel]]))
```

```
{
```

```
Z[nel]=x;
```

```
Z[nel+1]=x+1;
```

```
}
```

```
}
```

```
W[nel]=-(((ECF[Z[nel+1]]*S1)-(S*EIF[Z[nel+1]]))/((ECF[Z[nel]]*EIF[Z[nel+1]])-(ECF[Z[nel+1]]*EIF[Z[nel]])));
```

```

W[nel+1]=-(((ECF[Z[nel]]*W[nel])-S)/ECF[Z[nel+1]]);
W[49]=(W[nel]+W[nel+1]);
W[nel]/=W[49];
W[nel+1]/=W[49];
W[49]=1;
for(x=0;x<nel;x++)
    W[49]-=W[x];
W[nel]*=W[49];
W[nel+1]*=W[49];
}
st=1;
nel+=2;
}

err() /* estatística de erro p/ iteracoes */
{
menor=0;
for(x=cf;x<nel-2;x++)
{
W[20+x]=W[x];
if(cf==0)
W[x]=li[x]/(Ai[x]*Si[Z[x]]);
else
W[x]=li[x]/(Ai[x]*SiF[Z[x]]);
aux=((W[x]-W[20+x])/W[x])*100;
if(aux<0)
aux*=-1;
if(menor<aux)
menor=aux;
}
}

float get_float(float numero) /* leitura de valores c/ponto flutuante */
{
int b=0;
char s[40],*space;
unsigned char c;
char col=wherex(),colf;
flag=0;
numero=0;
textattr(atribdest);
if(st1==3)
cprintf(" %2.0f ",numero);
else

```

```

cprintf(" %8.0f ".numero);
colf=wherex();gotoxy(col,wherey());
space=(char *)calloc(colf-col+1,1);for(c=0;c<colf-col;c++) *(space+c)=32;
for(;;) {
while(isalpha(c=getch()));
if(!c) { if((c=getch())==77 && b<=st1) { /* seta direita */
gotoxy(wherex()+1,wherey());b++;continue;}
if(c==75 && b) { /* seta esquerda */
gotoxy(wherex()-1,wherey());b--;continue;}
gotoxy(wherex()-b,wherey());b=wherex();textattr(atribtext);
flag=c;gotoxy(b,wherey());return('\0');}
if(c==13 || b>st1) { *(s+b]='\0';gotoxy(col,wherey());
textattr(atribtext);
if(!b) {flag=13;
break; }
break; }
if(!b) {cprintf("%s",space);gotoxy(col,wherey());}
if(c==27) {textattr(atribtext);flag=27;return('\0');}
if(c==8) {
if(!b) continue;
gotoxy(wherex()-1,wherey());putchar(32);gotoxy(wherex()-1,wherey());
b--;continue;}
putch(*(s+b++)=c);
}
return(val(s));
}

```

```

float val(char *s) /* subrotina p/valores pto. flutuante */
{
float valor=0,f=10.0;
while(*s) {
if(isalpha(*s)) { valor=0.0;break; }
if(*s=='.') {f=1; *s++;}
if(f==10.0) valor=valor*f+(*(s++)-'0');
else valor+=(*(s++)-'0')*(f*=0.1);
}
return(valor);
}

```

```

cff() /* sequencia completa p/ iteracoes */
{
if(cf!=0)
{
inicio();
}
}

```

```

    norm();
}
while(menor>=0.01)
{
    fatcor();
    fatesp();
    wss();
    fatcen();
    err();
}
}

```

```

le() /* rotina p/ ler arquivo extensao .ASR */
{
    x=0;tc=0;
    while(x!=3)
    {
        ch=getc(fp);
        if(ch=='\n')
            x++;
    }
    ch=getc(fp);
    while(ch!=10)
    {
        tc*=10;
        tc+=ch-48;
        ch=getc(fp);
    }
    ch=getc(fp);
    x=0;
    while(ch!=10)
        ch=getc(fp);
    ch=getc(fp);
    x=0;
    while(ch!=10)
    {
        if(ch>47&&ch<58)
        {
            x*=10;
            x+=ch-48;
        }
        ch=getc(fp);
    }
    x+=cf;
}

```

```
for(n=cf;n<x;n++)
{
  Z[n]=0;
  ap[n]=0;
  i=0;
  while(i!=2)
  {
    ch=getc(fp);
    i++;
  }
  ch=getc(fp);
  while(i!=4)
  {
    if(ch>47&&ch<58)
    {
      Z[n]*=10;
      Z[n]+=ch-48;
    }
    ch=getc(fp);
    i++;
  }
  while(i!=22)
  {
    ch=getc(fp);
    i++;
  }
  ch=getc(fp);
  while(i!=28)
  {
    if(ch>47&&ch<58)
    {
      ap[n]*=10;
      ap[n]+=ch-48;
    }
    ch=getc(fp);
    i++;
  }
  while(ch!=10&&ch!=EOF)
  ch=getc(fp);
}
for(n=0;n<2;n++)
{
  p[n]=0;
  i=0;
```

```

if(cf==0&&p[0]==0)
{
while(arq[i]!='.')
i++;
arq[i]='#';arq[i+1]='.';arq[i+2]='A';arq[i+3]='S';arq[i+4]='R';
while((fp=fopen(arq,"r"))==NULL)
{
textattr(atribdest);gotoxy(5,11);cprintf("Erro abertura arquivo 'picos(coer.inc.)' !");
gotoxy(5,13);cprintf("Entre com o nome do arquivo de picos : ");
abr();gotoxy(10,15);fp=fopen(arq,"r");textattr(atribtext);
gotoxy(5,11);cprintf("
");
gotoxy(5,13);cprintf("
");
}
i=-4;
}
while(i!=2)
{
ch=getc(fp);
if(ch=='\n')
i++;
}
while(i!=22)
{
ch=getc(fp);
i++;
}
ch=getc(fp);
while(i!=31)
{
if(ch>47&&ch<58)
{
p[n]*=10;
p[n]+=ch-48;
}
ch=getc(fp);
i++;
}
while(ch!=10)
ch=getc(fp);
}
}

abr() /* indicacao de path de arquivo e procura do arquivo de Fe */
{

```

```

static n;
if(cf!=0)
{
while(arq[i]!='#')
i++;
arq[i]='.';arq[i+1]='A';arq[i+2]='S';arq[i+3]='R';
for(x=g;x<g+8;x++)
{
if(arq[x]=='C'&&arq[x+1]=='D')
{
arq[x]='F';
arq[x+1]='E';
}
}
}
else
{
arq[0]='C';textattr(atribdest);gotoxy(26,5);cprintf("C");
gotoxy(5,5);printf("Drive arquivo .ASR : ");
ch=toupper(getch());
if(ch!=13)
arq[0]=ch;
textattr(atribtext);
gotoxy(26,5);cprintf("%c",arq[0]);
arq[1]='.';arq[2]='\';g=2;
gotoxy(5,7);printf("Diretorio arquivo : ");
textattr(atribdest);cprintf("\t\t\t\t\t");
if(set==1)
{
while(arq[g+1]!='.')
g++;
while(arq[g]!='\')
g--;
for(i=2;i<g+1;i++)
{gotoxy(24+i,7);cprintf("%c",arq[i]);}
}
gotoxy(27,7);ch=toupper(getch());
if(set==1&&ch==13)
{
n=g;gotoxy(26,7);
cprintf("\t\t\t\t\t");
}
}
else
{

```

