



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE  
ELEMENTOS, PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA  
DE RAIOS X, EM SUPLEMENTOS MINERAIS  
PARA ANIMAIS**

**ORGHÊDA LUIZA ARAUJO DOMINGUES ZUCCHI**

**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  
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE ELEMENTOS,  
PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, EM SUPLEMENTOS MINERAIS  
PARA ANIMAIS.

ORGHÊDA LUIZA ARAUJO DOMINGUES ZUCCHI



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Tecnologia Nuclear.

ORIENTADOR: Dr. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

São Paulo

1994

Ao Roberto ,  
Tiago e Juliana ,  
D E D I C O .

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. **Virgílio Franco do Nascimento Filho**, pela orientação, dedicação e estímulo no desenvolvimento deste trabalho;
- À Dra. **Ivone M. Sato** e Dra. **Sandra H. Pulcinelli**, pelas sugestões recebidas;
- Ao Prof. Dr. **Heitor Panzeri**, responsável pelo Núcleo Integrado de Pesquisas/FORP/USP, onde parte deste trabalho foi desenvolvido;
- Ao **IPEN/USP**, pela oportunidade de aperfeiçoamento;
- Ao **CNPq** e **FAPESP**, pelos recursos liberados;
- À **CAPES**, pela concessão da bolsa de estudo;
- À **Seção de Química Analítica (CENA/USP)**, pelas análises químicas realizadas;
- A todos os **funcionários** do NIPEN, que direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho, em especial ao Engenheiro de Produção **Edson Volta** e ao técnico **Ricardo de Souza Antunes**, pelo auxílio nos experimentos.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	
2.1. Importância dos microelementos para os animais	
2.1.1. Cobalto .....	6
2.1.2. Cobre .....	6
2.1.3. Ferro .....	7
2.1.4. Zinco .....	7
2.1.5. Manganês .....	8
2.2. Importância dos macroelementos para os animais	8
2.3. Fluorescência de raios X .....	9
2.3.1. Dispersão de energia .....	9
2.3.2. Dispersão de comprimento de onda .....	17
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	27
3.1. Considerações gerais sobre a fluorescência de raios X .....	27
3.1.1. Excitação dos elementos da amostra .....	27
3.1.1.1. Interação da radiação eletromagnética com a matéria .....	30
3.1.1.2. Energia dos raios X característicos.	33
3.1.2. Dispersão dos raios X .....	35
3.1.3. Detecção e medida dos raios X característicos emitidos .....	39
3.2. Análise quantitativa pela técnica dos parâmetros fundamentais .....	42
4. MATERIAIS .....	47
4.1. Dispersão por comprimento de onda .....	47
4.2. Dispersão de energia .....	48

	Págir
4.3. Amostras de suplemento mineral .....	4
5. MÉTODOS .....	52
5.1. Dispersão de comprimento de onda .....	52
5.1.1. Preparação das amostras .....	52
5.1.2. Preparação das amostras-padrão .....	52
5.1.3. Análise qualitativa (WD-XRF) .....	54
5.1.4. Análise quantitativa (WD-XRF) .....	55
5.2. Dispersão de energia .....	57
5.2.1. Preparação das amostras .....	57
5.2.2. Preparação das amostras-padrão .....	57
5.2.3. Análise qualitativa (ED-XRF) .....	60
5.2.4. Análise quantitativa (ED-XRF) .....	60
5.2.4.1. Modelo estatístico multivariado ....	60
5.2.4.2. Parâmetros fundamentais .....	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
6.1. Dispersão de comprimento de onda .....	65
6.1.1. Análise qualitativa .....	65
6.1.2. Análise quantitativa .....	70
6.1.3. Efeitos de absorção e/ou excitação .....	86
6.1.3.1. Zinco .....	86
6.1.3.2. Cobre .....	94
6.1.3.3. Cobalto .....	99
6.1.3.4. Ferro .....	101
6.1.3.5. Manganês .....	104
6.2. Dispersão de energia .....	108
6.2.1. Análise qualitativa .....	108
6.2.2. Análise quantitativa: modelos estatísticos.	112
6.2.2.1. Fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	112

6.2.2.2. Fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	
6.2.2.3. Fonte de $^{109}\text{Cd}$ .....	
6.2.2.4. Determinação da fração-leve .....	
6.2.3. Análise quantitativa: parâmetros fundamen- tais .....	12
6.2.3.1. Determinação do ângulo de incidência .....	122
6.2.3.2. Sensibilidade elementar .....	122
6.2.3.3. Caracterização das amostras de su- plemento mineral .....	128
6.2.4. Considerações finais .....	130
7. CONCLUSÕES .....	134
8. LITERATURA CITADA .....	136
9. APÊNDICE .....	146

## RELAÇÃO DAS FIGURAS

Figura		Pág:
1	Diagrama de blocos de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa (SIMABUCO, 1984; NASCIMENTO F <sup>o</sup> et al, 1985/86) .....	36
2	Diagrama de blocos de um espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda .....	37
3	Faixa de utilização dos detectores de cintilação sólida e do proporcional de fluxo gasoso para as linhas K e L .....	41
4	Esquema simplificado de produção de raios X em uma amostra .....	42
5	Espectro de fluorescência de raios X obtido para a amostra n <sup>o</sup> 1 de suplemento mineral, a partir do tubo de raios X de Rh (40 kV e 30 mA), cristal difrator LiF 200 e detectores FD+FS .....	70
6	Reta de padronização para o Zn obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 6) .....	80
7	Reta de padronização para o Cu obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 7) .....	81
8	Reta de padronização para o Co obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 8).....	82

9	Reta de padronização para o Fe obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 9) .....	8
10	Reta de padronização para o Mn obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 10) .....	84
11	Influência das contagens do Zn em função de sua concentração quando em presença do Cu, Co, Fe e Mn.	88
12	Influência das contagens do Cu em função de sua concentração quando em presença do Zn, Co, Fe e Mn.	95
13	Influência das contagens do Co em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Fe e Mn.	100
14	Influência das contagens do Fe em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Co e Mn.	102
15	Influência das contagens do Mn em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Co e Fe.	104
16	Espectro de pulsos obtido para a amostra nº 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de $^{55}\text{Fe}$ durante 1000 segundos .....	109
17	Espectro de pulsos obtido para a amostra nº 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de $^{238}\text{Pu}$ durante 1000 segundos .....	110
18	Espectro de pulsos obtido para a amostra nº 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de $^{109}\text{Cd}$ durante 1000 segundos .....	111
19	Concentrações estimadas de K (%) nas 20 amostras-	

	padrão de suplemento mineral obtidas a partir dos modelos multivariado e linear, empregando-se uma fonte de excitação de $^{55}\text{Fe}$ .....	117
20	Concentrações estimadas de Zn (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento mineral obtidas a partir do modelo multivariado e linear, empregando-se uma fonte de excitação de $^{238}\text{Pu}$ .....	117
21	Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo $13 \leq Z \leq 23$ , empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	125
22	Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo $16 \leq Z \leq 30$ , empregando-se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	126
23	Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo $16 \leq Z \leq 41$ , empregando-se a fonte de $^{109}\text{Cd}$ .....	127

## RELAÇÃO DAS TABELAS

Tabela		Pá
1	Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (IAEA, 1970) .....	2
2	Concentrações nominais dos micro e macroelementos presentes nas amostras dos suplementos minerais selecionados .....	50
3	Concentrações dos elementos Zn, Cu, Co Fe e Mn obtidas, através da técnica de absorção atômica, para as amostras de suplemento mineral selecionadas ....	51
4	Condições instrumentais para obtenção dos espectros de fluorescência de raios X para as diferentes amostras de suplemento mineral (1:2) e amostra-branco (3 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....	52
5	Concentração percentual dos elementos dos padrões sintéticos de suplemento mineral .....	58
6	Massa e densidade superficial nos padrões empregados para obtenção das curvas das sensibilidades elementares .....	59
7	Elementos identificados através da análise qualitativa de fluorescência de raios X, empregando-se tubo de raios X com alvo metálico de Cr e diferentes cristais difratores .....	66
8	Elementos identificados através da análise qualitativa de fluorescência de raios X, empregando-se tubo de raios X com alvo metálico de W e cristais difratores LiF 200 e LiF 220 .....	67
9	Elementos identificados através da análise qualita-	

	tiva de fluorescência de raios X, empregando-se tubo de raios X com alvo metálico de Rh e cristais difratores LiF 200 e LiF 220 .....	68
10	Elementos identificados qualitativamente pela fluorescência de raios X nas diferentes amostras de suplemento mineral, com diferentes tubos de raios X e cristais difratores .....	69
11	Massa de Zn (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl.1) e 2 (supl.8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Zn}$ ) .....	71
12	Massa de Cu (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl.4) e 2 (supl.8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Cu}$ ) .....	72
13	Massa de Co (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl.11) e 2 (supl.8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Co}$ ) .....	73
14	Massa de Fe (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl.7) e 2 (supl.8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Fe}$ ) .....	74
15	Massa de Mn (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl.6) e 2 (supl.8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Mn}$ ) .....	75
16	Equações lineares das razões de contagem (R) das	

	linhas analíticas nas amostras-padrão, tipos 1 e 2, em função da quantidade (X, mg/3g de pastilha) para os elementos Zn, Cu, Co, Fe, Mn ( $n = n^{\circ}$ de pares; $R^2 =$ coeficiente de determinação e F = teste F) .....	76
17	Equações lineares das concentrações percentuais (C, %) para os elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn, para os dois tipos de suplemento, em função das razões de contagem (R) .....	77
18	Análise de paralelismo para as retas de padronização do Zn, Cu, Co, Fe e Mn obtidas a partir dos padrões tipo 1 e 2, ao nível de 5% de probabilidade.	77
19	Equações lineares entre as razões médias de contagem (R), quantidade (X, mg/3g de pastilha) e concentração (C, %) dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn ( $n = n^{\circ}$ de pares; $R^2 =$ coeficiente de determinação e F = teste F) .....	79
20	Razões de contagem líquidas e estimativa das concentrações do Zn, Cu, Co, Fe e Mn nas diferentes amostras de suplemento mineral .....	86
21	Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Zn obtida através da WD-FRX .....	87
22	Análise da variância e estimativa dos parâmetros do modelo linear multivariado e sua significância para o elemento Zn .....	90
23	Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multi-	

	variado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Zn .	
24	Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Cu obtida através da WD-FRX .....	95
25	Fator de correção experimental para a curva de padronização para o Cu .....	97
26	Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Cu .	98
27	Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Cu obtida através da WD-FRX .....	100
28	Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Fe obtida através da WD-FRX .....	102
29	Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Fe .	103
30	Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Mn obtida através da WD-FRX .....	105
31	Concentrações corrigidas para o Mn nas diferentes	

Tabela	Página
amostras de suplemento mineral .....	106
32 Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Mn .	107
33 Concentrações médias (m), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K e Ca nas repetições de suplemento mineral, estimadas com a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	114
34 Concentrações médias (m), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) para os elementos Mn, Fe, Co, Cu e Co nas repetições de suplemento mineral, estimadas com a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	118
35 Concentração da fração-leve (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento utilizadas para as três fontes excitação .....	120
36 Concentrações da fração-leve (%) estimadas para as diferentes amostras de suplemento mineral com as fontes de $^{55}\text{Fe}$ , $^{238}\text{Pu}$ e $^{109}\text{Cd}$ .....	121
37 Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e sensibilidade do detector ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	122
38 Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e sensibilidade do detector ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	125

Tabela	Página
39 Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e sensibilidade do detector ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se a fonte de $^{109}\text{Cd}$ .....	124
40 Concentração (%) estimada de Ti (%) nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ e parâmetros fundamentais .....	129
41 Concentrações (%) estimadas de Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn (%) nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ e parâmetros fundamentais .....	129
42 Concentrações (%) estimadas de Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Nb nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{109}\text{Cd}$ e parâmetros fundamentais .....	130
43 Concentrações médias dos elementos Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn nas amostras de suplemento mineral, empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais ...	131

## REAÇÃO DOS ANEXOS

Anexo		Página
1	Massa de Zn adicionada aos suplementos nº 1 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação .....	146
2	Massa de Cu adicionada aos suplementos nº 4 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação .....	146
3	Massa de Co adicionada aos suplementos nº 11 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação .....	147
4	Massa de Fe adicionada aos suplementos nº 7 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação .....	147
5	Massa de Mn adicionada aos suplementos nº 6 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação .....	148
6	Massas de Zn nos dois tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média .....	148
7	Massas de Cu nos dois tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média .....	149
8	Massas de Co nos dois tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média .....	149
9	Massas de Fe nos dois tipos de amostras-padrão com	

Anexo	Página
a respectiva razão de contagem média .....	150
10 Massas de Mn nos dois tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média .....	150
11 Intensidade média bruta e da radiação de fundo para as linhas $K_{\alpha}$ do Zn, Cu, Co, Fe e Mn para as diferentes amostras de suplemento mineral e para a amostra-branco .....	151
12 Intensidade líquida (cp/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	152
13 Intensidade líquida (cp/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	153
14 Intensidade líquida (cp/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de $^{109}\text{Cd}$ .....	154
15 Análise da variância para os dados do Al, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	155
16 Análise da variância para os dados do Si, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	155
17 Análise da variância para os dados do P, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	156
18 Análise da variância para os dados do S, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	156
19 Análise da variância para os dados do Cl, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	156

Anexo	Página
se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	157
20 Análise da variância para os dados do K, empregan- se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	157
21 Análise da variância para os dados do Ca, empregan- se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ .....	158
22 Análise da variância para os dados do Mn, empregan- se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	158
23 Análise da variância para os dados do Fe, empregan- se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	159
24 Análise da variância para os dados do Co, empregan- se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	160
25 Análise da variância para os dados do Cu, empregan- se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	160
26 Análise da variância para os dados do Zn, empregan- se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .....	161
27 Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos ele- mentos detectados, empregando-se a fonte de $^{55}\text{Fe}$ ..	161
28 Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos ele- mentos detectados, empregando-se a fonte de $^{238}\text{Pu}$ .	162
29 Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos ele- mentos detectados, empregando-se a fonte de $^{109}\text{Cd}$ .	162
30 Análise da variância para a determinação da sensi- bilidade elementar, empregando-se a fonte de exci- tação de $^{55}\text{Fe}$ .....	163
31 Análise da variância para a determinação da sensi-	

Anexo		xviii	Página
	bilidade elementar, empregando-se a fonte de excitação de $^{238}\text{Pu}$ .....		163
32	Análise da variância para a determinação da sensibilidade elementar, empregando-se a fonte de excitação de $^{109}\text{Cd}$ .....		164

**CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE ELEMENTOS,  
PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, EM SUPLEMENTOS MINERAIS  
PARA ANIMAIS.**

Autora: Orghêda Luiza Araujo Domingues Zucchi

Orientador: Virgílio Franco do Nascimento F<sup>º</sup>

**RESUMO**

Através da técnica instrumental de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, utilizando-se tubo de raios X com alvo de Rh (40 kV, 30mA) e detectores de fluxo gasoso e cintilador sólido de NaI(Tl), foi adaptada uma metodologia para a determinação da concentração dos microelementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn, em suplementos minerais para animais. Utilizando-se a padronização por adição de alíquotas e modelo estatístico multivariado, concluiu-se que não houve efeito matriz entre os microelementos nas análises das amostras diluídas 1:2 com ácido bórico, podendo-se utilizar regressões lineares simples nas suas quantificações.

Para a análise de amostras não diluídas estabeleceu-se também uma metodologia para fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação com fontes radioativas ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$ ) e detecção dos raios X com detector semicondutor de Si(Li). Nesse caso, utilizando-se amostras-padrão sintéticas, foi verificada a ocorrência do efeito matriz e a sua correção foi efetuada através de um modelo estatístico multivariado, possibilitando a análise quantitativa de macroelementos como o Al, Si, P, S, Cl, K e Ca, e estimar a concentração da fração-leve (elementos de número atômico menor que 13). Com base nestas concentrações e emprego dos parâmetros fundamentais foi também possível

XX

quantificar as concentrações dos microelementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn, e elementos não essenciais Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb.

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF ELEMENTS BY  
THE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE IN MINERAL SUPPLEMENTS FOR  
LIVESTOCK.

Author : Orghêda Luiza Araujo Domingues Zucchi

Adviser: Virgílio Franco do Nascimento F<sup>o</sup>

SUMMARY

Based on the wavelength dispersive X-ray fluorescence technique, using a Rh target X-ray tube (40 kV and 30 mA), and gas flow and NaI(Tl) solid scintillator detectors, a methodology was improved to evaluate the concentration of micro-elements Mn, Fe, Co, Cu and Zn, which are found in mineral supplements for livestock. Using the standard-addition technique and multivariate statistical model, it was concluded that there was no matrix effect among the micro-elements in the analysis of samples diluted with boric acid (1:2), and that simple linear regressions can be utilized to quantify those micro-elements.

A methodology was also developed by energy dispersive X-ray fluorescence with radioactive sources ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{109}\text{Cd}$ ) excitations and Si(Li) semiconductor detector for X-ray detection for non diluted sample analysis. In this case, when synthetic standard samples were used, the matrix effect was observed and corrected by a multivariate statistical model, which allowed a quantitative analysis of macro-elements, such as Al, Si, P, Cl, K and Ca, and also to estimate the concentration of the light fraction (elements with atomic number lower than 13). Based on these concentrations and using fundamental parameters technique, concentrations of some micro-elements (Mn, Fe, Co, Cu and Zn) and non essential elements (Ti, Br, Rb, Sr, Zr and Nb)

were quantified as well.

## 1. INTRODUÇÃO

A fluorescência de raios X é considerada uma técnica instrumental não destrutiva pois não requer pré-tratamento químico das amostras ou separações químicas dos elementos a serem analisados, possibilitando a realização de ensaios repetitivos. Além disto, permite análise de vários elementos simultaneamente ou seqüencialmente.

Esta técnica baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra, através da dispersão de comprimento de onda ou dispersão de energia.

A maioria dos espectrômetros de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) são do tipo monocanal, empregando cristais difratores que detectam um único comprimento de onda de cada vez, possibilitando, assim, uma análise multielementar seqüencial. Entretanto, há possibilidade de transformá-los no tipo multicanal, permitindo a análise de vários elementos simultaneamente, através da utilização de vários cristais difratores e detectores. Esta adaptação é feita, principalmente, para fins industriais, agilizando-se as análises de rotina, como na determinação das concentrações de Fe, Cr, Co e Ni em aços (WILLIAMS, 1987).

Nos sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) empregam-se detectores capazes de produzir pulsos elétricos de amplitudes proporcionais às energias características dos raios X emitidos pelos elementos que constituem as amostras. Por estarem os detectores acoplados a um analisador de pulsos multicanal, este sistema de fluorescência permite realizar uma análise multielementar simultânea.

Dentre as vantagens, encontradas na utilização do sis-

tema de fluorescência por dispersão de comprimento de onda, está seu alto poder de resolução e grande variedade de cristais difratores existentes no mercado, possibilitando a detecção e medida dos raios X característicos emitidos pelos elementos com número atômico igual ou superior a nove (flúor). Já no sistema de fluorescência por dispersão de energia, uma das vantagens apresentada está ligada, principalmente, ao baixo custo do equipamento e à facilidade operacional.

Uma das dificuldades encontradas no emprego de ambas as técnicas reside, principalmente, na presença de interferências interelementares (efeito matriz), havendo necessidade de se desenvolver metodologias específicas para a correção destas interferências. Além disso, algumas vezes, são necessários padrões certificados a serem utilizados tanto para se desenvolver, como para se validar as metodologias para análises quantitativas.

Na nutrição animal são utilizados suplementos minerais para suprir as deficiências de elementos químicos essenciais. Devido à interdependência dos elementos no metabolismo animal, há necessidade de um criterioso controle de qualidade na formulação destes suplementos, através de metodologias capazes de estimar com precisão e exatidão as concentrações destes elementos, de modo rápido, simultâneo e com baixo custo. Nesse caso, as técnicas de fluorescência de raios X mostram-se promissoras.

Além disso, estas técnicas podem fornecer dados sobre a concentração de elementos químicos (Ti, Br, Zr, Nb etc), que podem ser utilizados na identificação das matérias primas empregadas na formulação dos suplementos. Essa informação é importante, pois sabe-se que as fontes de fósforo estão sujeitas a fraude (SOUZA, 1985), devido, principalmente, ao alto custo da matéria prima e pela facilidade de se utilizar produtos similares.

Este trabalho teve por objetivo estabelecer metodologia para o uso da fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e dispersão de energia na:

- identificação dos elementos presentes em amostras de suplemento mineral para animais,
- dosar os microelementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn através da WD-XRF empregando-se modelos estatísticos,
- dosar elementos através da ED-XRF empregando-se modelo estatístico multivariado associado à técnica dos parâmetros fundamentais,
- verificar o controle de qualidade efetuado pelas agroindústrias,
- identificar as prováveis fontes das matérias primas utilizadas na elaboração dos suplementos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Importância dos microelementos para os animais

Em nutrição animal o termo "elemento mineral essencial" é utilizado para os elementos que têm função metabólica comprovada, cuja falta ou excesso provoca problemas fisiológicos, que podem ser sanados pela adição ou subtração deles nas dietas alimentares. Dentre os principais sinais clínicos de deficiências minerais citam-se: perda de pêlo e peso, aborto não infeccioso, diarréia, anemia, baixa fertilidade etc.

São identificados, pelo menos, 15 elementos que influenciam na produtividade dos rebanhos, sendo classificados em macroelementos (Ca, P, Na, K, S, Mg e Cl) e microelementos (Fe, Zn, Cu, Mn, I, Se, Mo e Co), cada qual com funções específicas (SILVA e LEÃO, 1979).

A maioria das deficiências minerais encontradas nos herbívoros está associada às regiões geográficas, estando diretamente relacionada com as características químicas do solo. Nas regiões tropicais, as forragens são altamente deficientes em muitos macro e microelementos essenciais, sendo necessário suprir esta deficiência através da adição de suplementos minerais à alimentação, a fim de propiciar um aumento na produtividade dos rebanhos (MCDOWELL et al., 1984).

Uma das dificuldades, encontradas na elaboração dos referidos suplementos minerais, é devida à falta de dados sobre as exigências nutricionais diárias para os rebanhos de região tropical. Sabe-se que para alguns microelementos esta exigência diária está em uma faixa bastante estreita, da ordem de microgramas/dia, enquanto que para alguns macroelementos são necessárias algumas dezenas de gramas/dia. Deste modo, a elaboração dos suplementos deve ser feita com rígido controle de qualidade, pois uma

formulação inadequada, principalmente quanto aos microelementos, pode levar a sintomas de deficiências ou toxidez.

Assim, os microelementos essenciais são incorporados à alimentação animal sob a forma de suplementos minerais, de maneira a suprirem as deficiências encontradas nos rebanhos, principalmente, sob a forma de carbonatos ou sulfatos e também sob a forma de óxidos, como os elementos Zn, Cu e Mn. Quase que a totalidade da formulação dos suplementos minerais é constituída por elementos como o Ca, P, K e Na, provenientes de diferentes fontes, como o calcário, fosfato bicálcico, sulfato de potássio, ossos, ostras, além do sal comum (ROSTRAGNO et al., 1985).

Por outro lado, há proporções definidas entre os elementos nos diferentes sistemas biológicos de um animal. Portanto, o fornecimento ou a supressão de determinado elemento não pode ser feito aleatoriamente, com risco de se provocar danos irreversíveis ao animal.

#### 2.1.1. Cobalto

É um microelemento essencial, requerido pelos microorganismos do rúmen, para síntese da vitamina B<sub>12</sub> (cobalamina), necessária para o funcionamento normal de vários sistemas enzimáticos (SILVA e LEÃO, 1979). Dentre os fatores, que contribuem para uma maior exigência do Co pelos ruminantes, estão a baixa eficiência na síntese da vitamina B<sub>12</sub> e baixa absorção dessa vitamina pelo trato alimentar.

As pastagens deficientes em Co acarretam aos animais perda gradual no apetite, ocasionando crescimento lento ou diminuição no peso. Nos casos mais graves, observa-se rápida degeneração muscular, apetite depravado, anemia severa e até a morte do animal.

Pela administração oral de Co, através de suplementos minerais ou injeções freqüentes de vitamina B<sub>12</sub> pode-se minimizar e até levar ao desaparecimento total dos sintomas clínicos, ocasionados pela deficiência deste elemento (McDOWELL et al., 1984).

### 2.1.2. Cobre

É um micronutriente essencial para a produção de hemoglobina, funcionamento de sistemas enzimáticos, além de atuar no sistema nervoso central e no funcionamento do coração. A necessidade de Cu nos ruminantes está altamente ligada às interações deste elemento com outros componentes, especialmente Mo, Se, Zn, Fe, além de outros elementos traço. Concentrações de Mo e Se mais altas que o normal bloqueiam a utilização do Cu pelo organismo, mesmo sendo este administrado em doses normais, além de surgirem sintomas de intoxicação provocado pelo Mo (MAYNARD e LOOSLI, 1974).

Os sinais de deficiência incluem a diarreia, palidez nas membranas dos olhos e boca, aspereza e descoloração dos pêlos, crescimento lento e perda de peso, lesões no coração e fragilidade nos ossos (COUTINHO, 1981).

É rapidamente absorvido através das paredes do estômago ou parte superior do intestino delgado, mediante provisão de suplementos minerais fornecido aos animais deficientes.

### 2.1.3. Ferro

Tem um papel vital no metabolismo animal, principalmente no processo de respiração celular, como um componente da hemoglobina, e fazendo parte de diferentes sistemas enzimáticos de óxido-redução. A absorção desse elemento inicia no estômago continuando até o intestino delgado e sua eliminação é feita,

principalmente, através das fezes (COUTINHO, 1981).

A deficiência provoca ao animal, além da anemia, baixo ganho em peso, incapacidade de suportar esforço circulatório, respiração difícil e baixa resistência às infecções.

Em rebanhos de regiões tropicais, a suplementação de Fe só é justificada em regiões de solos alcalinos (em solos ácidos as forragens fornecem-no em quantidade superior às requeridas pelo animal) ou quando o ataque de parasitos causem perdas consideráveis de sangue (McDOWELL et al., 1984).

#### 2.1.4. Zinco

Está envolvido, principalmente, no metabolismo do ácido nucleico e de proteínas, isto é, nos processos fundamentais da replicação celular. É absorvido no intestino dos animais e levado ao fígado, órgão responsável pelo metabolismo deste elemento e é eliminado através das fezes e do suor, especialmente nos trópicos. Os sintomas de deficiência incluem redução no apetite e no crescimento, além de perda na eficiência da biodigestibilidade de alimentos, desordens na pele e inflamação das narinas e boca (McDOWELL et al., 1984).

Os limites de tolerância dependem principalmente das concentrações de Ca, Cu, Fe e P, com os quais o Zn interage nos processos de absorção e utilização. Segundo BONDI (1987) quando o Cu é utilizado para estimular o crescimento de porcos, torna-se necessário adicionar Zn à dieta.

#### 2.1.5. Manganês

É necessário ao animal para formação de uma estrutura óssea normal, na reprodução e funcionamento do sistema nervoso central. As necessidades deste elemento são substancialmente mais

baixas para o crescimento do que para o comportamento reprodutivo, quando são incorporados à alimentação altos teores de cálcio e fósforo (McDOWELL et al., 1984).

Dentre os sintomas clínicos, provocados pela deficiência do manganês, estão a falta do ciclo reprodutivo, má formação dos ossos, despigmentação, crescimento lento e deterioração do sistema nervoso central.

## 2.2 - Importância dos macroelementos para os animais

Os macroelementos Ca, P, Mg, K, Na, Cl e S são essenciais na formação dos tecidos, manutenção do equilíbrio ácido-base dos líquidos intra e extra-celulares, transferência de energia, transmissão de impulsos nervosos e ativação de enzimas (LITTLE, 1982 - apud BOIN, 1985).

Dentre eles, o mais abundante no corpo do animal é o Ca (2% do peso do animal vivo), principalmente presente no esqueleto e dentes e, em menor quantidade, nos tecidos moles. Outro elemento constituinte dos ossos é o P (1% do peso), com importantes funções bioquímicas e fisiológicas.

O K é o principal cátion no fluido intracelular, cujo equilíbrio com o Na (principal cátion do fluido extracelular) é mantido por um mecanismo de transporte ativo desses minerais através das membranas celulares. Quanto ao Mg, as suas funções estão ligadas ao desenvolvimento do esqueleto, transmissão e atividade neuro-musculares, sendo a relação P/Mg nos ossos 55:1 (BOIN, 1985).

A exigência de Na e Cl, na forma de sal comum, na dieta dos animais é reconhecida desde os tempos antigos. O Na é importante na regulação da pressão osmótica, balanço ácido-base, contração muscular, além de auxiliar na absorção e transporte do Ca.

Já o Cl é o principal ânion do fluído extracelular, cujas funções estão ligadas à formação do ácido clorídrico gástrico, manutenção da pressão osmótica e balanço ácido-base.

As funções corporais que envolvem o S são: síntese e metabolismo de proteínas, metabolismo de carboidratos e lipídeos, coagulação do sangue etc. As fontes de S para os microorganismos do rúmex podem ser tanto de origem orgânica (aminoácidos, proteínas) como inorgânica (sulfatos, sulfetos e enxofre elementar).

## 2.3 - Fluorescência de raios X

### 2.3.1 - Dispersão de energia

As pesquisas, empregando-se a excitação por radiações eletromagnéticas, provenientes de fontes radioativas, foram iniciadas em Moscou, em 1957 (YAKUBOVICH, 1970). Devido à baixa resolução dos cristais de cintilação existentes na época, esta técnica foi utilizada, *a priori*, para determinação dos elementos Ni e Ta em amostras geológicas, nos quais nenhum outro elemento, próximo a estes, estivessem presentes, empregando-se uma fonte de  $^{170}\text{Tm}$ .

Posteriormente, através de uma adaptação no sistema, foi possível obter-se fótons de energia ótima para excitação. Esta adaptação constituiu na introdução de um alvo metálico (irradiador secundário) e emprego de detectores proporcionais (com maior poder de resolução), aumentado-se consideravelmente o número de elementos, que poderiam ser analisados através da fluorescência de raios X (YAKUBOVICH, 1970).

ZIEGLER et al. (1972) viabilizaram a utilização de um equipamento portátil de fluorescência de raios X, em condições de campo, na determinação de concentrações de elementos (K, Ca, Ti e Fe) em depósitos de rochas e cinzas de duas regiões do arqui-

pélago das ilhas Galápagos. O instrumento era constituído de uma fonte radioativa, para obtenção dos raios X característicos, e um detector proporcional com uma fina janela. Foi desenvolvido, também, um procedimento operacional de maneira a se diminuir o número de dados a serem coletados no campo. Os resultados obtidos através desta metodologia, quando comparados a análise química demonstraram boa precisão do método.

Dentre as técnicas de análise multielementar citadas por LYON (1973), a fluorescência de raios X com fonte radioativa tem sido a mais freqüentemente empregada pela maioria dos radioquímicos, devido ao baixo custo desta técnica quando comparada às outras. Das limitações apresentadas por esta técnica, cita-se a superposição dos picos dos raios X característicos ("overlap"), interferência devido aos macroconstituintes, efeito matriz e dificuldades na detecção de elementos de números atômicos próximos em amostras multielementares.

Elementos como Y, Nb, Sn e Ta foram detectados e dosados em minérios por AGUDO et al. (1973), empregando-se às técnicas instrumentais de análise por ativação neutrônica e fluorescência de raios X por excitação radioisotópica. As fontes radioativas empregadas na fluorescência de raios X foram as de  $^{241}\text{Am}$  (60 keV) para excitação do Nb e Sn e uma fonte de  $^{55}\text{Fe}$  para o Ti, enquanto que os raios X característicos foram detectados com um detector semiconductor de Si(Li). Dentre os diversos métodos de padronização existentes para este tipo de análise empregaram o da dupla diluição com padrões.

Com instrumento similar ao descrito por YAKUBOVICH (1970), utilizando fonte radioativa de  $^{241}\text{Am}$  (60 keV) e irradiador secundário de As (10,53 keV), SHENBERG et al. (1973) demonstraram a possibilidade de se dosar elementos predominantes em so-

luções, empregando-se a razão de contagem entre a linha fluorescente analítica e a espalhada. Entretanto a presença de um elemento adicional, de número atômico menor ao do analítico, afeta esta proporcionalidade, que pode ser corrigido com auxílio de soluções mistas. Com isto, foi possível analisar Cu e Fe, com corte de absorção de 8,98 e 7,11 keV, na faixa de 0,6 a 25% peso/volume e 0,4 a 24 % peso/volume, respectivamente. Concluíram que esta técnica pode ser usada, satisfatoriamente, para matrizes leves ou minérios (silicatos, carbonatos ou óxidos) na forma sólida.

Outra aplicação, para emprego de equipamentos portáteis de fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação radioisotópica, foi apresentada por AGUDO e SANTOS (1974), na determinação de concentrações de 0 a 50% de CuO em matrizes minerais. Verificaram que neste intervalo de concentração as matrizes de carbonatos apresentaram respostas lineares entre as intensidades dos raios X característicos e a concentração de Cu, não encontradas nas matrizes de silicatos e hematita. Portanto, tal equipamento se torna impróprio na determinação do Cu em prospecção, uma vez que os teores de CuO encontrados na superfície terrestre são baixos e há também uma grande variabilidade na composição da matriz, mascarando os resultados. Em trabalhos de galeria, resultados semi-quantitativos puderam ser obtidos rapidamente no próprio local, enquanto que para os quantitativos necessitaram preparação física da amostra. Na excitação das amostras empregou-se uma fonte de 3 mCi de  $^{109}\text{Cd}$  (fótons de 22 keV), além de filtros balanceados de Ni e Co.

Em 1976, a análise multielementar, em amostras de rochas fosfatadas, utilizando um sistema denominado ORTEC TEFA 6110, com excitação por tubo de raios X com alvo metálico de Rh e detector semicondutor de Si(Li) foi publicado (ORTEC, 1976). A-

través de programas de computação especificamente desenvolvidos (XRF-CALC e XRF-FLINT), foi possível determinar as concentrações de vários elementos de interesse, levando-se em consideração o efeito interelementar. As amostras foram pulverizadas e posteriormente prensadas, sendo realizadas as análises em um tempo de 200 segundos.

Em outro trabalho da mesma companhia (ORTEC, s/d), usando o mesmo equipamento com diferentes tubos de raios X (Cu, W e Mo), estimaram a concentração mínima detectável para vários elementos em uma amostra-padrão de sangue liofilizado, fornecida pela IAEA (código A-2/1974). Na detecção do Mn foi empregado um tubo com ânodo e filtro de Cu (20 kV e 100  $\mu$ A); para o Fe um tubo com ânodo de W (20 kV e 100  $\mu$ A) e um filtro de Cu; para o Cu, Zn e Pb um tubo com ânodo e filtro de Mo (40 kV e 20  $\mu$ A). Para um tempo de detecção de 400 segundos e amostras prensadas 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, assumindo os valores de 0,49; 0,76; 0,81; 0,44 e 0,21 ppm quando o tempo de detecção passa para 4000 segundos.

Excelente concordância para resultados de análise em amostras de cimento foram obtidos por WHEELER et al. (1976), empregando-se modelos multivariados, do tipo exponencial, para se corrigir os efeitos de matriz, sendo os elementos Na, Mg, Si, P, K, Ca, Mn e Fe excitados por um tubo com ânodo de Rh (10 kV e 0,05 mA), enquanto que na determinação do Sr empregou-se o mesmo tubo (40 kV e 0,2 mA) em conjunto com um filtro de Mo.

Devido ao crescente interesse em equipamentos portáteis de fluorescência de raios X com dispersão de energia, CONDE et al. (1982) construíram um detector cintilador proporcional a gás e compararam a resolução com outros tipos de detectores, para

a energia de 5,9 keV (raio X Mn-K<sub>α</sub>). Determinaram uma resolução experimental de 8%, enquanto que para os detectores proporcionais a gás tradicionais, detectores de iodeto de sódio e de iodeto de mercúrio, os valores encontrados foram 12%, 45% e 5%, respectivamente. Verificaram, assim, que somente o detector de iodeto de mercúrio compete com o cintilador proporcional a gás, perdendo esta vantagem na detecção de raios X de energias inferiores à detectada (5,9 keV).

A concentração de alguns elementos, presentes em amostras de suplemento mineral para animais, foi determinada por SIMABUCO (1984) e NASCIMENTO F<sup>o</sup> e SIMABUCO (1985/86), empregando-se as técnicas instrumentais de análise por ativação neutrônica (<sup>252</sup>Cf) e por fluorescência de raios X com excitação radioisotópica (<sup>241</sup>Am). Concluíram que a fluorescência de raios X pode ser um método sensível na análise quantitativa e simultânea do Ba e I, sendo este último de difícil determinação química. A detecção de elementos como o Ca, Fe, Cu e Zn se mostrou pouco sensível, devido à alta energia da radiação eletromagnética empregada na excitação (60 keV), sugerindo para estes elementos o emprego de outras fontes emissoras de raios X ou gama de energias inferiores. Na detecção dos elementos foi empregado um detector semicondutor de Si(Li) e um analisador multicanal.

VAN GRIEKEN *et al.* (1986) relataram os principais avanços ocorridos nos últimos 20 anos, na técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. O advento dos detectores semicondutores Si(Li) e Ge(Li) possibilitou a detecção dos raios X característicos de elementos vizinhos na tabela periódica, mas o uso desses detectores em condições de campo ainda é limitado, devido à necessidade de seu acondicionamento em nitrogênio líquido, preferindo-se o detector cintilador sólido, de baixa resolução. O

aparecimento dos detectores de iodeto de mercúrio possibilitou um avanço na técnica, pois os mesmos apresentam alto poder de resolução, operando à temperatura ambiente. Com referência à análise quantitativa citam dois métodos empregados na correção do efeito matriz: parâmetros fundamentais e influência dos coeficientes, ambos desenvolvidos inicialmente para a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda. Relataram ainda os significativos progressos obtidos na correção do efeito matriz, empregando os picos da radiação espalhada (coerente e incoerentemente) da fonte excitadora (tubo de raios X ou fonte radioativa).