```

n=3;gotoxy(26,7):
cprintf("\l          ");
}
while(ch!=13&&ch<26)
{
if(ch==8||ch==0)
{
if(ch==0) ch=getch();
if((ch==75||ch==8)&&n>3)
{ n--;arq[n]=32;gotoxy(24+n,7);printf(" \l ");gotoxy(24+n,7);
}
ch=32;
}
else
if(ch>32&&ch<124)
{
arq[n]=ch;gotoxy(24+n,7);printf("%c\l",ch);gotoxy(25+n,7);
n++;
}
}
if(n<26)
ch=toupper(getch());
}
if(n>3)
arq[n]="\l";
g=2;textattr(atribtext);
gotoxy(26,7);cprintf("          ");
while(g<=n)
{gotoxy(24+g,7);cprintf("%c",arq[g]);g++;}
gotoxy(5,9);printf("Nome do arquivo(CD): ");
textattr(atribdest);cprintf("          ");
gotoxy(26,9);ch=toupper(getch());n++;i=26-n;
while(ch!='.'&&ch!=13&&n<g+8)
{
if(ch==8||ch==0)
{
if(ch==0) ch=getch();
if((ch==75||ch==8)&&n>g)
{ n--;arq[n]=32;gotoxy(i+n,9);printf(" ");gotoxy(i+n,9); }
ch=32;
}
else
if(ch>32&&ch<124)
{
arq[n]=ch;gotoxy(i+n,9);printf("%c",ch);
}
}
}

```

```

    n++;
}
if(n<g+8)
    ch=toupper(getch());
}
arq[n]='.';
arq[n+1]='A';
arq[n+2]='S';
arq[n+3]='R';
x=g;i=26-x;textattr(atribtext);
gotoxy(26,9);cprintf("      ");
while(x<=n+3)
{gotoxy(i+x,9);cprintf("%c".arq[x]);x++;}
}
}

```

escol() /* rotina especifica p/ escolha de elementos a iterar */

```

{
    ch='3';
    ele();
    textattr(atribtext);
    window(3,5,78,24);clrscr();window(1,1,80,25);
    gotoxy(5,5);printf("Marque com um 'Enter' os elementos que deseja, 'Esc' encerra.");
    gotoxy(5,7);printf("Para limpar tudo, tecle *****");
    gotoxy(45,7);printf("elemento  area do pico");
    for(n=cf;n<x;n++)
    {gotoxy(47,8+n-cf);printf("%c%c    %7.0f",el[n-cf],el[n+25-cf],ap[n]);}
    textattr(atribdest);
    cursor(0);
    gotoxy(46,8);cprintf("%c%c",el[0],el[25]);
    op=getch();
    n=cf;
    while(op!=27)
    {
        if(op==80&& n<x-1)
        {
            textattr(atribtext);
            gotoxy(46,8+n-cf);cprintf(" %c%c ",el[n-cf],el[n+25-cf]);
            n++;
            textattr(atribdest);
            gotoxy(46,8+n-cf);cprintf("%c%c",el[n-cf],el[n+25-cf]);
        }
        if(op==72&& n>cf)
        {

```

```

textattr(atribtext);
gotoxy(46,8+n-cf);cprintf(" %c%c ",el[n-cf],el[n+25-cf]);
n--;
textattr(atribdest);
gotoxy(46,8+n-cf);cprintf("%c%c",el[n-cf],el[n+25-cf]);
}
if(op==13&& n<x-1)
{
ch=' ';
for(i=x;i<x+nel;i++)
if(Z[n]==Z[i])
ch='n';
if(ch==' ')
{
Z[x+nel]=Z[n];
ap[x+nel]=ap[n];
nel++;
textattr(atribmensa);
gotoxy(36,7+nel-cf);cprintf(" %c%c ",el[n-cf],el[n+25-cf]);
textattr(atribtext);
gotoxy(46,8+n-cf);cprintf(" %c%c ",el[n-cf],el[n+25-cf]);
n++;
textattr(atribdest);
gotoxy(46,8+n-cf);cprintf("%c%c",el[n-cf],el[n+25-cf]);
}
else
{
gotoxy(10,18);printf("Elemento ja selecionado...");getch();
gotoxy(10,18);printf("
");
}
}
else
if(op==13&& n==x-1)
{
ch=' ';
for(i=x;i<x+nel;i++)
if(Z[n]==Z[i])
ch='n';
if(ch==' ')
{
Z[x+nel]=Z[n];
ap[x+nel]=ap[n];
nel++;
textattr(atribmensa);

```

```

    gotoxy(36,7+nel-cf);cprintf(" %c%c ",el[n-cf],el[n+25-cf]);
}
else
{
    gotoxy(10,18);printf("Elemento ja selecionado...");getch();
    gotoxy(10,18);printf("
");
}
}
if(op==42)
{
    nel=cf;
    textattr(atribtext);
    window(35,6,40,24);
    clrscr();
    window(01,01,80,25);
}
op=getch();
}
for(n=cf;n<nel;n++)
{
    Z[n]=Z[x+n];
    ap[n]=ap[x+n];
}
op=' ';
}

ele() /* rotina p/ codificar numero atomico p/ elemento atomico */
{
    static i=0,j,k,f,l,b,a;
    k=cf;b=0;a=0;
    if(ch=='3')
    {
        f=1;k=x;b=cf;
    }
    else
        f=3;
    for(i=0;i<f;i++)
    {
        l=1;
        fp=fopen("fe.dat","r");
        if(fp==NULL)
        {
            gotoxy(20,21);printf("Arquivo FE.DAT nao encontrado!");
            exit(1);
        }
    }
}

```

```

}
for(j=b;j<k;j++)
{
while(l<(2*Z[j]))
{
ch=getc(fp);
l++;
}
el[j-b+a]=ch;
ch=getc(fp);l++;
el[j+25-b+a]=ch;
}
if(i==0)
{
b=k;k=nel-2;
fclose(fp);
}
else
{
b=k;k+=2;
fclose(fp);
}
if(i==0)
a=cf;
if(i==1)
a=x;
}
fclose(fp);
}

main() /* rotina principal */
{
st=0;st1=9;cf=0;nel=0;
inicio();
norm();
menor=.02;
op='2';
while ( op != '0' )
{
if(op=='2')
{
cff();
cf=nel=nel-2;st=0;
menor=.02;

```