Embora o detector de Si(Li) possua resolução superior ao de cintilador sólido NaI(Tl), em algumas situações não evitam a superposição dos picos, quando se deseja proceder uma análise multielementar, dificultando em muito a quantificação dos elementos presentes. Programas para este fim já são disponíveis comercialmente, nos quais diferentes técnicas de ajuste são propostas. Ocorre que, freqüentemente, a interpretação do espectro não pode ser resolvida por técnicas convencionais de programação, uma vez que o programa deve prever todas as situações a serem encontradas e suas possíveis combinações. Tal possibilidade já pode ser obtida no programa aplicativo para microcomputadores da linha PC, denominado de AXIL ("Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting") que tem, além do algoritmo de identificação dos picos das linhas características de interesse, uma função de otimização para ajuste de espectro (JANSENS e VAN ESPEN, 1986).

A comparação entre diferentes programas aplicativos, que empregam a técnica dos parâmetros fundamentais, bem como a utilização de modelos estatísticos multivariados, para diferen-

tes faixas de concentração em ligas metálicas, cimento, material geológico e biológico, foi feita por BILBREY et al. (1988). Constataram que os coeficientes empíricos apresentaram menor erro analítico para amostras de cimento, materiais geológico e biológico.

Dentre as vantagens de se usar fontes radioativas na fluorescência de raios X, está o fato das mesmas serem compactas e produzirem emissões estáveis, cujas características físicas são determinadas pelo esquema de decaimento e tipo de encapsulamento. Vários radionuclídeos já são manufaturados em escala industrial para este tipo de análise. Entretanto, a diversificação na construção destas fontes impede a padronização dos instrumentos usados. FADDEV et al. (1990) determinaram o fluxo de diferentes fontes radioativas anelares disponíveis, além de comparar os tipos de encapsulamento existentes, de maneira a se obter uma otimização na eficiência de excitação.

Adaptações em algoritmos, que empregam os parâmetros fundamentais para se corrigir efeitos interelementares foram obtidos por FENG et al. (1990), para sistemas que utilizam como fonte de excitação primária um tubo de raios X com alvo de Rh e um irradiador de Ti, na análise de elementos leves ( $Z < 22$ ), tanto as radiações espalhadas (coerente e incoerentemente) pela linhas L do tubo bem como as do alvo secundário são suficientes para intensificar a linha analítica.

NASIMENTO F<sup>o</sup> et al. (1991) realizaram um estudo preliminar do emprego da análise instrumental de fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação radioisotópica, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  (5,8 keV);  $^{238}\text{Pu}$  (13,5 e 17,2 keV) e  $^{241}\text{Am}$  (59,6 keV) para estimar a composição elementar de amostras de interesse agrônômico. Para isso pastilhas contendo  $0,82 \text{ g.cm}^{-2}$

foram excitadas e os raios X característicos detectados durante 30 minutos com auxílio de um detector de Si(Li). Com o emprego da fonte de  $^{55}\text{Fe}$  verificaram a presença de Si e Ti em sedimento de lago, P e Ca em osso animal, Ca em sangue e K em todas as amostras (exceto no osso); com a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ , Ti, Pb e Cu no sedimento, Cu no sangue além de Fe, Zn, K e Ca na maioria das amostras. Com a fonte de  $^{241}\text{Am}$  foi possível identificar Ba no sedimento e osso, além de Zr e Ce na amostra de sedimento.

ABOH et al. (1992) estimaram as concentrações de K, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Rb, Sr e Zr em minérios auríferos, empregando-se modelos matemáticos associados à técnica dos parâmetros fundamentais. Verificaram discrepâncias somente nas determinações do Sr e Rb.

WEBB et al. (1993) compararam a precisão das técnicas de dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) e de energia (ED-XRF), ambas com excitação por tubo, na determinação de Rb e Sr em silicatos. A precisão foi similar para concentrações menores que 20 ppm, atribuindo este resultado à utilização de um filtro no feixe primário para se reduzir a radiação de fundo na região espectral do Sr e Rb no sistema ED-XRF. Erros menores que 1% foram obtidos para concentrações superiores a 50 ppm na WD-XRF enquanto esta precisão só foi possível para valores superiores a 100 ppm quando empregado a ED-XRF.

SIMABUCO (1993) e SIMABUCO e NASCIMENTO F<sup>o</sup> (1994a) desenvolveram metodologia empregando-se a fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação radioisotópica ( $^{55}\text{Fe}$  e  $^{109}\text{Cd}$ ) para estudo da dinâmica da vinhaça em solos (SIMABUCO e NASCIMENTO F<sup>o</sup>, 1994b).

### 2.3.2 - Dispersão de comprimento de onda

LAZAR e BEESON (1958) verificaram a possibilidade de emprego da fluorescência de raios X na determinação de Cu e Mo em plantas. As curvas de calibração foram determinadas a partir das razões de contagens (intensidade da linha analítica pela respectiva radiação de fundo) em função da concentração do elemento de interesse, determinado quimicamente. Tais curvas foram obtidas tanto para os tecidos secos das plantas como para as respectivas cinzas. Na determinação da concentração do Mo, tanto a padronização obtida a partir dos tecidos de plantas como aquela a partir das cinzas forneceram bons resultados, sendo aplicadas para análise de sementes. O mesmo não ocorreu com o Cu, cuja melhor curva de padronização foi obtida a partir das cinzas, não sendo viável a determinação deste elemento em sementes através da mesma curva de padronização.

A correção do efeito interelementar na análise de Cr (7 a 32%) em ligas metálicas foi proposto por LUCAS-TOOTH e PYNE (1964), através da determinação dos coeficientes de um modelo estatístico multivariado, envolvendo concentração dos elementos Ni, Mn, Mo, Ti, V, W, Cu e Nb determinados a partir de curvas de padronização e as concentrações do Al e Si determinadas via química. Os coeficientes determinados a partir de 60 amostras-padrão de aço possibilitaram a correção das intensidades dos raios X característicos e conseqüentemente a determinação da concentração do elemento Cr.

DIXON e WEAR (1964) pesquisaram o emprego da técnica de fluorescência de raios X (tubo de raios X com ânodo de W, detector de NaI(Tl) e cristal LiF) na determinação de alguns elementos (Zn, Mn, Fe e Cu) em certos tecidos de plantas, estudando a conveniência de uso de uma única curva de padronização para os

diferentes tecidos. As amostras-padrão foram feitas a partir da adição de alíquotas contendo combinações de Zn e Fe, Cu e Mn e Zn e Mn, colocadas sobre os tecidos. As curvas de padronização foram obtidas através da razão das intensidades da radiação analítica pela radiação de fundo, em função da quantidade do elemento adicionado. Os autores verificaram que para o Zn, o método de análise química apresentou maior variabilidade nas repetições e valores quase sempre maiores que os da análise por fluorescência de raios X. Já os resultados obtidos para o Mn foram similares nas duas técnicas observadas, e para o Fe verificaram uma diferença de até 12% entre estas duas técnicas. Para a faixa de concentração estudada verificaram que o Zn, Mn e Fe podem ser determinados satisfatoriamente pela espectrometria de raios X, não sendo possível o seu uso na determinação de Cu em tecidos de plantas.

CRISS e BIRKS (1968) compararam dois métodos de correção para o efeito matriz, o dos coeficientes empíricos e o dos parâmetros fundamentais, empregando tubo de raios X. Na obtenção da distribuição do contínuo fornecido pelo tubo de raios X foi utilizado o de W operando a 15, 25, 35 e 50 kV. Através de equações que descrevem a dependência entre a intensidade dos raios X característicos do elemento de interesse, em ligas metálicas, determinaram as concentrações de Cr, Fe, Co, Ni e Mo. Obtiveram erro de até 2,5% quando empregado o método dos coeficientes empíricos e de até 1,7% para os parâmetros fundamentais, quando comparados às análises químicas de padrões certificados.

Em 1968, TERTIAN publicou um método de correção do efeito matriz ao qual denominou de "dupla diluição", possibilitando a determinação da concentração de elementos pela fluorescência de raios X sem fazer hipótese sobre a natureza e compo-

sição da amostra. Na prática, a única ressalva que se faz está na impossibilidade de se encontrar fundentes eficazes para se diluir os materiais de interesse.

BARNHISEL et al. (1969) descreveram um procedimento para determinação dos teores de Fe e Mn em amostras de solo e concreto (fornecidos pelo National Bureau Standart), empregando um tubo de raios X com ânodo de Pt, operando a 50 kV e 40 mA, cristal difrator de fluoreto de lítio e um contador proporcional a gás. As amostras-padrão foram preparadas a partir de óxidos destes elementos, previamente triturados e passados em peneira de 300 mesh. Quantidades de 0 a 9 mg de  $MnO_2$  foram suspensas em 40 ml de metanol contendo 1% de cola e 0 a 7 mg de  $Fe_2O_3$  foram suspensas em solução aquosa contendo 3% de gelatina. Para melhor distribuição do Fe em discos de papel de filtro, que seriam submetidos à ação dos raios X, foram adicionados 25 mg de sedimento de solo, previamente livre do  $Fe_2O_3$  (nos padrões de Mn não observaram a necessidade de se adotar este procedimento). As curvas de padronização apresentaram coeficientes de correlação de 0,998 e 0,997 para os  $MnO_2$  e  $Fe_2O_3$ , obtendo valores de concentração para as amostras de solo e concreto próximas as fornecidos pelo National Bureau Standart.

NELSON e URDY (1972) relataram a aplicação do método descrito por TERTIAN (1968) para a correção do efeito de matriz em amostras aquosas e sólidas contendo Fe e Ni. As soluções foram colocadas em porta-amostras, recobertas com uma fina espessura de "Mylar" e as sólidas foram trituradas e diluídas em bórax; todas as amostras foram analisadas empregando-se um tubo de raios X com ânodo de W (50 kV e 25 mA), durante 100 segundos. Os resultados obtidos confirmaram a aplicabilidade do método de TERTIAN para se corrigir o efeito de interferência de matriz, para soluções aquo-

sas de Fe e Ni. Concentrações encontradas para diferentes sais de Fe, demonstraram a reprodutibilidade do método.

Segundo SIMMONS (1972) os erros causados pelas flutuações instrumentais, variações na metodologia de preparo das amostras e variações na composição da matriz, são significativamente reduzidos quando se utiliza o método de padronização interna em análise quantitativa. O maior problema de se utilizar este método, para a determinação de elementos leves em materiais biológicos, reside no fato que a maioria destes elementos, os quais poderiam ser usados como padrão interno, estão presentes em concentrações variáveis. Na detecção de elementos como o Cl, S, P, Ca e K em soro humano, adicionaram quantidade conhecida de K como padrão interno. Verificaram que as concentrações obtidas para os elementos citados acima foram superiores às concentrações determinadas através do método de padronização convencional, sugerindo que a adição deste padrão interno compense os efeitos de absorção na matriz. Empregaram um tubo de raios X com ânodo de Cr operando (50 kV e 40 mA), detector proporcional a gás e cristais difratores EDDT (etileno diamino D-tartarato, com distância interplanar de 0,4404 nm) e LiF 200 (fluoreto de lítio, com distância interplanar de 0,2024 nm).

Baixas concentrações de U, em diferentes matrizes, foram determinadas por ZIMMERMAN e REYNOLDS (1975), empregando-se um tubo de raios X com ânodo de Mo (65 kV e 20 mA), cristal difrator LiF 220 (distância interplanar 0,2848) e na detecção da linha analítica U-L<sub>α</sub> um detector cintilador sólido de NaI(Tl). Concluíram que a técnica de fluorescência de raios X é suficientemente sensível na determinação de concentrações de urânio em minérios que contenham quantidades no mínimo iguais a 0,01% em peso. Entretanto, ressaltaram a necessidade de se corrigir o

efeito de absorção e/ou excitação, para o qual empregaram o método da dupla diluição.

Teores de U em minérios também foram determinadas por SATO (1978), com correções matemáticas, levando-se em conta a absorção da linha analítica  $U-L_{\alpha}$  de segunda ordem pelo Fe. Determinou também o teor de Th empregando-se o método descrito por TERTIAN (1968) para se corrigir o efeito matriz. Concluiu que os métodos empregados, de correção matemática e dupla diluição, para avaliação de U e Th, respectivamente, possibilitaram a análise de amostras sem separação química prévia, evitando-se perdas dos elementos a serem analisados, bem como a introdução de impurezas através do uso de reagentes.

Na tecnologia de reatores nucleares Mg e Al de alta pureza são amplamente usados como moderadores estruturais, além do Mg ser, também, utilizado como agente redutor na obtenção do urânio metálico a partir do fluoreto de urânio. Elementos traço encontrados nestas matrizes foram determinados por ROCA e DIAZ-GUERRA (1979), obtendo inicialmente as condições instrumentais de excitação e detecção mais apropriadas (alta voltagem e correntes aplicadas aos tubos de raios X com alvos de Cr ou W, cristais difratores, detectores e ângulo experimental das linhas analíticas). As interferências nas linhas espectrais foram determinadas a partir de amostras sintéticas destes interferentes, de modo a se corrigir a intensidade líquida do analítico. As melhores condições experimentais encontradas, quanto à sensibilidade (cps/ppm) na avaliação de impurezas em Mg e Al, foram obtidas quando empregaram um tubo de raios X com alvo metálico de Cr, mas os limites mínimos detectáveis (ppm) foram conseguidos com o tubo W.

Durante o ano de 1981, foi publicado pela Junta de Energia Nuclear de Madrid (J.E.N.), uma série de trabalhos sobre

a técnica de fluorescência de raios X na determinação de elementos de interesse em materiais geológicos, levando-se em conta diferentes procedimentos para correção das interferências. Assim, de acordo com ROCA e BAYON (1981a), a determinação do U pode sofrer influência do Sr quando este se encontrar em concentrações superiores a 0,4%, na forma de óxido de Sr. A substituição do cristal difrator LiF 200 pelo 220 melhora ligeiramente os resultados, mas não resolve o problema. Embora os fatores de correção, determinados de maneira similar ao procedimento descrito em ROCA e DIAZ-GUERRA (1979), houve a necessidade de se utilizar a radiação Compton espalhada pelo tubo de raios X, com ânodo de Mo, como padrão interno.

Em matrizes geológicas, ROCA e BAYON (1981b) verificaram que na determinação do Cu, a radiação de fundo dependia para este elemento de três fatores: (1) da radiação de fundo propriamente dita; (2) da radiação Cu-K $\alpha$  originada no tubo de raios X com ânodo de Mo que chega ao detector depois de ser dispersada pela amostra e (3) da radiação Cu-K $\alpha$  procedente de diferentes partes do equipamento e que alcançam diretamente o detector. Partindo-se de amostras com teores desprezíveis de Cu puderam estimar os valores destes três componentes.

DIAZ-GUERRA e ROCA (1981) determinaram a concentração de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> em granito, na faixa de 3 a 100 ppm, verificando a influência da radiação de fundo, interferência devido a presença de Rb e Sr e emprego da linha K $\beta$ -Mo, espalhada incoerentemente, como padrão interno. Este mesmo procedimento analítico se mostrou eficaz na determinação de concentrações de óxido de Th na faixa de 2 a 228 ppm quando em presença de Rb, nos teores de 140 a 500 ppm (ROCA e BAYON, 1981c).

Os elementos Fe, Ni, Cr, Mn e Cu são encontrados como

impurezas nos óxidos de urânio e, dependendo da concentração e que se encontram, podem interferir no processo de fabricação de elementos combustíveis nucleares. SALVADOR et al. (1981) determinaram a concentração dessas impurezas através da fluorescência de raios X, onde os teores foram determinados a partir das curvas de calibração, obtidas por intermédio de amostras-padrão, nas quais foram adicionadas quantidades variáveis dos elementos a serem dosados (na forma de óxidos).

Na produção de materiais de alta dureza são empregadas misturas de óxidos de Ni e Ta, relativamente puros e às vezes há interesse em se conhecer os teores de elementos como o Fe, Ti, Sn e Ca, que podem influenciar no processo analítico. SANNER e EHRHARDT (1981) determinaram a concentração desses elementos, em amostras fundidas (0,4 g de uma mistura destes óxidos + 18 g de bórax + 2 g de fluoreto de lítio), empregando-se óxidos metálicos de pureza conhecida na obtenção das curvas de padronização. Devido ao intervalo de concentração em que se encontra o óxido de Ta (0,5 a 100 %), foram determinadas duas curvas de calibração: uma para concentrações inferiores a 50% e outra para teores superiores a 50%. Nas amostras com teores inferiores a 50% de óxido de tântalo foram obtidas regressões lineares simples para os óxidos de Fe, Ti e Ca; já para o óxido de Sn, devido as interações entre este elemento e o Ni e o Ta, foi obtida uma regressão linear multivariada. Para amostras com teores superiores a 50% do óxido de Ta, observaram que a curva de padronização do óxido de Fe, que antes era linear, passou a ser fortemente influenciada pela presença do Ta, obtendo-se uma regressão polinomial do segundo grau para as intensidades do Ta.

JÜNGEL et al. (1983) e DIEHLMANN (s.d.), relataram os avanços instrumentais ocorridos na análise por fluorescência de

raios X, empregando-se um espectrômetro seqüencial da linha VR. Citaram o aumento da sensibilidade analítica para elementos leves, como o flúor, empregando-se para um cristal difrator TIA (hidrogenoftalato de tálio), de distância interplanar igual a 2,59 nm, e um tubo de raios X com alvo metálico de Cr com janela de 0,2 mm de Be e a disponibilidade de um novo conjunto detector de três câmaras, possibilitando efetuar medidas empregando-se somente o detector de fluxo gasoso ou cintilador sólido ou ainda esses detectores conjuntamente.

Uma aplicação da espectrometria de fluorescência de raios X, como técnica de rotina no controle de qualidade de compostos em indústrias de cimento, foi descrita por KIHARA e MARCIANO Jr. (1983). A partir de amostras fundidas, na proporção de 1 parte dos componentes do cimento e 5 partes de fundente (95% de tetraborato de lítio e 5% de fluoreto de lítio), verificaram que a precisão do método dependia, em grande parte, das análises químicas prévias de amostras-padrão. Analisando padrões de cimento fornecidos pelo NBS, verificaram a viabilidade de se utilizar estes padrões na determinação dos óxidos dos elementos contidos nas farinhas.

Dada a falta de porta-amostras herméticas ao vácuo, a aplicação dos espectrômetros de raios X, tipo VRA, na análise de soluções limitava-se à determinação de elementos com número atômico superiores ao do titânio ( $Z = 22$ ), uma vez que os raios X emitidos pelos elementos mais leves são quase que totalmente absorvidos pelo ar, impossibilitando a análise quantitativa. KRIPPENDORF et al. (1984) estudaram a possibilidade da determinação de elementos como o Ca, K e Al em soluções aquosas, usando-se um porta-amostras especialmente desenvolvido para suportar o vácuo. No desenvolvimento da metodologia, verificaram vários pa-

rômetros, tais como a troca dos cristais difratores, espessura da janela do porta-amostras etc. Melhores resultados foram obtidos na determinação do Ca analisado sob vácuo e o cristal difratado LiF 200 (distância interplanar de 0,2024 nm) para uma espessura de janela do detector de 6  $\mu\text{m}$ . Soluções contendo 50 mg Al/ml obtiveram maior taxa de contagem quando são empregadas janelas de 2,5  $\mu\text{m}$  de espessura, muito embora estas possuam menor resistência ao vácuo, aumentando-se o perigo de vazamento, sugerindo a utilização de janelas de 3,5  $\mu\text{m}$  de espessura.

Devido à grande diversidade de elementos encontrados em amostras de vidros e suas matérias primas, a fluorescência de raios X tem-se mostrado uma técnica mais promissora do que os métodos químicos convencionais. MIERSCH et al. (1984) sugeriram a utilização desta técnica como um método de controle automático nos processos de produção das indústrias de vidro. Com a utilização de um programa de computação (FLAP-30) verificaram que as curvas de padronização, tanto para os óxidos de Na como o de K são lineares, não o sendo para os óxidos de Mg, Al, Si, Ca, Ti, Ba e Pb.

Também nos processos de produção de papel e de matérias usadas na construção civil, a técnica de fluorescência de raios X mostra-se como uma poderosa ferramenta analítica, devido a sua rapidez e precisão (KOCMAN et al., 1984).

A viabilidade do emprego de padrões secundários, em cimento, foi desenvolvido por SHUKUZAWA e KIHARA (1985). Os padrões secundários foram obtidos pelo método da fusão (KIHARA e MARCIANO Jr., 1983) e os resultados analíticos comparados com padrões internacionais NBS. Verificaram que as análises químicas do óxido de Si e de Ca apresentam, nos padrões secundários, níveis de precisão e exatidão similares ao dos padrões NBS. O mesmo não foi

observado nas análises químicas do óxido de Al e S, os quais apresentaram precisão inferior aos padrões internacionais, não chegando, entretanto, a comprometer os resultados espectrométricos. Já as análises químicas de óxido de Fe e Mg nos padrões secundários apresentaram níveis de precisão bem inferiores a dos padrões internacionais, indicando a presença de erros sistemáticos na análise química, que afetaram significativamente a análise de uma amostra desconhecida de cimento. Concluíram que o emprego de padrões secundários na espectrometria de fluorescência de raios X é perfeitamente viável, fornecendo resultados tão precisos quanto aos obtidos através dos padrões NBS.

A fluorescência de raios X tem sido também utilizada em indústrias de alimentos na dosagem de diferentes elementos em produtos, nas formas sólida, líquida e pós. Uma das aplicações em indústrias alimentícias é o controle dos níveis de sal em batatas fritas, margarina e em molhos de salada, além de sua utilização nas determinações de Na, K, Ca, Cl, Fe etc., em leite em pó (PRICE e MAJOR, 1990). Dentre as formas de excitação, citaram as fontes radioativas seladas emissoras de radiação monocromática e os tubos de raios X, dentre os quais o mais indicado seria o com alvo metálico de Rh, que conseguiu excitar cerca de 95% dos elementos da tabela periódica.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1. Considerações gerais sobre a fluorescência de raios X

Dentre os métodos de análise qualitativa e quantitativa elementar, a fluorescência de raios X pode ser considerada como um método instrumental, pois na maioria das vezes, não é necessário proceder o pré-tratamento químico de digestão das amostras a serem analisadas ou mesmo a separação química dos elementos de interesse. Outra vantagem apresentada é a de ser multielementar, permitindo a análise dos vários elementos presentes na amostra, através da detecção dos seus raios X característicos.

Este tipo de análise baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, feita através da dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) ou energia (ED-XRF). Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de se analisar vários elementos simultaneamente (ED-XRF e WD-XRF com vários cristais difratores e detectores) ou seqüencialmente (WD-XRF com um único cristal e detector).

Basicamente, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos constituintes da amostra; dispersão dos raios X característicos emitidos e detecção e medida das intensidades destes raios X.

##### 3.1.1. Excitação dos elementos da amostra

Na excitação dos elementos que constituem a amostra a ser analisada, pode-se empregar partículas aceleradas (elétrons, prótons ou íons), radiações de freamento, partículas (alfa e beta) e radiações X ou gama de baixa energia emitidas por radio-nuclídeos (SHENBERG et al., 1973; SIMABUCO, 1984 e 1993), além da excitação com tubos de raios X (THOMANN e ROTHE, 1985; BERTIN,

1975; VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 1992).

As fontes radioativas (tabela 1) não requerem instrumentação eletrônica para produção de altas diferenças de potencial elétrico, como as empregadas nos tubos de raios X, sendo, portanto, relativamente de baixo custo e compactas. Entretanto, possuem a desvantagem da necessidade de se utilizar fontes radioativas de altas atividades, uso obrigatório e permanente de blindagem devido à emissão contínua de radiação, além de alguns radionuclídeos terem meia-vida curta.

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

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

Na maioria das vezes são usados tubos de raios X, basicamente constituídos de um filamento aquecido (cátodo), funcionando como fonte de elétrons, e de um alvo metálico (ânodo). A aplicação de uma diferença de potencial elétrico, da ordem de dezenas de quilovolts entre o cátodo e o ânodo, faz com que os elétrons emitidos, termionicamente pelo cátodo incandescente, sejam acelerados em direção ao ânodo, convertendo-se a maior parte de sua energia cinética em calor e uma pequena fração em raios X.

A energia da radiação eletromagnética (raios X) produzida pode assumir valores desde quase zero até um valor máximo, correspondente a energia cinética máxima do elétron ao atingir o ânodo, originando assim, o espectro de raios X contínuo ou de freamento.

Entretanto, pode ocorrer também que estes elétrons emitidos termionicamente, venham a arrancar os elétrons mais internos dos átomos que constituem o alvo. Neste processo, os elétrons dos orbitais mais externos podem ocupar as vacâncias deixadas pelos que foram ejetados, liberando o excesso de energia sob a forma de uma radiação eletromagnética, característica do elemento que constitui o alvo, obtendo-se assim um espectro discreto ou característico de raios X. Desse modo, dependendo da diferença de potencial aplicada, o espectro total produzido por um tubo de raios X é constituído de um espectro discreto superposto a um espectro contínuo.

Quando estes raios X (radiação primária), assim produzidos, atravessam a janela do tubo e irradiam as amostras, parte desta energia pode ser absorvida pelos elétrons dos átomos que as compõem. Se esta energia for suficiente para remover os elétrons mais internos de alguns elementos que compõem a amostra, poder-se-á, então, detectar-se as radiações eletromagnéticas de ener-

gias características emitidas por esses elementos (radiação secundária), identificando-os qualitativamente. Através de técnica de padronização é possível se determinar, também, a concentração dos elementos presentes nas amostras analisadas.

O mesmo processo de excitação ocorre quando se emprega fontes radioativas de excitação, com radiações provenientes de fontes radioativas ou partículas aceleradas.

### 3.1.1.1 - Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Ao se propagar através da matéria, um feixe de radiação eletromagnética sofre interações, sendo absorvido e/ou espalhado, reduzindo sua intensidade original.

Para cada energia do feixe de radiação e para cada material absorvedor empregado tem-se um coeficiente de absorção específico, denominado de coeficiente de absorção linear que, fisicamente, representa a probabilidade deste fóton ser removido do feixe original. Isto é, se o coeficiente de absorção linear for igual a  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  significa que 3% dos fótons serão removidos do feixe original (incidente) ao atravessar cada centímetro de percurso, resultando em um feixe emergente de 97% de intensidade.

Para feixe monoenergético de radiação eletromagnético tem-se que:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \dots \quad (1)$$

onde :

$I_0$ ,  $I$  = intensidades do feixe incidente e emergente, respectivamente ( $n^\circ$  de radiações/segundo)

$\mu$  = coeficiente de absorção linear ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x$  = espessura do absorvedor (cm)

Para que este coeficiente independa do estado de agregação é conveniente expressá-lo em termos do coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ), que é a razão entre o coeficiente de absorção linear e a densidade ( $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ ) do material. Assim, para se obter uma equação homogênea tem-se que multiplicar a espessura do material por sua densidade, obtendo-se a densidade superficial ( $\text{g}.\text{cm}^{-2}$ ) do material.

Quando o fóton de raio X atravessa um determinado material (absorvedor), quatro condições podem ocorrer (SCAFF, 1979):

- (1) ser desviado de sua trajetória inicial sem perda de energia, sendo esta interação denominada espalhamento coerente ou efeito Rayleigh;
- (2) ser desviado de sua trajetória com perda parcial de energia, ocorrendo o denominado efeito Compton ou espalhamento incoerente;
- (3) ser totalmente absorvido pelo material através de interações denominadas efeito fotoelétrico e produção de par;
- (4) e finalmente, não sofrer interação alguma com o absorvedor.

Assim, tem-se que o coeficiente de absorção total é a soma dos coeficientes parciais devido aos espalhamentos coerente e incoerente, absorção fotoelétrica e produção de par.

O espalhamento coerente (efeito Rayleigh) ocorre quando o fóton de raios X colide com um átomo de um material e é desviado sem perda de energia. Neste processo, o campo eletromagnético do raio X incidente induz o elétron do átomo alvo a oscilar em sua frequência e emitir outra radiação eletromagnética em qualquer direção, com a mesma frequência do raio X incidente e, conseqüentemente, com a mesma energia.

O espalhamento incoerente (efeito Compton) se caracteriza pela colisão de um fóton com um elétron fracamente ligado ao

átomo do material, ocasionando uma mudança na sua direção original e uma diminuição de sua energia em função do ângulo de seu espalhamento. Esse espalhamento é predominante quando a energia de ligação dos elétrons orbitais é menor que a energia do fóton de raio X incidente. Quando esta energia do raio X se aproxima ou excede a energia de ligação dos elétrons orbitais tem-se a predominância do espalhamento coerente (BERTIN, 1975).

Os espalhamentos coerente e incoerente são observados nos espectros de pulsos ao se utilizar tubo de raios X ou fontes radioativas na excitação das amostras, aumentando a possibilidade de interferência na avaliação das intensidades das linhas características dos elementos que a compõem. Entretanto, na análise por fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda e por energia, muitos procedimentos têm sido desenvolvidos usando-se estas radiações espalhadas para se corrigir os efeitos de absorção/excitação, textura de superfície e outras dificuldades encontradas na análise quantitativa através desta técnica instrumental (DIAZ-GUERRA e ROCA, 1981 ; ROCA e BAYON, 1981 a,b, c; GARCIA-GONZÁLES *et al.*, 1992; NELSON e URDY, 1983; ARAÚJO *et al.*, 1990; HE e VAN ESPEN, 1990, 1991).

Um outro processo de interação das radiações eletromagnéticas com a matéria é a absorção fotoelétrica, podendo ocorrer quando a energia da radiação incidente for suficiente para remover os elétrons das camadas mais internas do material absorvedor.

A probabilidade de ocorrência deste efeito é máxima quando a energia do fóton incidente é levemente superior a energia de ligação eletrônica nos átomos que constituem o material. Entretanto, se esta energia for muito superior àquela mínima necessária para a produção do efeito fotoelétrico, a interação por este efeito poderá ocorrer a uma tal profundidade da amostra, na

qual a radiação característica produzida não possa emergir e ser detectada.

Outro processo, na qual a radiação eletromagnética é totalmente absorvida, é pelo efeito produção de par, no qual a energia da radiação incidente é convertida, por interação com o campo elétrico dos núcleos atômicos, em massa e energia cinética de um par de elétrons, de cargas opostas. Este processo só pode ocorrer para fótons de energia igual ou superior a 1,02 MeV, devido à necessidade da produção de dois elétrons. Na fluorescência de raios X, a energia de excitação, normalmente, não supera 0,200 MeV, não tendo este processo muita importância para esta técnica em particular.

#### 3.1.1.2. Energia dos raios X característicos

A energia e comprimento de onda dos raios X característicos pode ser calculada de modo aproximado pela teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e hidrogenóides e também através dos resultados experimentais de Moseley.

O físico dinamarquês Niels Bohr (1913) propôs, em seu modelo atômico para o átomo de hidrogênio, que os elétrons deveriam permanecer no átomo somente em níveis específicos de energia. Também para átomos com um elétron ao redor do núcleo (hidrogenóides) o referido modelo ainda fornece boa concordância com resultados experimentais, uma vez introduzido a este modelo o número de prótons existentes no núcleo.

Por este modelo, pode-se deduzir a equação 2, que fornece a energia da onda eletromagnética emitida quando ocorre um salto quântico do elétron de um nível inicial,  $n_i$ , para um final,  $n_f$ .

$$E = \frac{m \cdot e^2}{8 \cdot E_0^2 \cdot h^2} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \cdot Z^2 \quad \dots (2)$$

onde:

$E$  = energia da radiação eletromagnética

$n$  = número quântico principal = 1, 2, 3, ... (camada K, L, M, ...)

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

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

$E_0$  = permissividade elétrica no vácuo =  $8,854 \cdot 10^{-12}$  C<sup>2</sup>.N<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

$h$  = constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-34}$  J.s

Considerando que  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  J, pode-se obter esta energia da radiação eletromagnética em termos desta unidade, isto é:

$$E = 13,625 \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \cdot Z^2 \quad \dots (3)$$

Na realidade foi considerado que os elétrons de uma determinada camada possuem a mesma energia, mas sabe-se que nos sub-níveis os elétrons têm energias próximas (LEDERER et al., 1967).

Por outro lado Moseley (1914), aplicando a espectrometria de raios X desenvolvida por Bragg, mediu a frequência dos raios X emitidos para aproximadamente 40 elementos e constatou uma relação linear entre a raiz quadrada da frequência dos raios X emitidos e o número atômico dos elementos (equação 4), onde pode ser visualizada a introdução de uma constante para correção do número atômico  $Z$  do elemento

$$(f)^{\frac{1}{2}} = A \cdot (Z - b) \quad \dots (4)$$

sendo:

$f$  = frequência dos raios X emitidos

$b$  = constante, com valor igual a 1 para saltos quânticos da camada K e 7,4 para L

$A$  = constante de proporcionalidade

$Z$  = número atômico do elemento emissor

A constante de proporcionalidade  $A$ , da equação 4 de Moseley, pode ser deduzida a partir do modelo de Bohr e da equação de Planck, resultando em:

$$A^2 = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot E_0^2 \cdot h^3} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \dots (5)$$

Desse modo, o espectro de raios X emitidos por um elemento de um dado número atômico  $Z$  consiste de uma série de linhas características, cada qual com uma energia discreta. As linhas resultantes das transições de camadas L e M, mais exteriores, para a camada K correspondem às séries  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ , respectivamente, enquanto que a transição da camada M para a L resulta na série L. A nomenclatura, as energias e intensidades dos raios X são apresentadas em VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, (1992).

### 3.1.2. Dispersão dos raios X

As técnicas de dispersão empregadas, na maioria dos espectrômetros de raios X, podem ser classificadas em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (SATO, 1979; SALVADOR et al., 1981) e dispersão por energia (ORTEC, s.d.; ORTEC, 1976, SHENBERG et al., 1973; SIMABUCO, 1984, 1993).

Na dispersão por energia os raios X incidem sobre detectores especiais, normalmente semicondutores de alta resolução, capazes de produzir pulsos de amplitudes diretamente proporcionais às energias destes raios X. Desta forma, os raios X característicos emitidos pelos vários elementos componentes da

amostra são detectados simultaneamente e pela análise dos espectros de pulsos pode-se identificá-los (figura 1).

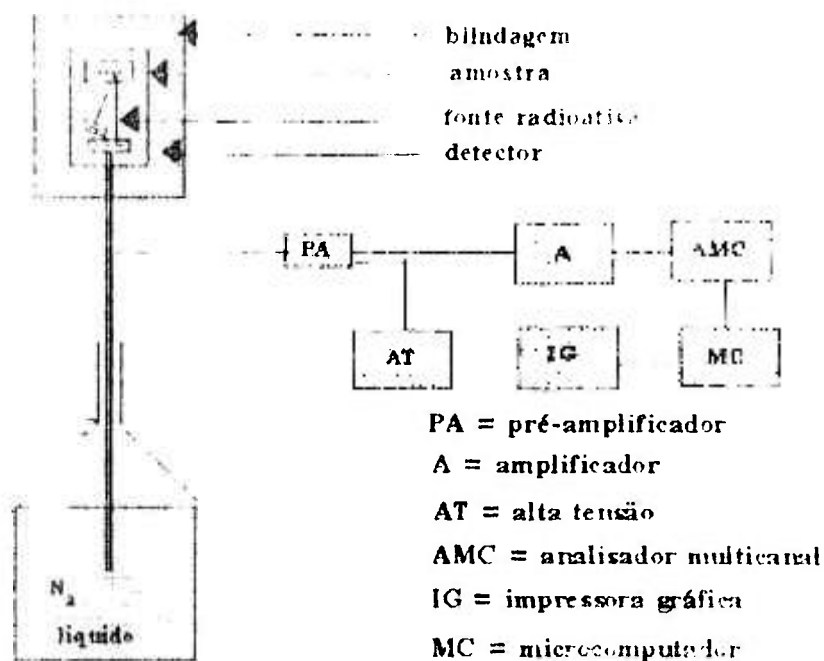


Figura 1: Diagrama de blocos de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa (SIMABUCO, 1984; NASCIMENTO F<sup>o</sup> e SIMABUCO, 1985/86).

Na dispersão por comprimento de onda (figura 2) o raio X característico de um elemento a ser analisado é selecionado por um cristal difrator, de acordo com a lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad \dots (6)$$

$\lambda$  = comprimento de onda do raio X característico do elemento de interesse

$n$  = ordem de difração ( $n = 1, 2, \dots$ ),

$d$  = distância interplanar do cristal difrator,

$\theta$  = ângulo de difração formado entre o feixe de raios X incidente ou difratados e a superfície do cristal difrator.

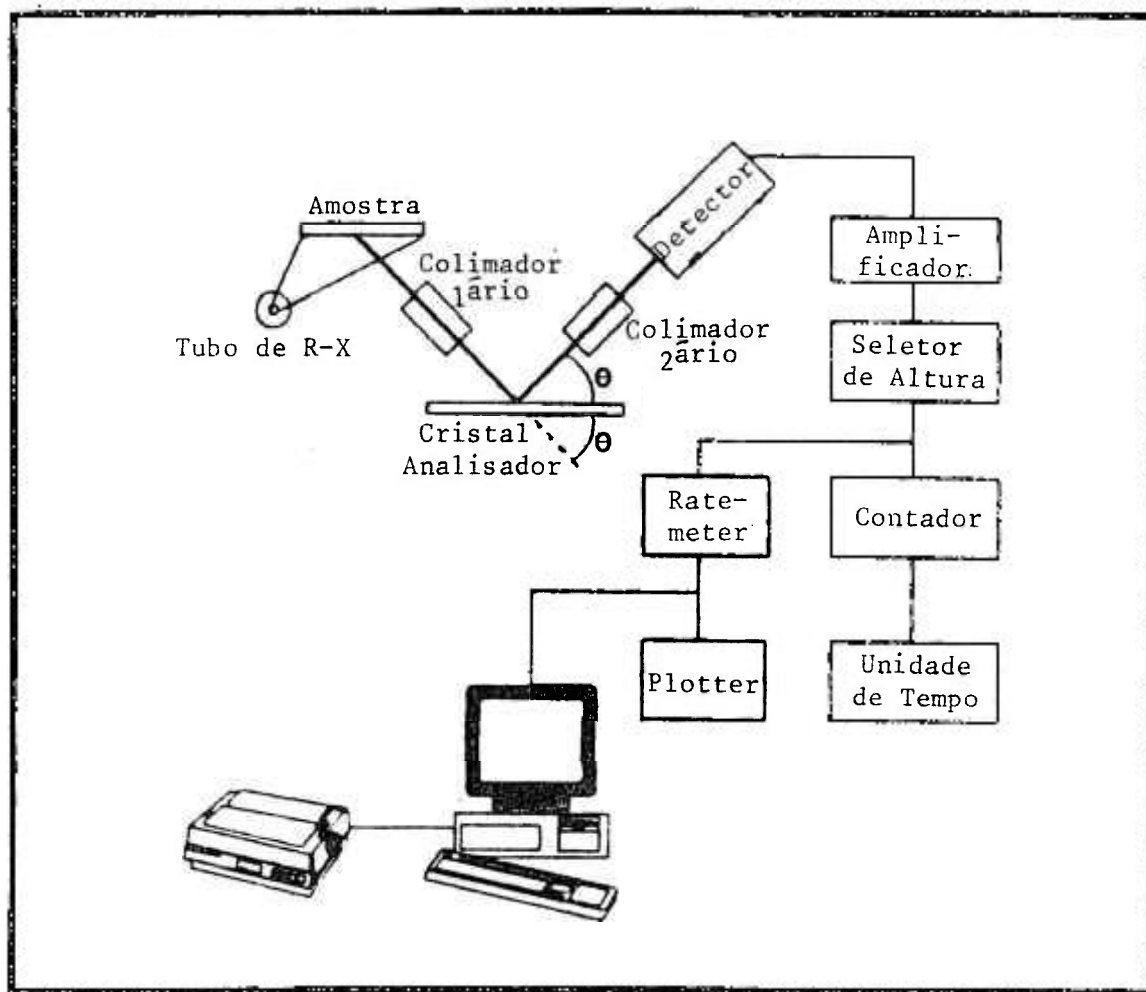


Figura 2 : Diagrama de blocos de um espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda.