```
    cff();  
    ele();  
    apre();  
}  
menu();  
}  
textattr(0x7);  
clrscr();  
cursor(1);  
}
```

Anexo I.3 - Coeficiente de absorção de massa dos elementos B ao Nb, nas energias características dos elementos Al ao Zr.

ELEM.	Coeficiente de Absorção de Massa ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na Energia Característica (keV)						
	Al (1.487)	Si (1.740)	P (2.013)	S (2.037)	Cl (2.622)	Ar (2.957)	K (3,313)
B	4.00E+02	2.42E+02	1.56E+02	1.04E+02	7.06E+01	4.86E+01	3.44E+01
C	7.42E+02	4.55E+02	2.96E+02	1.98E+02	1.36E+02	9.40E+01	6.69E+01
N	1.15E+03	7.11E+02	4.67E+02	3.15E+02	2.17E+02	1.52E+02	1.08E+02
O	1.64E+03	1.03E+03	6.80E+02	4.63E+02	3.21E+02	2.26E+02	1.62E+02
F	2.09E+03	1.33E+03	8.86E+02	6.07E+02	4.25E+02	2.97E+02	2.17E+02
Ne	2.81E+03	1.81E+03	1.22E+03	8.41E+02	5.92E+02	4.21E+02	3.06E+02
Na	3.35E+03	2.20E+03	1.49E+03	1.03E+03	7.34E+02	5.26E+02	3.85E+02
Mg	4.19E+03	2.78E+02	1.89E+03	1.32E+03	9.47E+02	6.83E+02	5.02E+02
Al	4.24E+02	3.11E+03	2.22E+03	1.58E+03	1.14E+03	8.17E+02	6.03E+02
Si	5.65E+02	3.59E+02	2.74E+03	2.02E+03	1.44E+03	1.02E+03	7.47E+02
P	6.91E+02	4.39E+02	2.96E+02	2.09E+03	1.55E+03	1.16E+03	8.67E+02
S	8.80E+02	5.60E+02	3.78E+02	2.61E+02	1.82E+03	1.38E+03	1.05E+03
Cl	1.03E+03	6.56E+02	4.43E+02	3.06E+02	2.17E+02	1.51E+03	1.18E+03
Ar	1.16E+03	7.43E+02	5.02E+02	3.47E+02	2.46E+02	1.77E+02	1.18E+03
K	1.49E+03	9.55E+02	6.46E+02	4.47E+02	3.17E+02	2.28E+02	1.68E+02
Ca	1.81E+03	1.16E+03	7.84E+02	5.43E+02	3.86E+02	2.77E+02	2.04E+02
Sc	1.96E+03	1.26E+02	8.53E+02	5.92E+02	4.21E+02	3.03E+02	2.23E+02
Ti	2.21E+03	1.42E+02	9.66E+02	6.71E+02	4.78E+02	3.45E+02	2.53E+02
V	2.46E+03	1.59E+03	1.08E+03	7.54E+02	5.37E+02	3.88E+02	2.86E+02
Cr	2.83E+03	1.83E+03	1.25E+03	8.72E+02	6.22E+02	4.50E+02	3.31E+02
Mn	3.14E+03	2.03E+03	1.39E+03	9.72E+02	6.94E+02	5.03E+02	3.71E+02
Fe	3.57E+03	2.32E+03	1.59E+03	1.11E+03	7.97E+02	5.78E+02	4.27E+02
Co	3.88E+03	2.53E+03	1.74E+03	1.22E+03	8.75E+02	6.35E+02	4.69E+02
Ni	4.45E+03	2.91E+03	2.01E+03	1.41E+03	1.01E+03	7.35E+02	5.44E+02
Cu	4.64E+03	3.05E+03	2.11E+03	1.48E+03	1.07E+03	7.75E+02	5.74E+02
Zn	5.07E+03	3.35E+03	2.33E+03	1.64E+03	1.18E+03	8.61E+02	7.42E+02
Ga	5.34E+03	3.54E+03	2.47E+03	1.74E+03	1.25E+03	9.25E+02	6.81E+02
Ge	5.74E+03	3.81E+03	2.66E+03	1.88E+03	1.36E+03	1.00E+03	7.40E+02
As	5.39E+03	4.11E+03	2.88E+03	2.04E+03	1.48E+03	1.09E+03	8.08E+02
Se	3.97E+03	4.35E+03	3.04E+03	2.16E+03	1.57E+03	1.16E+03	8.60E+02
Br	1.05E+03	4.19E+03	3.34E+03	2.38E+03	1.73E+03	1.27E+03	9.50E+02
Kr	1.15E+03	4.48E+03	3.53E+03	2.51E+03	1.83E+03	1.35E+03	1.01E+03
Rb	1.28E+03	8.50E+02	3.35E+03	2.73E+03	1.99E+03	1.47E+03	1.10E+03
Sr	1.41E+03	9.38E+02	3.54E+03	2.93E+03	2.14E+03	1.58E+03	1.18E+03
Y	1.57E+03	1.04E+03	7.29E+02	2.77E+03	2.31E+03	1.71E+03	1.28E+03
Zr	1.71E+03	1.14E+03	7.97E+02	2.95E+03	2.47E+03	1.83E+03	1.38E+03
Nb	1.87E+03	1.25E+03	8.73E+02	6.24E+02	2.32E+03	1.99E+03	1.48E+03

Coeficiente de Absorção de Massa ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na Energia Característica (keV)

ELEM.	Ca (3.691)	Sc (4.089)	Ti (4.509)	V (4.950)	Cr (5.412)	Mn (5.895)	Fe (6.399)
B	2.47E+01	1.79E+01	1.34E-01	9.99E+00	7.64E+00	5.84E+00	4.55E+00
C	4.83E+01	3.50E+01	2.64E+01	1.97E+01	1.51E+01	1.15E+01	8.99E+00
N	7.86E+01	5.72E+01	4.32E-01	3.24E+01	2.49E+01	1.91E+01	1.49E+01
O	1.18E+02	8.66E+01	6.56E+01	4.94E+01	3.80E+01	2.92E+01	2.28E+01
F	1.59E+02	1.17E+02	8.89E+01	6.71E+01	5.18E+01	3.99E+01	3.13E+01
Ne	2.25E+02	1.66E+02	1.27E+02	9.62E+01	7.46E+01	5.75E+01	4.52E+01
Na	2.84E+02	2.11E+02	1.62E+02	1.23E+02	9.55E+01	7.39E+01	5.82E+01
Mg	3.73E+02	2.78E+02	2.13E+02	1.63E+02	1.27E+02	9.86E+01	7.78E+01
Al	4.50E+02	3.37E+02	2.60E+02	1.99E+02	1.56E+02	1.21E+02	9.59E+01
Si	5.61E+02	4.24E+02	3.28E+02	2.52E+02	1.98E+02	1.54E+02	1.22E+02
P	6.51E+02	4.90E+02	3.81E+02	2.94E+02	2.31E+02	1.81E+02	1.44E+02
S	7.87E+02	5.93E+02	4.63E+02	3.58E+02	2.83E+02	2.22E+02	1.77E+02
Cl	8.82E+02	6.58E+02	5.14E+02	4.01E+02	3.18E+02	2.50E+02	2.00E+02
Ar	9.20E+02	7.12E+02	5.59E+02	4.34E+02	3.44E+02	2.72E+02	2.18E+02
K	1.13E+03	8.69E+02	6.83E+02	5.33E+02	4.24E+02	3.35E+02	2.70E+02
Ca	1.52E+02	9.86E+02	7.85E+02	6.18E+02	4.93E+02	3.91E+02	3.14E+02
Sc	1.66E+02	1.25E+02	8.12E+02	6.46E+02	5.19E+02	4.12E+02	3.32E+02
Ti	1.89E+02	1.42E+02	1.10E+02	8.46E+01	5.93E+02	4.56E+02	3.58E+02
V	2.13E+02	1.60E+02	1.24E+02	9.55E+01	7.52E+01	4.89E+02	3.99E+02
Cr	2.47E+02	1.86E+02	1.44E+02	1.11E+02	8.74E+01	6.86E+01	4.92E+02
Mn	2.77E+02	2.08E+02	1.62E+02	1.25E+02	9.81E+01	7.70E+01	6.16E+01
Fe	3.19E+02	2.40E+02	1.86E+02	1.44E+02	1.13E+02	8.89E+01	7.10E+01