Após a seleção do raio X desejado, este deve ser detectado e, para isto, utiliza-se detectores de baixa resolução, como o proporcional de fluxo gasoso e o cristal cintilador de NaI(Tl). Para analisar outro elemento e conseqüentemente outro comprimento de onda característico, há necessidade de se alterar o ângulo de difração e a posição do detector, mantendo-se a proporção 1:2 na relação dos ângulos entre a direção do feixe de radiação incidente e a superfície do cristal e deste para o feixe de radiação difratado. Assim, enquanto o ângulo formado entre o feixe de radiação incidente e o cristal varia de  $\theta^{\circ}$ , o ângulo formado entre este feixe e o difratado deve variar de  $2\theta^{\circ}$ , havendo necessidade, portanto, de um perfeito sincronismo entre os mecanismos de rotação do cristal difrator e o detector.

Teoricamente o ângulo máximo de difração poderia atingir  $2\theta = 180^{\circ}$ , mas limitações de natureza estritamente mecânicas impossibilitam que os raios X sejam difratados além de  $2\theta = 135^{\circ}$ . Por outro lado na região dos baixos ângulos, o cristal fica quase que paralelamente ao plano do cristal difrator, fazendo com que se adote um limite prático inferior de  $2\theta = 10^{\circ}$ .

Diferentes cristais estão disponíveis no mercado, sob a forma de superfícies planas ou curvas, dentre os quais os mais difundidos são os de fluoreto de lítio (LiF), germânio (Ge), dihidrogenofosfato de amônio (ADP), pentaeritritol (PE), hidrogenoftalato de tálio (TAP) e de potássio (KAP) (GOMES et al., 1984). A seleção do cristal a ser utilizado depende fundamentalmente da faixa dos comprimentos de onda desejados, eficiência da reflexão, grau de dispersão, composição química etc.

Para os cristais LiF 200 ( $2d = 0,4208$  nm) e LiF 220 ( $2d = 0,2848$  nm) a faixa aproximada do intervalo de comprimento de onda útil situa-se entre 0,04 a 0,38 nm e 0,03 a 0,26 nm,

respectivamente. Já o cristal de Ge 111 ( $2d = 0,6533$  nm) é o mais indicado para a faixa de 0,06 a 0,60 nm; o ADP 112 ( $2d = 0,6140$  nm) e o ADP101 ( $2d = 1,0648$  nm) são usados para comprimentos de onda variando de 0,05 a 0,57 nm e de 0,10 a 0,98 nm, respectivamente.

Na detecção dos raios X provenientes dos elementos mais leves (comprimento de onda longo), os mais indicados são os cristais TAP ( $2d = 2,59$  nm), que abrange a faixa de 0,23 a 2,40 nm, o KAP ( $2d = 2,6630$  nm) para 0,23 a 2,50 nm, enquanto que o cristal PE ( $2d = 0,8740$  nm) é utilizado para difratar comprimentos de onda compreendidos de 0,08 nm a 0,62 nm.

### **3.1.3 - Detecção e medida dos raios X característicos emitidos**

Na detecção e medida dos raios X por dispersão de energia emprega-se, usualmente, os detectores proporcionais a gás e os cintiladores sólidos além dos semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), os quais permitem a detecção dos raios X-K emitidos por elementos de número atômico compreendidos entre  $_{10}\text{Na}$  e  $_{50}\text{Sn}$ , e raios X-L emitidos pelos elementos compreendidos entre  $_{50}\text{Sn}$  e  $_{92}\text{U}$ .

A principal desvantagem encontrada nos detectores semicondutores está ligada à alta mobilidade do Li à temperatura ambiente, ocasionando a deterioração de suas características se não forem mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido.

Para quantificação dos raios X detectados neste sistema, emprega-se um analisador de pulsos multicanal, previamente calibrado, acoplado a um registrador gráfico ou um microcomputador, tendo como periférico uma impressora. Desta forma, a área

sob os picos característicos apresentados nos espectros, é proporcional às intensidades dos raios X emitidos pelos elementos presentes na amostra que, por sua vez são proporcionais às suas concentrações.

Muito embora se empreguem detectores proporcionais a gás e de cintilação sólida, no sistema de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, não há necessidade de se usar detectores capazes de produzir pulsos eletrônicos de amplitudes proporcionais às energias, uma vez que esta seleção é feita através do cristal difrator. Poder-se-ia, entretanto, pensar em se empregar um detector a gás tipo Geiger-Müller, mas tal não pode ser utilizado devido a seu alto tempo morto em relação aos outros detectores citados.

Ao atingirem o detector de NaI(Tl), os raios X característicos provenientes das amostras, depois de difratados pelos cristais, produzem cintilações que, ao atingirem o fotodiodo da fotomultiplicadora liberam fotoelétrons. Os fotodiodos, submetidos a crescentes diferenças de potencial elétrico multiplicam este fluxo de corrente até que estes fotoelétrons atinjam o ânodo da fotomultiplicadora. Assim, o número de elétrons coletados é proporcional ao número de elétrons detectados, que por sua vez será também proporcional a energia do raio X incidente e, o número de raios X detectados à concentração do elemento no material analisado.

Outro detector, também empregado na técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, é o detector proporcional de fluxo gasoso. Sua função básica é a de converter a energia dos fótons de raios X absorvidos em impulsos elétricos, como resultado das ionizações dos átomos do gás armazenado em seu interior. Os gases empregados nestes detectores são

misturas gasosas, como 97,5% Ar + 2,5% CO<sub>2</sub> e 90% Ar + 10% CH<sub>4</sub>. O gás argônio surge como o mais indicado para detecção de comprimentos de onda acima de 0,5 nm, enquanto que misturas contendo gases como o xenônio ou o criptônio demonstram maior eficiência para valores de comprimento de onda mais curtos (GOMES et al., 1984).

Assim, estes detectores são empregados na detecção das linhas K de elementos de número atômico de <sup>10</sup>Na a <sup>50</sup>Sn e as linhas L de elementos com número atômico variando de <sup>50</sup>Sn a <sup>92</sup>U (figura 3).

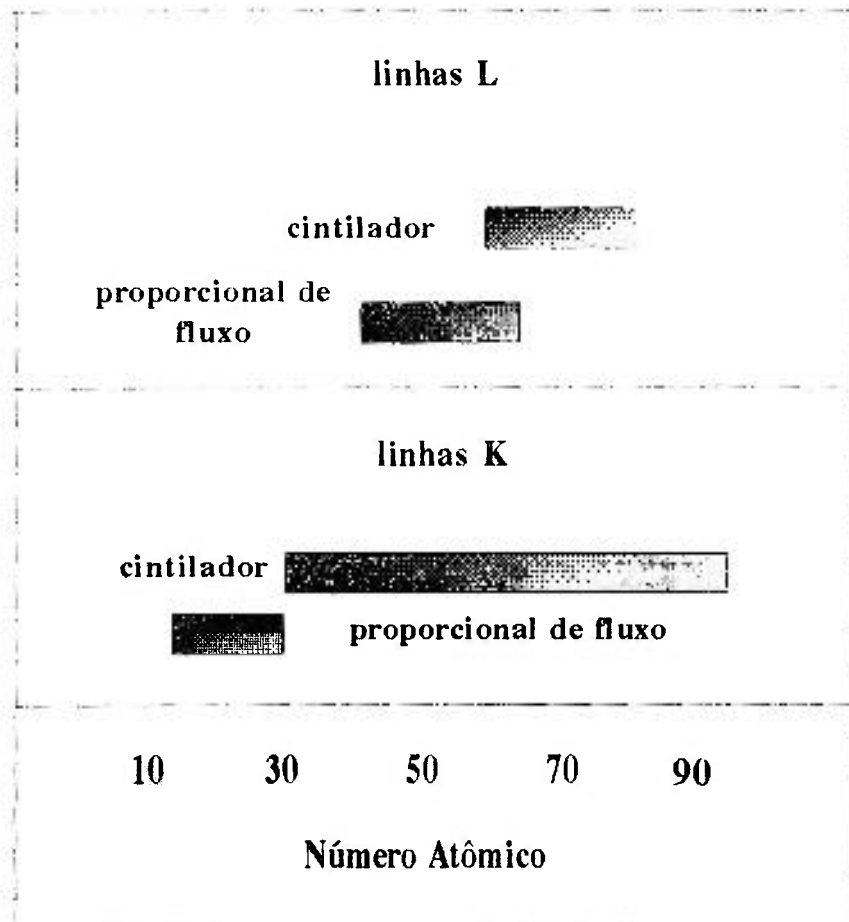


Figura 3 : Faixa de utilização dos detectores de cintilação sólida e do proporcional de fluxo gasoso, para as linhas K e L.

Os pulsos produzidos pelos detectores são enviados a um medidor de taxa de contagem, acoplado a um registrador gráfico e algumas vezes a um microcomputador. Portanto, a altura do pico, registrado no espectro, é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento, sendo por sua vez, proporcional a concentração do elemento na amostra.

### 3.2. Análise quantitativa pela técnica dos parâmetros fundamentais

Em uma excitação monoenergética, obtida com tubo de raios X com filtro ou fontes radioativas, tem-se que a intensidade da radiação característica  $K_{\alpha}$ , produzida por um elemento em uma camada  $dx$ , a uma profundidade  $x$  sob a superfície da amostra (matriz) homogênea e com espessura  $D$  (figura 4), é produto de três probabilidades:

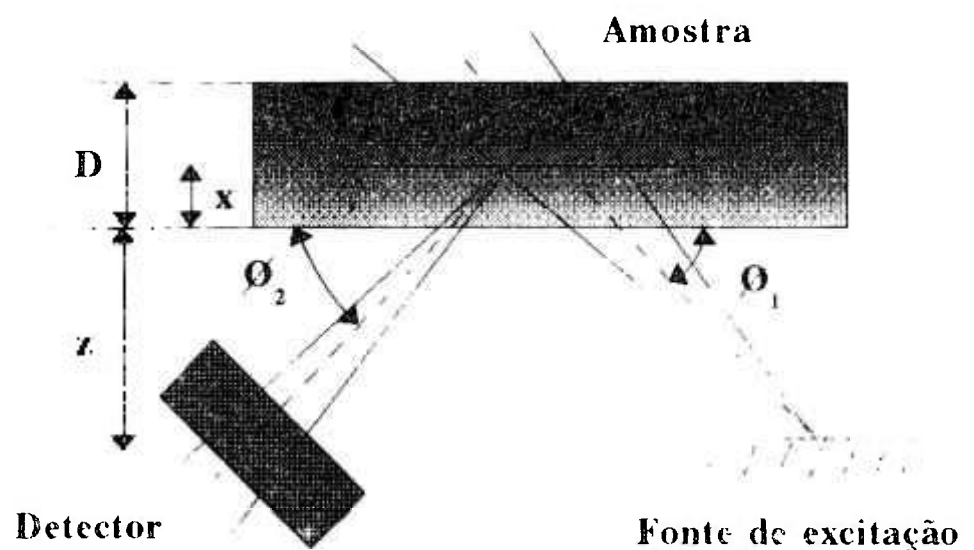


Figura 4: Esquema simplificado de produção de raios X em uma amostra.

1 - Probabilidade da radiação de excitação (radiação primária) de energia  $E_0$ , atingir uma profundidade  $x$  pode ser expressa por:

$$P_1 = e^{-\mu_M(E_0) \cdot \int_M \cdot x / \text{sen}\phi_1} \quad \dots (7)$$

$\mu_M(E_0)$  = coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) da matriz na energia  $E_0$  dos fótons de excitação,

$\int_M$  = densidade da matriz ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),

$\phi_1$  = ângulo de incidência, formado entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra,

2 - Probabilidade da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos dos elementos  $i$  da camada  $dx$  e que esta vacância ocasione a emissão de um fóton  $K_\alpha$  é dada por:

$$P_2 = T_i(E_0) \cdot w_{Ki} \cdot \left[ 1 - 1/J_{Ki} \right] \cdot f_i \cdot \int_i \cdot dx \quad \dots (8)$$

$T_i(E_0)$  = coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para o efeito fotoelétrico do elemento  $i$  na energia de excitação  $E_0$ ,

$w_{Ki}$  = rendimento de fluorescência da camada  $K$  para o elemento  $i$ ,

$J_{Ki}$  = razão do salto da camada  $K$  para  $L$ ,

$f_i$  = fração de fótons  $K$  emitidos como fótons  $K_\alpha$  e

$\int_i \cdot dx$  = densidade superficial ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) do elemento  $i$  na camada  $dx$ .

Agrupando-se os parâmetros fundamentais que dependem do elemento para uma dada energia de excitação ( $E_0$ ) em um único termo  $K_i$ , denominado constante dos parâmetros fundamentais, tem-se que:

$$K_i = T_i(E_0) \cdot w_{Ki} \cdot \left[ 1 - 1/J_{Ki} \right] \cdot f_i \quad \dots (9)$$

logo

$$P_2 = K_i \cdot \int_i \cdot dx \quad \dots (10)$$

3 - A probabilidade da radiação característica produzida na camada  $dx$  atravessar a espessura  $x$  e atingir o detector, produzindo um pulso elétrico, é dada por:

$$P_3 = E(E_i) \cdot e^{-\mu_M(E_i) \cdot [M \cdot x / \text{sen } \phi_2]} \quad \dots (11)$$

$E(E_i)$  = eficiência intrínseca do detector para fótons característicos do elemento  $i$ ,

$\mu_M(E_i)$  = coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) da matriz na energia dos característicos do elemento  $i$ ,

$\phi_2$  = ângulo de emergência, formado entre a superfície da amostra e a direção dos fótons característicos emergentes.

Deste modo a intensidade fluorescente do elemento  $i$  na camada  $dx$  é proporcional a estas três probabilidades, isto é:

$$dI \propto P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \quad \dots (12)$$

Introduzindo-se uma constante de proporcionalidade denominada fator de geometria  $G$ , que depende da geometria do sistema analisador, da alta tensão e corrente do tubo ou da atividade da fonte radioativa, e rearranjando-se os termos, resulta que:

$$dI = G \cdot e^{-[\mu_M(E_0)/\text{sen } \phi_1 + \mu_M(E_i)/\text{sen } \phi_2] \cdot [M \cdot x]} \cdot T_i(E_0) \cdot w_{Ki} \cdot \left[ 1 - 1/J_{Ki} \right] \cdot f_i \cdot \int_i \cdot E(E_i) \cdot dx \quad \dots (13)$$

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total,  $\mathbf{X}_i$ , como :

$$\mathbf{X}_i = \mu_M(E_0)/\text{sen } \phi_1 + \mu_M(E_i)/\text{sen } \phi_2 \quad \dots (14)$$

e introduzindo-se a constante  $K_i$  (equação 9) tem-se:

$$dI = G.E(E_i).K_i.f_i.e^{-\mathbf{X}_i \cdot \int_M \cdot x} \cdot dx \quad \dots (15)$$

Integrando-se esta função até a espessura  $D$  da amostra, obtem-se a intensidade fluorescente para um dado elemento  $i$ :

$$I_i = G.E(E_i).K_i.f_i \cdot \left[ 1 - e^{-\mathbf{X}_i \cdot \int_M \cdot D} \right] / (\mathbf{X}_i \cdot \int_M) \quad \dots (16)$$

Como também  $f_i/\int_M$  é a fração em peso do elemento de interesse ( $W_i$ ) do elemento  $i$ , esta equação pode ser escrita em termos da concentração  $W_i$ :

$$I_i = G.E(E_i).K_i.W_i \cdot \left[ 1 - e^{-\mathbf{X}_i \cdot \int_M \cdot D} \right] / \mathbf{X}_i \quad \dots (17)$$

Por outro lado, definindo-se sensibilidade elementar  $S_i$  (sensibilidade do sistema analisador para um dado elemento  $i$ ) pela equação:

$$S_i = G.E(E_0).K_i \quad \dots (18)$$

e substituindo-se na equação 17 tem-se a equação fundamental da análise por fluorescência de raios X para excitação monoenergética:

$$I_i = S_i.W_i \cdot \left[ 1 - e^{-\mathbf{X}_i \cdot \int_M \cdot D} \right] \cdot 1/\mathbf{X}_i \quad \dots (19)$$

Para amostras finas, onde é desprezível a absorção dos

raios X característicos pela amostra tem-se que:

$\mathbf{x}_i \cdot \int_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{D} \rightarrow 0$  e o termo  $e^{-\mathbf{x}_i \cdot \int_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{D}} \approx 1 - \mathbf{x}_i \cdot \int_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{D}$ . Assim a equação 19 reduz-se a:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \int_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{D} = S_i \cdot m_i \quad \dots (20)$$

sendo  $m_i$  a densidade superficial do elemento  $i$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

No caso de amostras espessas, onde ocorre a absorção parcial dos raios X característicos pela amostra, tem-se que  $\mathbf{x}_i \cdot \int_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{D} \rightarrow \infty$  e a equação 19 torna-se:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot (1/\mathbf{x}_i) \quad \dots (21)$$

O coeficiente de absorção de massa da matriz na energia de excitação ou na característica, pode ser calculado como a somatória do produto dos coeficientes de absorção de massa pelas respectivas frações em peso dos elementos presentes na amostra, isto é:

$$\mu_{\mathbf{M}}(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^n \mu_i(\mathbf{E}) \cdot W_i \quad \dots (22)$$

$\mu_{\mathbf{M}}(\mathbf{E})$  = coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) da matriz na energia  $\mathbf{E}$

$\mu_i(\mathbf{E})$  = coeficiente de absorção de massa ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) do elemento  $i$

$W_i$  = fração em peso do elemento  $i$ .

#### 4. MATERIAL

##### 4.1. Dispersão por comprimento de onda

Para preparação das amostras analisadas, bem como para as amostras-padrão, foram utilizados:

- ácido bórico (marcas Merck e Vetec)
- amostras de suplemento mineral para animais
- cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), cloreto cúprico dihidratado ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ), cloreto de manganês tetrahidratado ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ), cloreto ferroso tetrahidratado ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), cloreto de cobalto hexahidratado ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )
- óxido de zinco ( $ZnO$ ), sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ), óxido de manganês ( $MnO_2$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e óxido de cobalto ( $Co_2O_3$ )
- anéis de PVC: altura 5 mm e diâmetros 42 mm (externo) e 40 mm (interno)
- pastilhador de aço contendo base, disco, cilindro oco e um pistão
- moinho vibratório MLK, tipo KM1, contendo almofariz e triturador esférico de ágata
- balança analítica, com sensibilidade para 0,1 mg
- peneira com malha de 0,053 mm
- estufa Olidef CZ (temperatura máxima de 250 °C)
- prensa hidráulica manual

Para análise das amostras foi empregado um equipamento de fluorescência de raios X, VRA-30, da Carl Zeiss, em operação no Núcleo Integrado de Pesquisas da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP, constituído de:

- tubos de raios X com alvo metálico de Cr, W ou Rh
- cristais analisadores: fluoreto de lítio (LiF 200 e LiF 220), pentaeritritol (PE), dihidrogenofosfato de amônio (ADP) e

hidrogenoftalato de potássio (KAP), com respectivas distâncias 2d: 0,4028; 0,2848; 0,8740; 1,0648 e 2,6630 nm.

- detector de cintilação de NaI(Tl) e proporcional de fluxo gasoso (10% Ar + 90% CH<sub>4</sub>)
- registrador gráfico X-Y
- microcomputador da linha PC
- impressora
- amostra-padrão X10CrNi 18,9 (fornecida pela Carl Zeiss)

#### 4.2. Dispersão de energia

Na confecção das amostras e amostras-padrão analisadas foram utilizados:

- ácido bórico (Merck)
- amostras de suplemento mineral não diluídas (3g)
- óxidos de cobre (CuO<sub>2</sub>), manganês (MnO<sub>2</sub>), cálcio (CaO), silício (SiO<sub>2</sub>), titânio (TiO<sub>2</sub>), alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e zircônio (ZrO<sub>2</sub>) além de enxofre elementar (S), vanadato de amônia (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), cloreto de estrôncio hexahidratado (SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), usados para obtenção das sensibilidades elementares para as diferentes fontes radioativas empregadas

- óxidos de zinco (ZnO), silício (SiO<sub>2</sub>), alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cobalto (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cálcio (CaO), sulfatos de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) e de amônia [(NH<sub>4</sub>).SO<sub>4</sub>], cloreto de sódio (NaCl), nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) e fosfato de amônia [(NH<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], usados na confecção dos padrões sintéticos de suplemento mineral

- padrão fino de Ti com densidade superficial de 43,3 µg. cm<sup>-2</sup>
- pastilhador de aço com 2,50 cm de diâmetro interno

- balança analítica com sensibilidade para 0,1 mg
- prensa hidráulica manual
- estufa (temperatura máxima de 250 °C)
- microcomputador e bomba de vácuo

Para análise das amostras empregou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, constituído de um detector semicondutor de Si(Li), de 5,1 mm de espessura e 6,0 mm de diâmetro, com janela de 25,4 µm de berílio (camada de 20 nm de ouro e uma "camada morta" de 0,1 µm de silício), fabricado pela EGG & Ortec (mod. SLP-06165-P), acoplado a um amplificador (mod. 572) e placa analisadora de pulsos multicanal (mod. Spectrum ACE-4k), inserida dentro de um microcomputador, em operação na Seção de Metodologia de Radioisótopos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP em Piracicaba.

Foram também utilizadas três fontes radioativas:  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$ . A fonte de  $^{55}\text{Fe}$  possuía formato anelar com diâmetro interno e externo de 12,6 e 50,5 mm, respectivamente, fabricada pela E.I. du Pont de Nemours & Co - Billerica - Massachussets (Estados Unidos da América), com atividade de 1,71 GBq (46,3 mCi) em 05/10/93.

Tanto a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  como a de  $^{109}\text{Cd}$  possuíam formato anelar com as mesmas dimensões: 22,5 mm e 38,0 mm de diâmetros interno e externo, respectivamente, tendo sido fabricadas pela Amersham International plc Amersham Laboratories - Amersham - Buckinghamshire (Inglaterra), com atividades de 3,61 GBq (97,6 mCi) para a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  e de 120,2 MBq (3,25 mCi) para a de  $^{109}\text{Cd}$ , em 26/03/93.

#### 4.3. Amostras de suplemento mineral

Na tabela 2 encontram-se os elementos presentes nas

amostras de suplemento mineral estudadas e suas respectivas concentrações nominais, segundo os fabricantes.

Tabela 2: Concentrações nominais dos micro e macroelementos presentes nas amostras de suplemento mineral selecionadas.

Amos. (n°)	Concentração (%)										
	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Co	I	Se	Na	Ca	P
1	0,26	0,08	0,12	0,227	0,15	0,017	0,013	0,0009	**	12,0	6,5
3	0,80	0,15	0,40	0,55	0,13	0,035	0,03	0,001	**	22,3	18,0
4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	**	**	**	**	**	**	**	**	**	27,0	19,0
7	**	0,175	0,125	0,20	0,25	0,001	0,001	0,0003	4	18,0	5,0
8	**	0,175	0,125	0,20	0,03	0,001	0,001	0,0003	4	20,0	7,0
9	0,50	0,088	0,10	0,15	0,038	0,025	0,025	0,0004	10	20,0	6,0
10	**	0,103	0,067	0,427	0,192	0,02	0,013	0,0009	**	**	**
11	**	0,12	0,63	0,125	0,072	0,022	0,038	**	**	**	**

\* procedência desconhecida

\*\* concentração do elemento não fornecida pelo fabricante

Através de análises química (absorção atômica) foram determinadas as concentrações dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn (tabela 3) para as amostras de suplemento mineral selecionadas, fornecidas pelo laboratório de Química do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) de Piracicaba.

Tabela 3: Concentrações dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn obtidas, através da técnica de absorção atômica, para as amostras de suplemento mineral selecionadas.

Amostra	AQ (%)				
	Zn	Cu	Co	Fe	Mn
1	0,237	0,143	0,015	0,498	0,210
3	0,494	0,135	0,036	0,282	0,154
4	0,170	0,048	< 0,013	0,466	0,254
6	0,052	0,009	< 0,013	1,661	0,085
7	0,170	0,034	< 0,013	0,602	0,125
8	0,224	0,194	< 0,013	0,612	0,153
9	0,227	0,050	< 0,013	0,400	0,146
10	0,010	0,010	< 0,013	0,281	0,020
11	0,078	0,058	0,022	1,331	0,105

## 5. MÉTODOS

### 5.1. Dispersão de comprimento de onda

#### 5.1.1. Preparação das amostras

A granulometria das amostras dos suplementos minerais e do ácido bórico foi reduzida com auxílio do moinho vibratório e passados em uma peneira com malha de 0,053 mm. Estes materiais foram levados a seguir à estufa (110 °C) por aproximadamente 2 horas, e depois colocados em um dessecador para esfriar.

Para elaboração das pastilhas, 1 g de suplemento mineral foi homogeneizada com 2 g de  $H_3BO_3$  da Merck (1:2) em almofariz de ágata por 30 minutos. Após a homogeneização o material foi acondicionado no pastilhador e completou-se o volume com aproximadamente 10 g de  $H_3BO_3$  da Vetec. Foi também preparada uma amostra contendo 3 g de  $H_3BO_3$  da Merck, completada também com 10 g de  $H_3BO_3$  da Vetec (amostra-branco).

Na preparação das pastilhas, as amostras foram submetidas a uma pressão de 20 MPa durante 10 minutos e depois mantidas em um dessecador, para posterior análise.

#### 5.1.2. Preparação das amostras-padrão

Os elementos presentes nas amostras de suplementos minerais foram identificados através dos espectros de fluorescência de raios X. Selecionaram-se, assim, os microelementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn para serem dosados, sendo necessário, portanto, a confecção de amostras-padrão.

Dentre os métodos de padronização, optou-se pelo da adição volumétrica de uma alíquota do referido elemento a ser dosado (método da adição), sendo preparados dois tipos de amostras-padrão, assim constituídas:

Tipo 1: 1 g de amostras-padrão de suplemento n° 1, 4, 11, 7 ou 6

+ alíquota do elemento Zn, Cu, Co, Fe ou Mn, respectivamente, completando-se a massa total a 3 g com  $H_3BO_3$  (Merck).

Tipo 2: 1 g de amostras-padrão de suplemento n° 8 + alíquota do elemento Zn, Cu, Co, Fe ou Mn, completando-se a massa total a 3 g com  $H_3BO_3$  (Merck).

A massa total das amostras-padrão, tipos 1 e 2, permaneceu constante e igual a 3g, diminuindo-se a quantidade de ácido bórico (Merck) utilizada, para corrigir a massa da alíquota do elemento adicionado (apesar desta massa ser da ordem de miligramas). Deste modo, as massas dos suplementos minerais empregados nas amostras-padrão permaneceram constante e igual a 1 g.

Para a adição dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn, foram preparadas soluções-estoque de maneira que as alíquotas adicionadas ficassem dentro de um intervalo de concentração próximo a fornecida pelos fabricantes dos suplementos minerais. Foram feitas soluções contendo 0,30 e 1,50% de Zn; 0,10 e 1,00% de Cu; 0,01, 0,10, 0,50 e 1,00% de Co; 0,20 e 2,00% de Fe e 0,10 e 1,00% de Mn. O fato da preparação de duas ou mais soluções-estoque para um mesmo elemento se deve ao cuidado de não se utilizar alíquotas superiores a 0,5 ml na elaboração dos padrões.

Após a adição destes elementos, estas amostras permaneceram em um dessecador por 24 horas, posteriormente secas em estufa a 105 °C, antes da preparação das pastilhas. Os padrões contendo as alíquotas de Co não foram levados à estufa, uma vez que submetidos a uma temperatura de 56 °C já começam a perder as moléculas de água de hidratação.

Deste modo foram preparadas 10 amostras-padrão contendo o elemento Zn, na faixa de 0 a 10,5 mg/3g de pastilhas, utilizando-se os suplementos n° 1 e 8. Para os elementos Cu, Co, Fe e

Mn foram preparadas 10, 13, 9 e 8 amostras-padrão, na faixa de 0 a 5,0; 0 a 5,0; 0 a 8,0 e 0 a 5,0 mg do elemento/3g de pastilha com os suplementos nº 4, 11, 7, 6 e 8, respectivamente.

### 5.1.3 - Análise qualitativa (WD-XRF)

Fixada a tensão em 40 kV e a corrente em 30 mA aplicadas aos tubos de raios X, foi feita a análise qualitativa dos suplementos minerais, utilizando-se vários cristais difratores e detectores de fluxo gasoso (FD) e cintilador sólido (FS - tabela 4). A velocidade de varredura selecionada no goniômetro foi fixada em 6<sup>o</sup>/min ("speed" 10), enquanto que a amplificação dos pulsos eletrônicos variou conforme o tubo de raios X empregado (tabela 4).

Tabela 4: Condições instrumentais para obtenção dos espectros de fluorescência de raios X para as diferentes amostras de suplementos minerais (1:2) e amostra-branco (3g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> da Merck).

tubos	kV	mA	Amplificação	cristais	detectores
Cr	40	30	5000	LiF 200, PE, KAP, ADP	FD + FS
W	40	30	10000	LiF 200, LiF 220	FD + FS
Rh	40	30	5000 - 10000	LiF 200, LiF 220	FD + FS

FD = detector de fluxo gasoso

FS = detector de NaI(Tl) ou cintilador sólido

A identificação dos elementos presentes foi obtida a partir dos espectros de fluorescência, traçados pelo registrador gráfico X-Y, que fornece as intensidades dos raios X em função dos ângulos 2θ de difração. Com estes ângulos e o valor da distância interplanar do cristal empregado pôde-se calcular os comprimentos de onda dos raios X característicos e, com auxílio de tabelas específicas, identificar os elementos emissores.

Para a determinação experimental destes ângulos de difração para os elementos selecionados (Zn, Cu, Co, Fe e Mn) foram usadas amostras do tipo pastilha, feitas a partir dos óxidos e sulfato de alta pureza (item 4.1). Em todas as situações empregou-se o cristal difrator LiF 200 e o detector de cintilador sólido de NaI(Tl).

A abertura do colimador e o uso de absorvedores, situados entre a amostra e o cristal, bem como a tensão e a corrente do tubo de raios X, foram selecionados de maneira a se obter um número de contagens (menor que  $10^5$  cps), com o intuito de se evitar a saturação do detector e correção do tempo morto.

Estando o equipamento em condições de operação, iniciou-se a análise qualitativa das amostras de suplementos minerais e também da amostra-padrão branco (3g de  $H_3BO_3$  da Merck).

#### 5.1.4. Análise quantitativa (WD-XRF)

Determinadas as condições instrumentais para a detecção dos elementos de interesse nas amostras de suplementos minerais, procederam-se às leituras dos padrões para obtenção das curvas de calibração.

Foram efetuadas oito determinações para cada elemento em cada amostra-padrão, tanto nas do tipo 1 como nas do tipo 2. O tempo de contagem para detecção de cada linha espectral e para respectiva radiação de fundo foi de 10 segundos, exceto para o Co, que foi de 30 segundos. Em seguida, foram calculadas as intensidades médias para cada amostra-padrão.

Para obtenção da curva de calibração (intensidade versus concentração da alíquota) foram calculadas as intensidades líquidas médias subtraindo-se das intensidades das amostras-padrão a intensidade da amostra-padrão sem a adição da alíquota.

Assim, por diferença, obteve-se as intensidades dos raios X característicos proporcionais às concentrações dos elementos adicionados nas amostras-padrão (equação 23).

$$I_L = I_{\text{supl+aliqu.}} - I_{\text{supl}} \quad \dots (23)$$

onde:

$I_L$  = intensidade líquida média do elemento a amostra-padrão, devido à adição da alíquota do elemento a ser dosado,

$I_{\text{supl+aliqu}}$  = intensidade média do elemento no suplemento mineral usado como padrão, com a adição da alíquota do elemento (Zn, Cu, Co, Fe e Mn) a ser dosado,

$I_{\text{supl}}$  = intensidade média do elemento suplemento mineral usado como padrão, sem a adição do elemento (Zn, Cu, Co, Fe e Mn) a ser dosado.

Para se corrigir possíveis flutuações e erros instrumentais durante o período de coleta de dados foi constantemente analisada a amostra-branco (3 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), obtendo-se a intensidades da linhas analíticas dos elementos selecionados.

Apesar destas intensidades permanecerem constante durante este período, indicando estabilidade do equipamento e ausência de erros instrumentais, foram calculadas as razões entre as intensidades líquidas médias do elemento nas amostras-padrão devido à adição das alíquotas ( $I_{L\text{K}\alpha}$  amostra-padrão) e aquela obtida para o mesmo elemento na amostra-branco ( $I_{K\alpha}$  amostra-branco) ou seja:

$$R = \frac{I_{L\text{K}\alpha} \text{ amostra-padrão}}{I_{K\alpha} \text{ amostra-branco}} \quad \dots (24)$$

e, em seguida, estas razões foram correlacionadas com as concen-

trações (mg/3g de pastilha) dos elementos no suplemento devido à adição das alíquotas.

Para avaliação da concentração (mg/3g de pastilha) dos elementos nas amostras de suplemento mineral foram determinadas as intensidades das linhas analíticas ( $I_{K\alpha}$ ) e as respectivas intensidades da radiação de fundo ( $I_{BG}$ ), obtendo-se por diferença, a intensidade líquida da linha analítica ( $I_{LK\alpha}$  amostra).

$$I_{LK\alpha} \text{ amostra} = I_{K\alpha} - I_{BG} \quad \dots (25)$$

Utilizando-se do mesmo procedimento já descrito para as amostras-padrão foram calculadas as razões de contagens para as amostras:

$$R = \frac{I_{LK\alpha} \text{ amostra}}{I_{K\alpha} \text{ amostra-branco}} \quad \dots (26)$$

e através delas calcularam-se as concentrações dos elementos, com base nas equações de padronização.

## 5.2. Dispersão de energia

### 5.2.1. Preparação das amostras

Foram preparadas três 3 pastilhas para cada amostra de suplemento mineral comercial (citados no item 4.2), contendo cada uma delas 3 g de material e  $\phi = 3,5$  cm, resultando em uma densidade superficial de  $0,3118 \text{ g.cm}^{-2}$ . A preparação prévia destas amostras seguiu metodologia já descrita (item 5.1.1), exceto a diluição em ácido bórico.

### 5.2.2. Preparação das amostras-padrão

Através de análises semi-quantitativa, feitas anteriormente, foi selecionada a faixa de concentração de cada elemento

para confecção das amostras-padrão. Dentro desta faixa a concentração do elemento, na amostra-padrão, foi escolhida através de um programa de computador, baseado em números aleatórios, completando-se a massa (3 g) com NaCl.

A concentração de cada elemento presente nas 20 amostras-padrão é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração percentual dos elementos nos padrões sintéticos de suplemento mineral.

Padr.	Zn	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	K	Cl	S	P	Si	Al	f.l.
P1	0,4800	0,0700	0,0125	0,6900	0,1300	11,4400	2,8000	25,9860	3,0753	0,000	0,9600	2,0000	52,3562
P2	0,2700	0,2300	0,1550	0,5300	0,3300	0,0000	3,4000	1,3521	2,5161	19,2000	1,5600	0,2000	70,2568
P3	0,0950	0,0100	0,0150	1,4900	0,0000	7,2800	0,8000	3,7630	2,0850	14,4000	1,4400	2,6000	66,0416
P4	0,0250	0,0300	0,0450	1,4100	0,0700	15,6000	0,2000	3,9634	1,4551	10,5600	1,8000	0,8000	64,0415
P5	0,0000	0,1100	0,0650	1,3300	0,0300	9,3600	1,0000	4,5804	1,1755	14,4000	1,3200	1,0000	65,6291
P6	0,0600	0,1300	0,0750	1,2500	0,0500	29,1200	2,2000	0,7716	1,1856	0,9600	1,2000	3,2000	59,7978
P7	0,2000	0,0500	0,1150	1,1700	0,0100	4,1600	3,0000	2,9382	1,3052	16,3200	0,7200	3,2000	66,8116
P8	0,3050	0,0000	0,0350	1,0900	0,0900	4,1600	3,8000	17,0799	2,2400	4,8000	4,8000	6,0000	55,6001
P9	0,3750	0,0900	0,1850	0,6100	0,3100	1,0400	2,4000	9,7542	1,6454	2,8800	8,4000	7,0000	55,9504
P10	0,4450	0,3900	0,0950	0,2100	0,3700	3,1200	0,4000	18,3009	2,7568	11,5200	0,6000	1,2000	60,5923
P11	0,6550	0,3700	0,1450	0,0500	0,2900	17,6800	1,4000	4,2342	0,5067	8,6400	1,6800	2,2000	62,1491
P12	0,4100	0,1900	0,0250	0,7700	0,1500	18,7200	1,6000	7,0369	2,6559	3,8400	1,0800	3,6000	59,9222
P13	0,6200	0,3500	0,1750	0,0000	0,2300	8,3200	1,2000	19,0741	1,2966	5,7600	0,6000	1,6000	53,4943
P14	0,1300	0,1500	0,0000	1,0100	0,2700	19,7600	3,6000	7,4113	1,6757	4,8000	6,0000	9,0000	57,6730
P15	0,5500	0,1700	0,0850	0,4500	0,2700	19,7600	2,6000	3,1402	1,6858	6,7200	1,3200	0,4000	62,8690
P16	0,1650	0,2100	0,1050	0,8500	0,2100	6,2400	3,2000	9,4208	2,8800	8,6400	4,8000	1,4000	61,8792
P17	0,5850	0,2500	0,1350	0,3700	0,1900	0,0000	0,6000	5,2547	2,8462	13,4400	7,2000	5,0000	64,1291
P18	0,2350	0,2700	0,0550	0,9300	0,1100	16,6400	2,0000	15,1495	2,2163	2,8800	0,8400	1,8000	56,8420
P19	0,5150	0,3100	0,1650	0,2900	0,2500	6,2400	1,8000	0,3129	2,8764	7,6800	9,6000	8,0000	61,9607
P20	0,3400	0,3500	0,1950	0,4500	0,1700	2,0800	0,0000	38,9791	2,4166	1,9200	2,2800	3,0000	47,8193

f.l. = fração-leve = somatória dos elementos com número atômico inferior a 13.

tras-padrão confeccionadas é apresentada na tabela 5. Nesta tabela também é apresentada a somatória das concentrações dos elementos de número atômico inferior a 13, denominada de "fração-leve".