Co	3.51E+02	2.65E+02	2.05E+02	1.59E+02	1.25E+02	9.82E+01	7.85E+01
Ni	4.07E+02	3.07E+02	2.38E+02	1.84E+02	1.45E+02	1.14E+02	9.13E+01
Cu	4.31E+02	3.25E+02	2.52E+02	1.95E+02	1.54E+02	1.21E+02	9.68E+01
Zn	4.79E+02	3.62E+02	2.81E+02	2.18E+02	1.72E+02	1.35E+02	1.08E+02
Ga	5.11E+02	3.86E+02	3.01E+02	2.33E+02	1.84E+02	1.45E+02	1.16E+02
Ge	5.56E+02	4.21E+02	3.28E+02	2.54E+02	2.01E+02	1.58E+02	1.27E+02
As	6.08E+02	4.61E+02	3.59E+02	2.78E+02	2.20E+02	1.73E+02	1.39E+02
Se	6.49E+02	4.92E+02	3.83E+02	2.97E+02	2.35E+02	1.86E+02	1.49E+02
Br	7.17E+02	5.45E+02	4.25E+02	3.30E+02	2.61E+02	2.06E+02	1.65E+02
Kr	7.63E+02	5.79E+02	4.53E+02	3.52E+02	2.79E+02	2.20E+02	1.76E+02
Rb	8.31E+02	6.32E+02	4.94E+02	3.85E+02	3.05E+02	2.41E+02	1.93E+02
Sr	8.97E+02	6.84E+02	5.35E+02	4.17E+02	3.30E+02	2.61E+02	2.10E+02
Y	9.75E+02	7.44E+02	5.83E+02	4.54E+02	3.61E+02	2.85E+02	2.29E+02
Zr	1.04E+03	7.98E+02	6.26E+02	4.88E+02	3.88E+02	3.07E+02	2.47E+02
Nb	1.13E+03	8.60E+02	6.75E+02	5.27E+02	4.19E+02	3.32E+02	2.67E+02

Coeficiente de Absorção de Massa ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na Energia Característica (keV)							
ELEM.	Co (6.915)	Ni (7.472)	Cu (8.041)	Zn (8.641)	Ga (9.243)	Ge (9.875)	As (10.532)
B	3.60E+00	2.95E+00	2.31E+02	1.89E+02	1.56E+00	1.30E+00	1.10E+00
C	7.09E+00	5.79E+00	4.51E+00	3.65E+00	2.98E+00	2.47E+00	2.06E+00
N	1.17E+01	9.57E+00	7.45E+00	6.02E+00	4.90E+00	4.04E+00	3.36E+00
O	1.80E+01	1.47E+01	1.15E+01	9.26E+00	7.54E+00	6.21E+00	5.15E+00
F	2.47E+01	2.02E+01	1.58E+01	1.28E+01	1.04E+01	8.56E+00	7.09E+00
Ne	3.59E+01	2.94E+01	2.29E+01	1.86E+01	1.51E+01	1.25E+01	1.03E+01
Na	4.63E+01	3.80E+01	2.97E+01	2.41E+01	1.97E+01	1.62E+01	1.35E+01
Mg	6.20E+01	5.10E+01	4.00E+01	3.25E+01	2.66E+01	2.20E+01	1.82E+01
Al	7.66E+01	6.31E+01	4.96E+01	4.03E+01	3.30E+01	2.73E+01	2.27E+01
Si	9.80E+01	8.09E+01	6.38E+01	5.20E+01	4.26E+01	3.53E+01	2.94E+01
P	1.16E+02	9.56E+01	7.55E+01	6.17E+01	5.07E+01	4.20E+01	3.50E+01
S	1.42E+02	1.18E+02	9.33E+01	7.63E+01	6.28E+01	5.22E+01	4.36E+01
Cl	1.61E+02	1.34E+02	1.06E+02	8.69E+01	7.17E+01	5.96E+01	4.95E+01
Ar	1.76E+02	1.46E+02	1.16E+02	9.55E+01	7.89E+01	6.57E+01	5.50E+01
K	2.18E+02	1.82E+02	1.45E+02	1.19E+02	9.86E+01	8.23E+01	6.90E+01
Ca	2.55E+02	2.13E+02	1.70E+02	1.40E+02	2.56E+02	2.16E+02	1.83E+02
Sc	2.69E+02	2.25E+02	1.80E+02	1.49E+02	1.24E+02	1.03E+02	8.70E+01
Ti	2.91E+02	2.46E+02	2.00E+02	1.66E+02	1.38E+02	1.15E+02	9.67E+01
V	3.26E+02	2.73E+02	2.19E+02	1.81E+02	1.51E+02	1.26E+02	1.07E+02
Cr	4.09E+02	3.28E+02	2.47E+02	2.01E+02	1.69E+02	1.44E+02	1.23E+02
Mn	3.93E+02	3.33E+02	2.70E+02	2.24E+02	1.87E+02	1.57E+02	1.33E+02
Fe	5.73E+01	3.70E+02	3.02E+02	2.52E+02	2.11E+02	1.77E+02	1.50E+02
Co	6.33E+01	5.27E+01	3.21E+02	2.69E+02	2.26E+02	1.91E+02	1.62E+02
Ni	7.36E+01	6.13E+01	4.89E+01	3.02E+02	2.55E+02	2.17E+02	1.84E+02
Cu	7.81E+01	6.50E+01	5.18E+01	4.27E+01	2.60E+02	2.23E+02	1.92E+02
Zn	8.73E+01	7.27E+01	5.79E+01	4.77E+01	3.96E+01	2.41E+01	2.07E+01
Ga	9.43E+02	7.79E+02	6.22E+01	5.12E+01	4.24E+01	3.55E+01	2.14E+02
Ge	1.03E+02	8.52E+01	6.80E+01	5.60E+01	4.64E+01	3.89E+01	3.27E+01
As	1.13E+02	9.36E+01	7.47E+01	6.15E+01	5.10E+01	4.28E+01	3.60E+01
Se	1.21E+02	1.00E+02	8.00E+01	6.60E+01	5.47E+01	4.59E+01	3.86E+01
Br	1.34E+02	1.11E+02	8.90E+01	7.34E+01	6.09E+01	5.10E+01	4.30E+01
Kr	1.43E+02	1.19E+02	9.52E+01	7.85E+01	6.52E+01	5.46E+01	4.60E+01
Rb	1.56E+02	1.30E+02	1.04E+02	8.60E+01	7.15E+01	5.99E+01	5.04E+01
Sr	1.70E+02	1.42E+02	1.13E+02	9.36E+01	7.77E+01	6.52E+01	5.49E+01
Y	1.86E+02	1.55E+02	1.24E+02	1.02E+02	8.51E+01	7.14E+01	6.01E+01
Zr	2.00E+02	1.67E+02	1.34E+02	1.10E+02	9.18E+01	7.70E+01	6.49E+01
Nb	2.18E+02	1.81E+02	1.45E+02	1.20E+02	9.95E+01	8.35E+01	7.03E+01

Coeficiente de Absorção de Massa (cm^2g^{-1}) na Energia Característica (keV)

ELEM.	Se (11.208)	Br (11.908)	Kr (12.648)	Rb (13.375)	Sr (14.142)	Y (14.932)	Zr (15.746)
B	9.30E-01	8.05E-01	7.02E-01	6.15E-01	5.42E-01	4.89E-01	4.41E-01
C	1.71E+00	1.46E+00	1.25E+00	1.07E+00	9.29E-01	8.20E-01	7.24E-01
N	2.77E+00	2.34E+00	1.99E+00	1.69E+00	1.44E+00	1.26E+00	1.09E+00
O	4.23E+00	3.57E+00	3.01E+00	2.54E+00	2.16E+00	1.87E+00	1.61E+00
F	5.82E+00	4.90E+00	4.13E+00	3.49E+00	2.94E+00	2.54E+00	2.18E+00
Ne	8.49E+00	7.15E+00	6.02E+00	5.07E+00	4.27E+00	3.68E+00	3.16E+00
Na	1.11E+01	9.31E+00	7.84E+00	6.60E+00	5.56E+00	4.79E+00	4.09E+00
Mg	1.50E+01	1.26E+01	1.06E+01	8.94E+00	7.53E+00	6.48E+00	5.54E+00
Al	1.87E+01	1.58E+01	1.33E+01	1.12E+01	9.42E+00	8.11E+00	6.93E+00
Si	2.42E+01	2.04E+01	1.72E+01	1.45E+01	1.22E+01	1.05E+01	9.01E+00
P	2.89E+01	2.44E+01	2.06E+01	1.74E+01	1.47E+01	1.26E+01	1.08E+01
S	3.60E+01	3.04E+01	2.57E+01	2.17E+01	1.83E+01	1.58E+01	1.35E+01
Cl	4.12E+01	3.49E+01	2.95E+01	2.49E+01	2.11E+01	1.82E+01	1.56E+01
Ar	4.53E+01	3.86E+01	3.27E+01	2.77E+01	2.34E+01	2.02E+01	1.73E+01
K	5.72E+01	4.85E+01	4.12E+01	3.48E+01	2.95E+01	2.55E+01	2.19E+01
Ca	1.54E+02	5.75E+01	4.89E+01	4.14E+01	3.51E+01	7.27E+01	2.61E+01
Sc	7.24E+01	6.16E+01	5.23E+01	4.44E+01	3.77E+01	3.26E+01	2.80E+01
Ti	8.05E+01	6.85E+01	5.84E+01	4.96E+01	4.22E+01	3.66E+01	3.14E+01
V	8.90E+01	7.59E+01	6.47E+01	5.50E+01	4.68E+01	4.06E+01	3.49E+01
Cr	1.03E+02	8.79E+01	7.49E+01	6.35E+01	5.38E+01	4.66E+01	4.01E+01
Mn	1.11E+02	9.48E+01	8.10E+01	6.91E+01	5.89E+01	5.12E+01	4.42E+01
Fe	1.25E+02	1.07E+02	9.18E+01	7.83E+01	6.68E+01	5.81E+01	5.02E+01
Co	1.36E+02	6.32E+01	1.16E+01	9.96E+01	8.50E+01	7.26E+01	5.45E+01
Ni	1.55E+02	1.33E+02	1.14E+02	9.71E+01	8.29E+01	7.21E+01	6.23E+01
Cu	1.62E+02	1.39E+02	1.19E+02	1.02E+02	8.67E+01	7.54E+01	6.52E+01
Zn	1.75E+02	1.50E+02	1.29E+02	1.11E+02	9.48E+01	8.26E+01	7.15E+01
Ga	1.81E+02	1.59E+02	1.34E+02	1.16E+02	9.93E+01	8.69E+01	7.54E+01
Ge	1.93E+02	1.70E+02	1.44E+02	1.24E+02	1.06E+02	9.31E+01	8.08E+01
As	3.00E+02	2.62E+02	1.54E+02	1.33E+02	1.14E+02	1.00E+02	8.61E+01
Se	3.22E+02	2.81E+02	2.35E+02	1.39E+02	1.20E+02	1.05E+02	9.14E+01
Br	3.58E+01	3.06E+01	2.61E+01	2.23E+01	1.30E+02	1.14E+02	9.91E+01
Kr	3.83E+01	3.27E+01	2.79E+01	2.38E+01	2.03E+01	1.19E+01	1.04E+02
Rb	4.21E+01	3.59E+01	3.06E+01	2.61E+01	2.23E+01	1.94E+01	1.11E+02
Sr	4.58E+01	3.91E+01	3.34E+01	2.84E+01	2.43E+01	2.12E+01	1.83E+01
Y	5.01E+01	4.28E+01	3.66E+01	3.12E+01	2.66E+01	2.32E+01	2.01E+01
Zr	5.41E+01	4.62E+01	3.95E+01	3.37E+01	2.88E+01	2.51E+01	2.17E+01
Nb	5.87E+01	5.12E+01	4.28E+01	3.65E+01	3.12E+01	2.72E+01	2.35E+01

APENCICE II

VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DOS MACRO (Al, Si, K, Ca, Ti e Fe) E MICRO ELEMENTOS (Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr), EXPRESSOS EM PORCENTAGEM E PPM, RESPECTIVAMENTE, OBTIDOS PARA AS REPETIÇÕES.

Tabela 1 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, a 0 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	7,26	7,37	7,57	7,40
Si	27,31	22,50	26,30	26,37
K	1,49	1,47	1,49	1,48
Ca	0,97	0,97	0,97	0,97
Sc	234,20	232,20	214,35	226,92
Ti	0,43	0,42	0,51	0,45
V	151,70	192,30	133,90	159,30
Mn	998,00	1021,50	959,50	993,00
Fe	3,59	3,61	3,59	3,60
Cu	134,90	134,95	129,15	133,00
Zn	92,40	97,15	104,45	98,60
Rb	92,50	96,50	92,90	93,97
Sr	214,80	215,10	214,75	214,88
Zr	276,30	287,90	280,40	282,00

Tabela 2 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 10 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (médio)
Al	8,45	8,80	8,63
Si	20,46	19,87	20,16
K	1,55	1,56	1,55
Ca	0,93	0,95	0,94
Sc	227,15	186,75	207,00
Ti	0,45	0,46	0,45
V	163,25	168,60	165,95
Mn	1047,50	1133,00	1090
Fe	3,74	3,67	3,71
Cu	158,50	138,20	148,40
Zn	119,85	98,25	108,60
Rb	105,65	94,75	100,25
Sr	201,00	199,65	200,35
Zr	270,15	263,20	266,70

Tabela 3 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 20 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	9,85	9,90	9,80	9,85
Si	23,60	24,43	24,04	24,03
K	1,74	1,82	1,74	1,77
Ca	1,05	1,09	1,05	1,06
Sc	244,60	254,60	224,60	241,30
Ti	0,51	0,52	0,50	0,51
V	194,30	189,30	173,30	185,60
Mn	981,50	1071,50	993,50	1015,50
Fe	3,40	3,56	3,52	3,49
Cu	123,20	118,30	145,90	129,10
Zn	109,60	98,20	113,00	106,90
Rb	103,20	104,70	109,00	105,60
Sr	180,60	178,20	183,20	180,70
Zr	208,00	225,70	227,80	220,50

Tabela 4 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 30 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	9,02	8,52	8,00	8,52
Si	18,69	20,73	18,87	19,43
K	1,59	1,59	1,44	1,54
Ca	0,86	0,94	0,97	0,92
Sc	287,60	251,20	236,30	258,40
Ti	0,45	0,45	0,41	0,44
V	172,11	161,60	149,50	161,10
Mn	934,00	1105,50	935,50	991,70
Fe	3,38	3,42	3,35	3,38
Cu	144,10	112,20	147,40	134,60
Zn	90,60	106,80	78,00	91,80
Rb	102,70	103,80	99,90	102,10
Sr	206,10	215,80	208,10	210,00
Zr	239,00	244,40	256,20	246,50

Tabela 5 - Concentração elementar das mostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 40 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	8,90	8,74	8,05	8,56
Si	21,80	22,07	22,30	22,07
K	1,67	1,71	1,59	1,66
Ca	1,02	1,01	0,96	0,99
Sc	238,10	221,00	256,20	238,40
Ti	0,47	0,47	0,45	0,46
V	174,50	190,90	163,30	176,20
Mn	808,50	759,00	945,50	837,70
Fe	3,17	3,10	3,09	3,12
Cu	118,90	112,10	133,50	121,50
Zn	69,60	83,80	93,50	82,30
Rb	101,80	97,40	98,10	99,10
Sr	206,10	195,50	190,00	197,20