Os padrões usados para obtenção da sensibilidade elementar, para as diversas fontes de excitação, foram preparados através da diluição de elementos puros ou substâncias simples em ácido bórico, na proporção de 1:4 (100 mg do elemento diluído em 400 mg de ácido bórico), obtendo-se uma densidade superficial de aproximadamente  $100 \text{ mg.cm}^{-2}$  (tabela 6).

Tabela 6: Massa e densidade superficial dos padrões empregados para obtenção das curvas das sensibilidades elementares.

Composto	Massa (mg)	Dens. sup. ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	% elemento							
			H	B	O	N	S	Cl		
$\text{CuO}_2$	485,4	98,88(2)	17,764 Cu	3,912	13,986	64,338				
$\text{MnO}_2$	472,6	96,27(2)	13,639 Mn	3,912	13,986	69,463				
CaO	486,9	99,19(3)	14,294 Ca	3,912	13,986	67,808				
S	492,0	100,22(3)	20 S	3,912	13,986	62,102				
$\text{SiO}_2$	485,3	98,86(1)	9,349 Si	3,912	13,986	72,114				
$\text{TiO}_2$	492,0	100,22(3)	11,988 Ti	3,912	13,986	70,114				
$\text{Al}_2\text{O}_3$	479,8	97,74(1)	10,585 Al	3,912	13,986	71,517				
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	483,7	98,53(3)	8,710 V	4,601	13,986	70,308	2,395			
$\text{KNO}_3$	491,5	100,12(3)	7,734 K	3,912	13,986	71,597	2,771			
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	474,9	96,74(4)	6,573 Sr	4,819	13,986	69,303				5,319
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	450,0	91,67(2)	4,547 Zn	4,893	13,986	74,343			2,230	
$\text{ZrO}_2$	487,5	99,31(4)	14,806 Zr	3,912	13,986	67,296				

1 fonte de excitação de  $^{55}\text{Fe}$   
 2 fontes de excitação de  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$   
 3 fontes de excitação de  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$   
 4 fonte de excitação de  $^{109}\text{Cd}$

### 5.2.3. Análise qualitativa (ED-XRF)

Após a obtenção dos espectros de pulsos, no espectrômetro previamente calibrado (número de canal versus energia), determinou-se a energia dos picos presentes nestes espectros e através do uso de tabelas apropriadas identificaram-se os elementos emissores pelas energias dos seus raios X característicos (linhas analíticas).

Em seguida, utilizando um ajuste matemático, pôde-se calcular as intensidades dos raios X característicos desses elementos obtendo-se, desta forma preliminar, uma análise semiquantitativa, onde não é considerado o efeito matriz.

Neste ajuste são consideradas as possíveis contribuições das linhas interferentes sobre a linha analítica, levando-se também em consideração os picos-escape e soma.

Para este ajuste matemático foi utilizado um programa para microcomputador, denominado AXIL ("Analysis of X-ray by Iterative Least Squares Fitting"), desenvolvido por pesquisadores da Universidade da Antuérpia, Bélgica.

### 5.2.4. Análise quantitativa (ED-XRF)

#### 5.2.4.1. Modelo estatístico multivariado

Com a intenção de se avaliar possíveis efeitos de absorção e/ou excitação na avaliação da concentração dos macro e microelementos nas amostras de suplemento mineral foi utilizado um modelo estatístico multivariado (equações 27 a 30).

$$C_i = A_0 + B_0 \cdot I_i^C \quad \dots (27)$$

sendo:

$$I_i^C = \left[ 1 + (1/B_0) \cdot \sum_1^n B_j \cdot I_j \right] \quad \dots (28)$$

onde  $i$  representa o elemento de interesse e  $j$  os elementos de interesse e os interferentes,  $C$  a concentração,  $I$  a intensidade líquida dos raios X e  $I_i^C$  a intensidade corrigida para o elemento de interesse.

As equações 27 e 28 podem ser reunidas e explicitadas na forma:

$$C_i = A_0 + B_0 \cdot I_i \cdot \left[ 1 + \frac{1}{B_0} \cdot B_1 \cdot I_1 + \frac{1}{B_0} \cdot B_2 \cdot I_2 + \dots + \frac{1}{B_0} \cdot B_n \cdot I_n \right] \quad (29)$$

ou

$$C_i = A_0 + B_0 \cdot I_i + B_1 \cdot I_i \cdot I_1 + B_2 \cdot I_i \cdot I_2 + \dots + B_n \cdot I_i \cdot I_n \quad \dots \quad (30)$$

onde é notado o efeito interelementar através dos produtos das intensidades dos raios X.

A fração-leve (elementos de  $Z < 13$ ) foi considerada como um único elemento e, desse modo, incorporada ao modelo matemático. Uma vez que os elementos leves não produzem picos característicos nos espectros de pulsos, as suas intensidades foram consideradas àquelas correspondentes aos picos de espalhamento incoerente do raio X de 13,605 keV da fonte de  $^{238}\text{Pu}$  e do raio X de 22,103 keV da fonte de  $^{109}\text{Cd}$ . Para a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  foi considerada a intensidade do raio X de 5,895 keV, espalhado de modo coerente e incoerente.

O tempo de detecção, tanto das amostras-padrão de suplemento mineral como para as amostras selecionadas, foi de 1000 segundos, independentemente da fonte de excitação empregada.

#### 5.2.4.2. Parâmetros fundamentais

Nos espectros de pulsos foram também notados picos

correspondentes a elementos não utilizado nas amostras-padrão, como o Ti, Rb, Sr etc. Para estes elementos as concentrações foram estimadas através da técnica dos parâmetros fundamentais (equação 19).

Neste caso é necessário o conhecimento prévio do coeficiente de absorção de massa da matriz na energia do raio X característico do elemento em análise,  $\mu_M(E_i)$ , e na energia de excitação,  $\mu_M(E_0)$ , dos ângulos de incidência e emergência  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , respectivamente, densidade superficial da amostra  $\rho_M \cdot D$ , intensidade líquida do raio X característico, além da sensibilidade elementar  $S_i$ .

Os coeficientes de absorção de massa na energia do raio X característico e na energia de excitação (equação 22) foram calculados a partir das concentrações dos macroconstituintes da matriz, determinados através do modelo estatístico multivariado (item 5.2.4.1), considerando a fração-leve representada pelo elemento oxigênio ( $Z = 8$ ).

Os ângulos de incidência (GREAVES et al., 1992) e emergência, necessários para o cálculo do coeficiente de absorção total de massa  $\Sigma_i$  das amostras, foram determinados através do efeito Compton, empregando-se a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  e as energias de suas radiações espalhadas de modo coerente ( $\text{Ag-K}_\alpha$  de 22,103 keV) e incoerentemente (determinada experimentalmente no espectro de pulsos).

Este ângulo foi também utilizado para a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ , visto que as suas dimensões e a geometria de excitação/deteccção são as mesmas que a de  $^{109}\text{Cd}$ .

Para a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  não foi possível a obtenção do ângulo de incidência por este procedimento, devido a não separação dos picos correspondentes às radiações espalhadas coerente e in-

coerentemente nos espectos de pulsos. Neste caso, emprega-se um padrão fino e um espesso de um mesmo elemento sensível à radiação emitida por esta fonte, como no caso do Ti, e calcula-se o coeficiente de absorção total de massa  $\mathbf{X}_i$  pela da razão entre as equações 20 e 21 e substituindo-o na da equação 14 determina-se o ângulo de incidência, admitindo o ângulo de emergência como  $90^\circ$ .

Assim, com os valores dos coeficientes de absorção de massa na energia do raio X característico ( $\mu_M(E_i)$ ) e na energia incidente ( $\mu_M(E_o)$ ), os valores dos ângulos de incidência ( $\phi_1$ ) e emergência ( $\phi_2$ ), pôde-se, finalmente, determinar o coeficiente de absorção de massa total ( $\mathbf{X}_i$ ).

A sensibilidade elementar foi obtida utilizando-se as amostras-padrão cuja composição e densidade superficial são dadas na tabela 6. Para isto foram calculados os coeficientes de absorção ( $\mu_M(E_o)$  e  $\mu_M(E_i)$ ) e usando os ângulos de incidência e emergência do sistema (já descritos) determinou-se o coeficiente de absorção total de massa  $\mathbf{X}_i$  para estes padrões. Com o valor deste coeficiente, da densidade superficial da amostra, da fração de peso e da intensidade do elemento de interesse estimou-se a sensibilidade elementar através da equação 19.

Os valores de sensibilidade elementar obtidos para os elementos contidos nas amostras-padrão foram correlacionados com os respectivos números atômicos, através de uma função polinomial.

Os tempos de detecção das amostras-padrão empregadas na determinação das sensibilidades elementares com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  foram de 600 segundos para os elementos Al, Si, S, K, Ti e V; para a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  foi de 2400 segundos para elemento Al, 600 segundos para os elementos K, Ca, Ti, V e 300 segundos para o S, Cu e Zn. Com a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  os tempos de detecção empregados

foram de 2400 segundos para o S, 1200 para o K e 600 segundos para o Ti, V, Cu, Zn, Sr e Zr.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Dispersão de comprimento de onda

#### 6.1.1. Análise qualitativa

Através da mudança dos tubos de raios X e cristais difratores foi possível identificar os elementos presentes nas amostras selecionadas (tabelas 7 a 9).

Os picos do Cr encontrados nos espectros, quando se utiliza um tubo de raios X com alvo metálico de Cr (tabela 7), se deve principalmente à radiação característica produzida no próprio tubo. A presença deste elemento na amostra só poderá ser confirmada através do uso de um tubo com outro elemento alvo.

O Cu detectado é devido a sua presença tanto no suplemento mineral como também no próprio tubo de raios X, devido a uma eventual contaminação. Isto pode ser verificado através do espectro de raios X da amostra-branco (3g de  $H_3BO_3$ ), uma vez que este elemento não consta na composição do ácido bórico, fornecida pelo fabricante.

No caso do Ba, a linha Ba- $L_{\alpha 1}$  ( $E = 4,47$  keV) está muito próxima da linha Ti- $K_{\alpha}$  ( $E = 4,55$  keV) e a linha Ba- $L_{\beta 3}$  ( $E = 5,16$  keV) junto da linha Ti- $K_{\beta}$  ( $E = 4,93$  keV) e, desse modo ocorre sobreposição dos picos destes elementos. Neste caso, não é vantajoso se efetuar a troca do cristal LiF 200 pelo LiF 220, de maior poder de resolução devido a baixa "eficiência difratora", não sendo possível registrar essas linhas com este procedimento, já que estes elementos se encontram em baixa concentração.

A determinação dos elementos Cl, Si e Al foi feita com a utilização do cristal PE, enquanto que na do Mg o cristal foi o ADP. O uso destes cristais difratores se deve ao fato de serem os mais indicados para as linhas características na faixa destes elementos.

Tabela 7: Elementos identificados através da análise qualitativa de fluorescência de raios X, empregando-se tubo com alvo metálico de Cr e diferentes cristais difratores.

Amostras (n°)	Elementos detectados
branco	Cu
1	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Ti, Ca, K, Cl, Si, Al, P, S
3	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ba, Ca, K, Si, Al, P, S
4	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ba, Ca, K, Cl, Si, Al, P, S
6	Nb, Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ca, K, Si, Al, P, S
7	Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ba, Ca, K, Cl, Si, Al, Mg, P, S
8	Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ba, Ca, K, Cl, Si, Al, Mg, P, S
9	Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ba, Ca, K, Cl, Si, Al, P, S
10	Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ca, K, Cl, Si, Al, P, S
11	Sr, Zn, Cu, Fe, Ti, Ba, Ca, K, Cl, Si, Al, Mg, P, S

A determinação dos elementos Cl, Si e Al foi feita com a utilização do cristal PE, enquanto que na do Mg o cristal foi o ADP. O uso destes cristais difratores se deve ao fato de serem os mais indicados para as linhas características na faixa destes elementos.

Para a análise qualitativa dos picos do P e S usou-se o cristal KAP. Entretanto, a presença de P nos suplementos minerais só pode ser confirmada através do exame das alturas dos picos das linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do cálcio, com ordem de difração igual a 2 ( $n = 2$ ), devido à sobreposição das linhas P- $K_{\alpha}$  ( $n = 1$ ) e Ca- $K_{\alpha}$  ( $n = 2$ ). Obtendo-se uma altura de pico, para Ca- $K_{\beta}$  ( $n = 2$ ) maior que sua altura para  $K_{\alpha}$  ( $n = 2$ ) indica a presença do P, uma vez que o ângulo  $2\theta$  para a linha P- $K_{\alpha}$  é  $26,73^{\circ}$  e a Ca- $K_{\beta}$  ( $n = 2$ ) é  $26,83^{\circ}$ , para este mesmo cristal difrator.

Empregando-se um tubo com alvo metálico de W (tabela 8), observa-se que na amostra-branco foi detectada tanto a presença de Fe como do Cu. O elemento Fe faz parte da formulação do ácido bórico, cuja concentração nominal, fornecida pelo fabricante, é de 1 ppm. Entretanto, a detecção deste elemento se deve mais a sua contaminação no alvo de W, do que a sua presença nesta amostra. O mesmo fato ocorre para a presença do Cu e a mesma interpretação pode ser utilizada para o alvo de Rh (tabela 9).

Tabela 8: Elementos identificados através da análise qualitativa da fluorescência de raios X, empregando-se tubo com alvo metálico de W e cristais difratores LiF 200 e LiF 220.

Amostras (n°)	Elementos detectados
branco	Cu, Fe
1	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, Ti, Ca, K
3	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Ca, K
4	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K
6	Nb, Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca
7	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K
8	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
9	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
10	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K
11	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ba, Ca, K

Tabela 9: Elementos identificados através da análise qualitativa da fluorescência de raios X, empregando-se tubo com alvo metálico de Rh e cristais difratores LiF 200 e LiF 220.

Amostras (n°)	Elementos detectados
branco	Cu
1	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, Ti, Ca, K
3	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, Ca, K
4	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
6	Nb, Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca
7	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
8	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
9	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K
10	Sr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K
11	Sr, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, Ti, Ba, Ca, K

Tendo selecionado os elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn para se efetuar a análise quantitativa, optou-se pela utilização do tubo com alvo metálico de Rh, uma vez que o mesmo mostrou uma maior sensibilidade analítica para estes elementos.

Em resumo, a tabela 10 apresenta os elementos identificados qualitativamente nas amostras de suplemento mineral, utilizando-se diferentes tubos de raios X e cristais difratores.

Na figura 5 é mostrado o espectro obtido para a amostra de suplemento n° 1 quando empregado um alvo metálico de Rh (40 kV e 30 mA), cristal difrator LiF 200 e detectores de fluxo gasoso (FD) em conjunto com cintilador sólido (FS).

Tabela 10: Elementos identificados qualitativamente pela fluorescência de raios X nas diferentes amostras de suplemento mineral, com diferentes tubos de raios X e cristais difratores.

Amostra (n°)	Elementos detectados																	
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Sr	Nb	Ba
1	-	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	*	*	*	*	-	-
3	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*
4	-	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	-	*
6	-	*	*	*	*	-	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	*	-
7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	-	*
8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	-	*
9	-	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	-	*
10	-	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	-	*	*	*	-	-
11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-	*	*	*	*	*	*	-	*

\* presença do elemento no suplemento mineral  
 - elemento não detectado no suplemento mineral

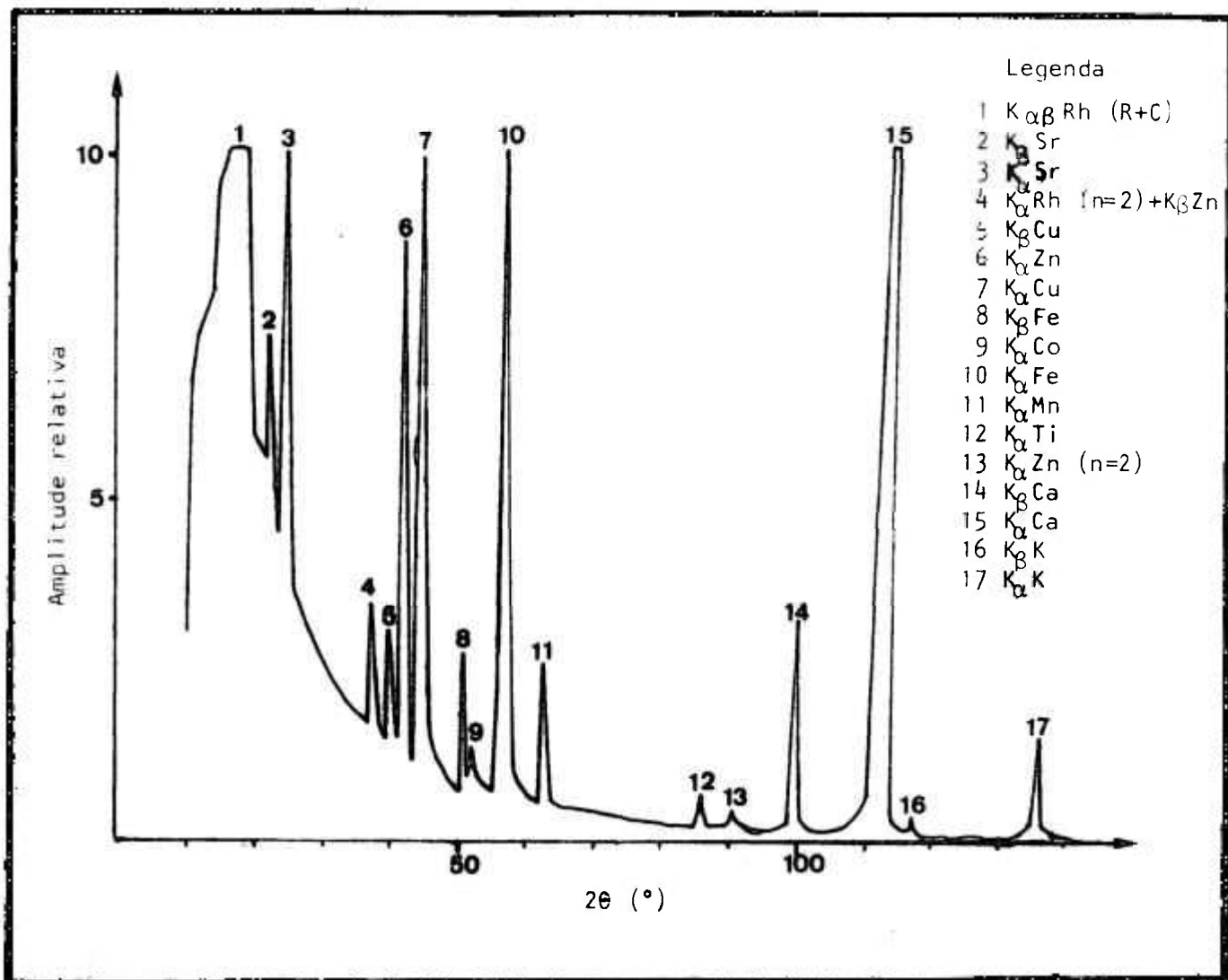


Figura 5: Espectro de fluorescência de raios X obtido para amostra nº 1 de suplemento mineral, a partir do tubo de raios X de Rh (40 kV e 30 mA) e cristal difrator LiF 200 e detectores FD + FS.