Zr	258,80	256,90	234,10	249,90

Tabela 6 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 50 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	-----	9,89	10,04	9,97
Si	-----	23,44	24,59	24,02
K	-----	1,77	1,96	1,87
Ca	-----	1,03	1,13	1,08
Sc*	-----	204,10	241,80	222,90
Ti	-----	0,50	0,55	0,53
V*	-----	186,50	213,40	199,90
Mn*	-----	1238,50	1145,50	1192,20
Fe	-----	3,79	3,75	3,77
Cu*	-----	146,20	150,30	148,30
Zn*	-----	93,50	113,50	103,50
Rb*	-----	104,40	103,60	104,40
Sr*	-----	184,50	187,70	186,10
Zr*	-----	222,84	220,30	224,40

Tabela 7 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vragem Grande, na distância de 60 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	-----	8,58	9,78	9,18
Si	-----	23,05	19,25	21,15
K	-----	1,88	1,57	1,73
Ca	-----	1,04	0,87	0,96
Sc	-----	209,80	179,60	194,70
Ti	-----	0,54	0,46	0,50
V	-----	205,10	180,90	198,00
Mn	-----	1048,00	1143,50	1095,80
Fe	-----	3,64	3,58	3,61
Cu	-----	149,80	146,10	148,00
Zn	-----	93,10	113,00	103,10
Rb	-----	110,60	105,50	108,10
Sr	-----	181,20	171,40	176,30
Zr	-----	217,40	217,00	217,20

Tabela 8 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 70 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	W _i (%) (médio)
Al	13,42	14,01	12,04	13,16
Si	28,14	28,40	26,41	27,65
K	2,37	2,46	2,20	2,34
Ca	1,20	1,22	1,10	1,17
Sc	300,30	284,20	220,60	268,40
Ti	0,72	0,75	0,66	0,71
V	288,70	301,50	279,20	289,80
Mn	1155,50	935,50	1094,00	1061,70
Fe	4,64	3,91	4,20	4,25
Cu	136,90	144,00	161,50	147,50
Zn	123,70	108,40	111,10	114,40
Rb	109,00	92,70	109,90	103,90
Sr	175,70	135,60	171,20	160,80
Zr	213,00	159,20	208,00	193,40

Tabela 9 - Concentração elementardas amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 80 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	12,31	12,44	10,00	11,58
Si	26,10	27,03	25,00	26,04
K	2,16	2,21	2,00	2,12
Ca	1,05	1,06	0,90	1,00
Sc	243,10	236,90	162,30	214,10
Ti	0,64	0,66	0,60	0,63
V	247,50	272,10	200,00	239,90
Mn	892,000	985,50	1045,50	957,70
Fe	3,77	3,84	3,88	3,83
Cu	154,70	180,60	133,80	156,40
Zn	115,20	115,20	101,70	110,70
Rb	125,40	115,30	114,60	118,40
Sr	164,60	166,20	169,70	166,80
Zr	211,10	210,70	209,40	210,40

Tabela 10 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Vargem Grande, na distância de 90 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	10,39	8,93	10,91	10,08
Si	24,91	21,64	19,37	21,97
K	1,79	1,52	2,02	1,77
Ca	0,80	0,67	0,90	0,79
Sc	151,60	179,80	206,30	179,20
Ti	0,53	0,44	0,59	0,52
V	206,90	177,80	242,20	208,90
Mn	912,50	742,00	781,00	811,80
Fe	3,62	3,48	3,47	3,52
Cu	137,10	116,10	138,30	130,50
Zn	116,70	113,50	115,30	115,20
Rb	128,70	113,40	116,90	119,70
Sr	164,10	160,90	161,10	162,00
Zr	219,50	207,20	211,60	212,80

Tabela 11 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 0 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	9,69	11,66	8,99	10,11
Si	23,36	28,84	21,84	24,68
K	1,73	2,05	1,63	1,80
Ca	0,89	1,09	0,86	0,95
Sc	210,00	251,20	204,40	221,80
Ti	0,52	0,62	0,50	0,55
V	194,20	233,40	178,90	202,20
Mn	973,50	1055,50	933,00	987,33
Fe	3,63	3,71	3,77	3,70
Cu*	128,90	100,60	112,70	114
Zn*	108,50	97,40	113,30	106,40
Rb*	101,40	117,90	110,40	109,90
Sr*	181,60	193,90	192,40	189,30
Zr*	244,80	257,0	254,30	252,00

Tabela 12 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 10 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	12,08	10,03	10,00	10,07
Si	26,78	21,87	20,00	22,91
K	2,04	1,62	1,75	1,80
Ca	1,00	0,78	0,75	0,84
Sc	289,40	201,60	197,00	229,30
Ti	0,62	0,51	0,47	0,53
V	230,00	191,50	187,80	203,10
Mn	1084,00	983,50	958,00	1008,50
Fe	3,66	3,67	3,64	3,66
Cu	92,65	128,80	82,50	101,30
Zn	104,90	104,90	92,60	100,80
Rb	110,30	105,30	116,90	110,80
Sr	180,30	178,70	175,10	178,00
Zr	255,60	255,00	249,10	253,20

Tabela 13 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 20 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (médio)
Al	9,13	9,48	9,31
Si	22,28	22,79	22,54
K	1,63	1,72	1,68
Ca	0,75	0,79	0,77
Sc	197,00	188,00	192,50
Ti	0,49	0,52	0,51
V	190,70	187,70	189,20
Mn	962,50	1060,50	1011,50
Fe	3,97	3,97	3,97
Cu	91,70	99,72	95,50
Zn	88,70	102,90	96,00
Rb	110,01	107,50	108,80
Sr	175,70	170,20	172,90
Zr	221,70	220,90	221,30

Tabela 14 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 30 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	13,84	10,84	12,54	12,41
Si	31,03	27,50	28,41	28,98
K	2,16	2,30	1,88	2,11
Ca	1,06	0,84	0,97	0,96
Sc	235,50	218,70	255,30	236,50
Ti	0,73	0,56	0,66	0,65
V	323,60	225,40	267,00	272,00
Mn	1167,50	1094,00	1059,00	1106,80
Fe	3,90	3,98	3,92	3,93
Cu	143,20	157,50	125,00	141,90
Zn	110,90	96,20	100,00	102,40
Rb	108,60	108,70	117,00	111,40
Sr	163,30	162,90	171,50	165,90
Zr	212,20	212,40	207,60	210,70

Tabela 15 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 40 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	10,83	11,94	10,18	10,98
Si	24,67	26,49	24,99	25,38
K	1,82	1,97	1,84	1,87
Ca	0,96	1,03	0,95	0,98
Sc	196,90	217,50	196,40	203,40
Ti	0,56	0,63	0,56	0,58
V	224,05	194,20	269,30	229,20
Mn	1090,00	1130,00	1098,00	1100,00
Fe	4,35	4,35	4,37	4,36
Cu	185,30	157,50	164,60	167,10
Zn	102,00	92,50	82,20	92,20
Rb	96,40	113,00	99,90	103,00
Sr	160,50	173,90	163,30	165,90
Zr	221,60	228,95	237,95	229,50

Tabela 16 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 50 m em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	11,04	11,21	11,20
Si	23,95	25,69	24,82
K	1,89	1,91	1,90
Ca	0,78	0,68	0,73
Sc	210,50	166,70	188,60
Ti	0,57	0,53	0,55
V	225,01	216,60	220,80
Mn	1173,50	1050,00	1111,80
Fe	4,34	4,15	4,25
Cu	141,80	109,50	125,80
Zn	94,40	105,00	99,70
Rb	112,80	106,30	109,60
Sr	158,60	138,50	148,55
Zr	185,40	144,40	164,90

Tabela 17 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 60 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	11,06	11,18	11,12
Si	24,02	24,16	24,09
K	1,83	1,93	1,88
Ca	0,68	0,69	0,69
Sc	166,70	194,45	180,58
Ti	0,53	0,56	0,54
V	216,60	228,80	222,70
Mn	623,00	807,00	715,00
Fe	3,16	3,25	3,21
Cu	109,80	101,60	105,70
Zn	107,25	104,10	105,68
Rb	106,25	122,85	114,55
Sr	138,50	154,95	146,73
Zr	144,40	165,30	154,85

Tabela 18 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 70 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	12,99	13,37	13,13
Si	27,50	28,10	27,86
K	2,09	2,19	2,15
Ca	0,78	0,82	0,80
Sc	219,15	199,25	209,20
Ti	0,62	0,65	0,63
V	243,20	266,95	255,08
Mn	634,50	674,40	654,25
Fe	3,31	3,41	3,36
Cu	146,00	103,10	124,55
Zn	110,90	99,10	105,00
Rb	113,60	110,80	112,20
Sr	151,10	150,60	151,10
Zr	182,50	186,20	184,35

Tabela 19 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 80 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	12,60	11,75	12,18
Si	24,58	25,63	26,61
K	2,15	2,01	2,08
Ca	0,74	0,67	0,71
Sc	190,00	210,00	200,00
Ti	0,63	0,58	0,60
V	255,00	260,00	257,00
Mn	671,50	609,00	640,25
Fe	3,41	3,47	3,44
Cu	116,00	108,10	120,85
Zn	104,50	137,20	120,85
Rb	118,50	117,80	118,15
Sr	158,40	148,10	153,25
Zr	199,60	196,45	198,03

Tabela 20 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 90 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	13,52	15,73	14,62
Si	29,38	33,60	31,49
K	2,31	2,69	2,50
Ca	0,81	0,93	0,87
Sc	188,00	190,00	192,00
Ti	0,68	0,52	0,60
V	262,00	258,00	260,00
Mn	566,00	595,50	580,75
Fe	3,24	3,24	3,24
Cu	136,65	129,50	133,08
Zn	111,15	117,70	114,43
Rb	106,70	111,70	109,20
Sr	150,05	149,80	149,93
Zr	186,70	178,70	182,70

Tabela 21 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Itapeua, na distância de 100 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	13,17	11,17	11,40	11,91
Si	27,79	22,87	23,80	24,82
K	2,24	1,84	1,85	1,98
Ca	0,75	0,63	0,64	0,67
Sc	190,00	188,00	192,00	190,00
Ti	0,65	0,53	0,64	0,61
V	256,00	258,00	260,00	258,00
Mn	469,35	500,50	491,00	495,95
Fe	3,18	3,13	3,16	3,15
Cu	121,20	138,80	155,45	138,48
Zn	116,85	117,50	115,40	116,58
Rb	116,20	115,40	112,25	114,62
Sr	141,40	141,80	143,00	142,00
Zr	171,25	168,50	163,80	167,85

Tabela 22 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 0 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (%) (1ª rep)	W _i (%) (2ª rep)	W _i (%) (3ª rep)	W _i (%) (médio)
Al	8,00	8,22	7,90	8,05
Si	21,90	22,70	21,70	22,10
K	1,24	1,30	1,35	1,30
Ca	1,08	1,20	1,14	1,14
Sc	182,20	182,20	190,40	184,90
Ti	0,53	0,48	0,51	0,51
V*	70,00	68,00	72,00	70,00
Mn	549,00	494,10	360,50	467,90
Fe	2,25	2,29	2,40	2,31
Cu	136,60	134,40	120,20	130,40
Zn	130,00	128,00	132,00	130,00
Rb	68,50	70,20	66,20	68,30
Sr	182,70	178,10	185,00	182,00
Zr	238,70	245,50	244,90	243,00

Tabela 23 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 10 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (médio)
Al	8,80	9,20	9,00
Si	22,02	24,00	23,01
K	1,29	1,32	1,31
Ca	1,12	1,18	1,15
Sc	103,45	110,00	106,73
Ti	0,52	0,55	0,53
V	73,20	75,00	74,10
Mn	667,50	700,50	684,00
Fe	2,48	2,47	2,48
Cu	123,85	118,40	121,13
Zn	110,95	102,90	106,93
Rb	68,85	71,90	70,37
Sr	208,10	199,50	203,75
Zr	244,80	238,20	241,50

Tabela 24 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 20 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	9,09	9,30	9,64	9,34
Si	23,85	22,87	25,10	23,94
K	1,72	1,61	1,75	1,69
Ca	1,17	1,15	1,23	1,18
Sc	335,50	359,25	362,95	352,57
Ti	0,53	0,54	0,56	0,54
V	183,15	202,25	225,45	203,62
Mn	625,50	654,50	692,00	657,17
Fe	2,67	2,68	2,73	2,69
Cu	136,85	102,55	129,20	122,87
Zn	65,90	81,75	53,55	67,05
Rb	89,80	76,25	80,55	82,20
Sr	216,05	206,60	208,80	210,48
Zr	269,40	269,40	268,00	268,93

Tabela 25 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 30 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (médio)
Al	9,18	9,44	9,31
Si	25,12	26,72	25,92
K	1,82	1,92	1,87
Ca	1,13	1,19	1,16
Sc	286,60	284,46	276,53
Ti	0,56	0,59	0,57
V	199,10	188,00	193,50
Mn	917,50	797,50	857,50
Fe	2,86	2,85	2,85
Cu	111,05	89,70	100,37
Zn	104,25	79,70	91,98
Rb	88,35	84,80	86,58
Sr	201,60	198,50	200,05
Zr	280,10	260,65	270,37

Tabela 26 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 40 metros, em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	11,51	12,11	10,41	11,34
Si	30,05	30,09	27,32	29,15
K	2,15	2,23	1,83	2,07
Ca	1,24	1,000	1,12	1,12
Sc	281,35	292,50	266,65	280,17
Ti	0,67	0,69	0,65	0,67
V	178,60	203,60	171,30	184,50
Mn	976,00	961,50	920,00	952,50
Fe	3,12	3,04	3,03	3,06
Cu	142,50	118,35	126,05	128,97
Zn	95,10	86,20	108,20	96,50
Rb	93,60	94,90	96,10	94,87
Sr	197,15	198,70	201,20	199,13
Zr	320,40	320,40	297,30	312,10

Tabela 27 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas

Tabela 27 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 50 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (médio)
Al	8,12	9,12	8,62
Si	22,40	24,16	23,28
K	1,46	1,56	1,51
Ca	0,94	0,98	0,96
Sc	208,90	230,85	219,85
Ti	0,42	0,45	0,44
V	139,00	151,55	145,28
Mn	859,00	866,00	862,50
Fe	2,63	2,77	2,70
Cu	89,45	112,90	101,00
Zn	57,05	86,80	71,93
Rb	82,10	82,82	82,48
Sr	196,55	203,20	199,88
Zr	268,05	275,30	271,68

Tabela 28 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de barroso, na distância de 60 metros, em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	10,97	11,49	9,59	10,68
Si	19,16	32,72	28,89	30,26
K	1,93	2,15	1,90	1,99
Ca	1,15	1,33	1,18	1,22
Sc	186,75	160,15	134,85	160,58
Ti	0,57	0,65	0,56	0,59
V	136,55	137,25	152,30	142,03
Mn	966,50	860,00	954,00	926,83
Fe	3,16	3,14	3,22	3,18
Cu	128,30	163,50	133,80	141,87
Zn	93,25	90,15	83,95	89,12
Rb	80,00	85,35	88,95	84,77
Sr	191,50	192,65	200,60	194,92
Zr	281,75	281,00	303,90	288,88

Tabela 29 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 70 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	9,93	9,18	8,25	9,12
Si	24,50	21,60	19,53	21,87
K	1,45	1,66	1,84	1,65
Ca	1,04	0,95	0,82	0,94
Sc	193,00	185,95	189,40	189,45
Ti	0,62	0,56	0,48	0,55
V	152,85	135,30	118,65	135,59
Mn	1073,00	1321,00	1259,00	1217,00
Fe	3,85	3,93	3,91	3,89
Cu	135,40	166,40	163,50	155,10
Zn	80,65	95,75	100,95	92,45
Rb	94,80	98,05	96,05	96,30
Sr	178,65	178,15	185,25	180,68
Zr	278,95	270,25	273,65	274,28

Tabela 30 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 80 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W_i (1ª rep)	W_i (2ª rep)	W_i (3ª rep)	W_i (médio)
Al	10,08	10,80	10,45	10,44
Si	24,33	28,11	25,59	26,01
K	1,81	2,01	1,84	1,87
Ca	0,98	1,14	0,99	1,04
Sc	155,35	155,40	155,00	155,25
Ti	0,58	0,66	0,59	0,61
V	145,85	185,65	143,95	158,48
Mn	1246,50	1019,00	1133,00	1132,83
Fe	3,62	3,60	3,63	3,61
Cu	142,15	144,55	145,40	144,03
Zn	101,05	90,40	83,80	91,75
Rb	96,30	91,95	97,95	95,40
Sr	169,50	170,40	169,65	169,85
Zr	255,65	250,30	252,50	252,81

Tabela 31 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 90 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	10,06	10,87	10,57	10,50
Si	26,39	26,87	27,48	26,91
K	1,92	1,97	2,09	1,99
Ca	1,02	1,06	1,12	1,07
Sc	152,25	129,05	140,65	140,65
Ti	0,64	0,66	0,71	0,67
V	185,30	185,30	184,05	184,3
Mn	1310,50	1321,00	1345,00	1325,50
Fe	4,25	4,15	4,03	4,14
Cu	128,30	125,40	151,85	135,18
Zn	93,70	97,95	93,25	94,97
Rb	100,25	100,70	99,70	100,21
Sr	166,00	167,50	162,40	165,30
Zr	285,70	282,15	267,75	278,53

Tabela 32 - Concentração elementar das amostras de sedimento de várzea, coletadas na estação de Barroso, na distância de 100 metros em relação à margem do rio.

Elemento	W _i (1ª rep)	W _i (2ª rep)	W _i (3ª rep)	W _i (médio)
Al	10,18	8,27	8,93	9,17
Si	25,16	19,81	23,32	22,76
K	1,80	1,34	1,61	1,58
Ca	0,92	0,69	0,83	0,81
Sc	245,10	230,00	217,15	230,80
Ti	0,56	0,50	0,50	0,52
V	194,10	146,10	180,10	173,40
Mn	1013,15	1025,50	986,00	1008,30
Fe	3,56	3,55	3,62	3,57
Cu	86,20	117,00	130,10	111,10
Zn	73,45	88,70	110,25	90,80
Rb	179,40	183,90	180,70	181,30
Sr	179,40	183,90	180,70	181,30
Zr	297,20	296,95	290,00	294,70