### 6.1.3. Análise quantitativa

Os ângulos  $2\theta$  determinados para as linhas  $K\alpha$  do Zn, Cu, Co, Fe e Mn foram  $41,76^\circ$ ;  $44,97^\circ$ ;  $52,73^\circ$ ;  $57,47^\circ$  e  $63,93^\circ$ , respectivamente. Através da amostra de suplemento mineral nº 1, determinou-se também os ângulos  $2\theta$  para a radiação de fundo (BG) para estes mesmos elementos, obtendo-se  $43,00^\circ$ ;  $43,00^\circ$ ;  $54,10^\circ$ ;  $60,00^\circ$  e  $60,00^\circ$ . As condições instrumentais usadas na determinação das curvas de padronização foram: tubo de raios X com

ânodo de Rh (40kV, 30mA), colimador  $0,15^\circ$ , sem absorvedor, cristal LiF 200, detector de fluxo e/ou de cintilação e sem a utilização de filtros.

Com as 8 medidas das intensidades de raios X destes elementos e respectivas radiações de fundo, foram determinadas a média e desvio padrão, bem como o coeficiente de variação (anexos 1 a 5). As intensidades líquidas médias e respectivas razões de contagens para as alíquotas dos elementos a serem dosados (tabelas 11 a 15) foram determinadas segundo as equações 23 e 24 do item 5.1.5 .

Tabela 11: Massa de Zn (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl. 1) e 2 (supl. 8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Zn}$ ).

alíquota (X, mg Zn/3g)	Intens. ( $I_L$ , cps) e razões ( $R_{Zn}$ ) nas amostras-padrão			
	tipo 1		tipo 2	
	$I_L$	$R_{Zn}$	$I_L$	$R_{Zn}$
0,3	387	0,5917	379	0,5795
0,6	692	1,0581	682	1,0428
0,9	904	1,3823	971	1,4847
1,2	1213	1,8547	1278	1,9541
1,5	1675	2,5612	1635	2,5000
3,0	3159	4,8303	3109	4,7538
4,5	4383	6,7019	4557	6,9679
6,0	5885	8,9984	5891	9,0076
7,5	-	-	7209	11,0229
9,0	8698	13,2997	9019	13,7905
10,5	-	-	10298	15,7462

$$R_{Zn} = \frac{I_{\text{aliq.} + \text{supl.}} - I_{\text{supl.}}}{I_{K\alpha \text{ amostra-branco}}}$$

Tabela 12: Massa de Cu (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl. 4) e 2 (supl. 8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Cu}$ ).

alíquota (X,mg Cu/3g)	Intens. ( $I_L$ ,cps) e razões ( $R_{Cu}$ ) nas amostras-padrão			
	tipo 1		tipo 2	
	$I_L$	$R_{Cu}$	$I_L$	$R_{Cu}$
0,1	638	0,0767	748	0,0900
0,2	965	0,1159	1033	0,1243
0,3	1156	0,1389	1191	0,1433
0,4	1377	0,1654	1440	0,1732
0,5	1905	0,2288	1707	0,2053
1,0	2872	0,3449	2820	0,3403
2,0	5274	0,6334	4777	0,5746
3,0	7577	0,9100	7285	0,8763
4,0	9203	1,1054	8954	1,0771
5,0	11106	1,3339	10863	1,3067

$$R_{Cu} = \frac{I_{\text{aliqu.} + \text{supl.}} - I_{\text{supl.}}}{I_{K\alpha \text{ amostra-branco}}}$$

Tabela 13: Massa de Co (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl. 11) e 2 (supl.), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Co}$ ).

alíquota (X, mg Co/3g)	Intens. ( $I_L$ , cps) e razões ( $R_{Co}$ ) nas amostras-padrão			
	tipo 1		tipo 2	
	$I_L$	$R_{Co}$	$I_L$	$R_{Co}$
0,01	16	0,0182	41	0,0465
0,03	77	0,0875	88	0,0999
0,05	-	-	134	0,1521
0,10	195	0,2216	208	0,2361
0,30	504	0,5727	58	0,6617
0,50	995	1,1306	885	1,0045
1,00	1970	2,2386	1982	2,2497
1,50	2865	3,2557	2669	3,0295
2,00	3288	3,7364	3625	4,1146
2,50	4713	5,3557	4582	5,2009
3,00	5391	6,1261	5329	6,0488
4,00	7683	8,7307	7294	8,2792
5,00	9011	10,2398	9170	10,4188

$$R_{Co} = \frac{I_{\text{aliqu.} + \text{supl.}} - I_{\text{supl.}}}{I_{K\alpha \text{ amostra-branco}}}$$

Tabela 14: Massa de Fe (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl. 7) e 2 (supl. 8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Fe}$ ).

alíquota (X, mg Fe/3g)	Intens. ( $I_L$ , cps) e razões ( $R_{Fe}$ ) nas amostras-padrão			
	tipo 1		tipo 2	
	$I_L$	$R_{Fe}$	$I_L$	$R_{Fe}$
0,2	451	0,4593	578	0,5886
0,6	1324	1,3483	1169	1,1904
1,0	1838	1,8727	1795	1,8177
2,0	3688	3,7556	3561	3,6263
4,0	6536	6,6558	6097	6,2088
6,0	9173	9,3411	8980	9,1446
8,0	11890	12,1079	11289	11,4959
10,0	14474	14,7393	13608	13,8574

$$R_{Fe} = \frac{I_{aliqu. + supl.} - I_{supl.}}{I_{K\alpha \text{ amostra-branco}}}$$

Tabela 15: Massa de Mn (X, mg/3g) adicionada às amostras-padrão tipo 1 (supl. 6) e 2 (supl. 8), intensidade líquida média ( $I_L$ ) e respectivas razões de contagem ( $R_{Mn}$ ).

alíquota (X, mg Mn/3)g	Intens. ( $I_L$ , cps) e razões ( $R_{Mn}$ ) nas amostras-padrão			
	tipo 1		tipo 2	
	$I_L$	$R_{Mn}$	$I_L$	$R_{Mn}$
0,1	145	0,2011	155	0,2150
0,3	376	0,5215	433	0,6006
0,5	568	0,7878	637	0,8835
1,0	1291	1,7906	1315	1,8239
2,0	2422	3,3592	2455	3,4050
3,0	3344	4,6380	3537	4,9057
4,0	4245	5,8877	4933	6,8419
5,0	5292	7,3398	5489	7,6130

$$R_{Mn} = \frac{I_{\text{aliqu.} + \text{supl.}} - I_{\text{supl.}}}{I_{K\alpha} \text{ amostra-branco}}$$

Na tabela 16 encontram-se as equações lineares da razão de contagem versus massa da alíquota/3g de pastilha para os elementos dosados nos dois tipos de amostras-padrão.

A concentração X, dada em mg do elemento/3g de pastilha, pode ser facilmente transformada em concentração C dada em percentagem no suplemento. Fazendo-se esta transformação e explicitando as equações dadas na tabela 16 em termos de concentração percentual, tem-se as equações de calibração apresentadas na tabela 17.

Através da análise da variância, mostrada pelos valores de F na tabela 16, constata-se que os dados experimentais se ajustaram ao modelo linear, nos dois tipos de amostras-padrão.

Como pode ser visto (tabela 16) foram obtidas duas retas de calibração para cada elemento a partir de dois suplementos diferentes. Através do teste de paralelismo (SHUKUZAWA e KIHARA, 1985) foi testada a similaridade entre elas, verificando-se a significância entre os coeficientes angulares e lineares, pela aplicação do teste F (tabela 18).

Tabela 16: Equações lineares das razões de contagem (R) das linhas analíticas nas amostras-padrão, tipos 1 e 2, em função da quantidade (X, mg/3g de pastilhas) do elemento Zn, Cu, Co, Fe e Mn adicionado (n = nº de pares; R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação e F = teste F).

Elemento	Padrão tipo 1	n	R <sup>2</sup>	F*
Zn	$R_{Zn} = 0,20076 + 1,46190 \cdot X$	9	0,9991	223,12
Cu	$R_{Cu} = 0,07686 + 0,25968 \cdot X$	10	0,9980	178,53
Co	$R_{Co} = 0,02043 + 2,07156 \cdot X$	12	0,9987	276,99
Fe	$R_{Fe} = 0,54776 + 1,44585 \cdot X$	8	0,9980	133,90
Mn	$R_{Mn} = 0,17859 + 1,45264 \cdot X$	8	0,9966	102,55
Padrão tipo 2				
Zn	$R_{Zn} = 0,18576 + 1,48459 \cdot X$	11	0,9993	339,93
Cu	$R_{Cu} = 0,07713 + 0,25088 \cdot X$	10	0,9980	178,53
Co	$R_{Co} = 0,02692 + 2,06066 \cdot X$	13	0,9995	491,69
Fe	$R_{Fe} = 0,56711 + 1,36456 \cdot X$	8	0,9960	94,49
Mn	$R_{Mn} = 0,17463 + 1,56550 \cdot X$	8	0,9940	76,99

\* : significativo ao nível de 5%

Tabela 17 : Equações lineares das concentrações percentuais (C,%) para os elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn para os dois tipos de suplemento, em função das razões de contagem (R).

Elemento	Padrão tipo 1
Zn	$C_{Zn} (\%) = - 1,37328 \cdot 10^{-2} + 6,84040 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Zn}$
Cu	$C_{Cu} (\%) = - 2,95965 \cdot 10^{-2} + 3,85080 \cdot 10^{-1} \cdot R_{Cu}$
Co	$C_{Co} (\%) = - 8,50873 \cdot 10^{-4} + 4,80468 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Co}$
Fe	$C_{Fe} (\%) = - 3,78852 \cdot 10^{-2} + 6,91636 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Fe}$
Mn	$C_{Mn} (\%) = - 1,12294 \cdot 10^{-2} + 6,88401 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn}$
Padrão tipo 2	
Zn	$C_{Zn} (\%) = - 1,25125 \cdot 10^{-2} + 6,73584 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Zn}$
Cu	$C_{Cu} (\%) = - 3,07432 \cdot 10^{-2} + 3,98604 \cdot 10^{-1} \cdot R_{Cu}$
Co	$C_{Co} (\%) = - 1,30626 \cdot 10^{-4} + 4,85281 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Co}$
Fe	$C_{Fe} (\%) = - 4,15599 \cdot 10^{-2} + 7,32839 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Fe}$
Mn	$C_{Mn} (\%) = - 1,11548 \cdot 10^{-2} + 6,38773 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn}$

Tabela 18: Análise de paralelismo para as retas de padronização do Zn, Cu, Co, Fe e Mn obtidas a partir dos padrões tipo 1 e 2, ao nível de 5% de probabilidade.

Elemento	Coefic. angular		Coefic. linear	
	F <sub>calc.</sub>	F <sub>teór.</sub>	F <sub>calc.</sub>	F <sub>teór.</sub>
Zn	1,10 (ns)	4,49	0,82 (ns)	0,0010
Cu	2,09 (ns)	4,49	2,04 (ns)	4,45
Co	0,26 (ns)	0,0010	0,14 (ns)	0,0010
Fe	2,89 (ns)	4,75	3,45 (ns)	4,67
Mn	2,69 (ns)	4,75	3,74 (ns)	4,67

ns : não significativo

Pela constatação da não significância entre os coeficientes (tabela 18) pôde-se, então, utilizar uma única equação de calibração, não sendo necessário levar em conta o efeito matriz na determinação da concentração de um dado elemento em uma amostra de suplemento. Caso não houvesse similaridade isto seria devido a interferência entre elementos, ocasionando uma diminuição ou acréscimo nas intensidades dos raios X característicos e, conseqüentemente, alterando o coeficiente angular.

Para obtenção da reta única de calibração, determinou-se a média aritmética das razões de contagem (anexos 6 a 10) obtidas através dos padrões tipo 1 e tipo 2 (tabelas 11 a 15), obtendo-se as equações mostradas na tabela 19 e representadas nas figuras 4 a 8, para os elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn, respectivamente.

Sabendo-se também que nestas pastilhas (3g) há somente 1 g de suplemento mineral, determinou-se as respectivas inversas em termos de concentração (C, %) do elemento no suplemento mineral, fazendo-se as devidas transformações (tabela 19).

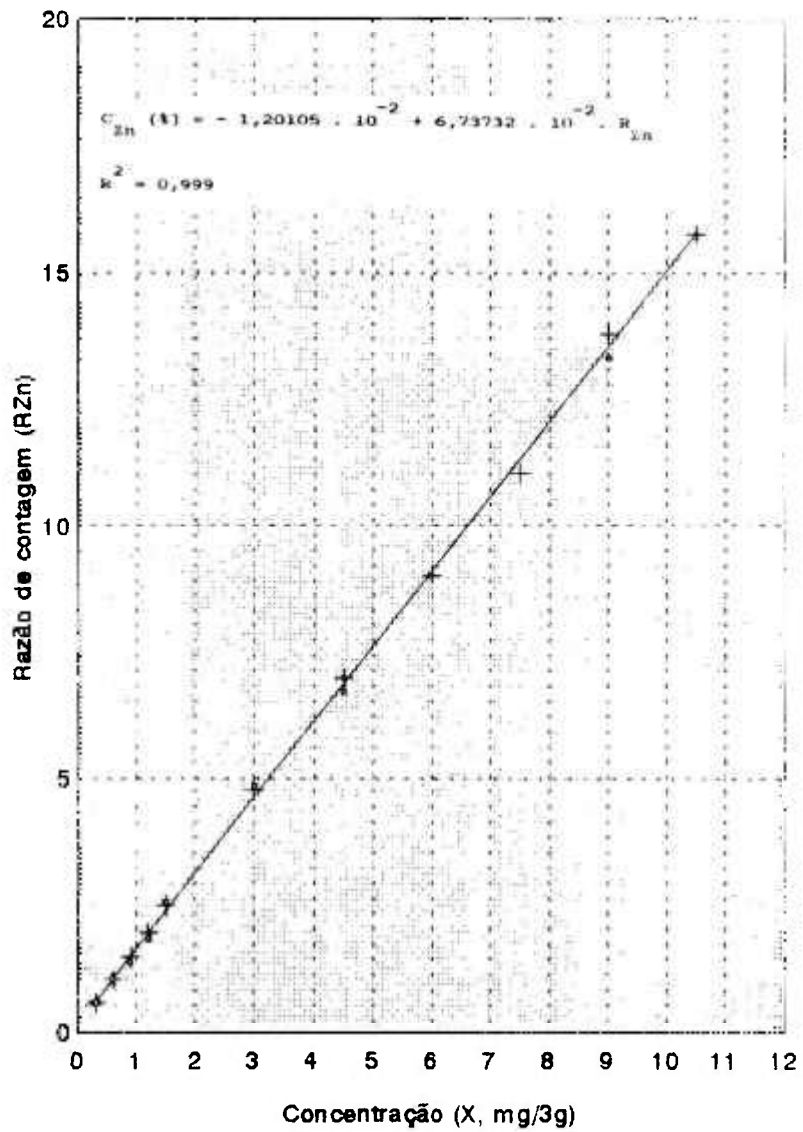
Tabela 19: Equações lineares entre as razões médias de contagem (R), quantidade (X, mg/3g de pastilha) e concentração (C, %) dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn ( n = nº de pares; R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação e F = teste F).

R versus X	n	R <sup>2</sup>	F*
$R_{Zn} = 0,17827 + 1,48426 \cdot X$	9	0,9996	349,86
$R_{Cu} = 0,07724 + 0,25514 \cdot X$	10	0,9980	178,53
$R_{Co} = 0,02042 + 2,07156 \cdot X$	12	0,9994	408,00
$R_{Fe} = 0,55243 + 1,40520 \cdot X$	8	0,9976	122,18
$R_{Mn} = 0,17660 + 1,50907 \cdot X$	8	0,9970	109,22

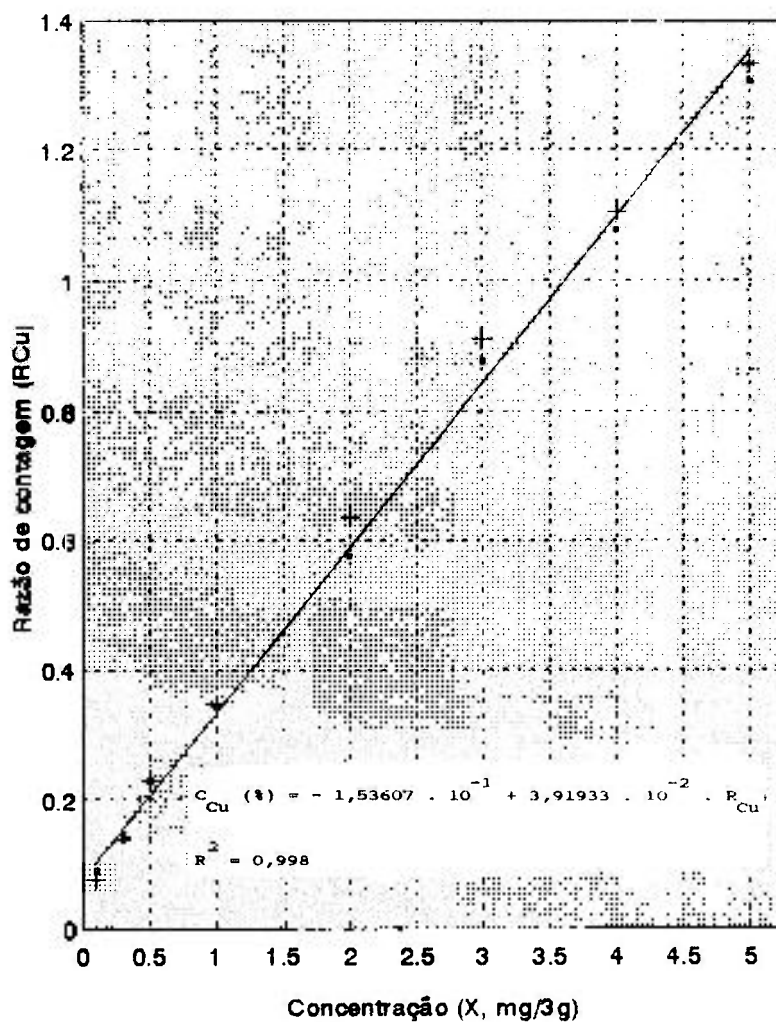
C versus R
$C_{Zn} (\%) = - 1,20105 \cdot 10^{-2} + 6,73732 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Zn}$
$C_{Cu} (\%) = - 3,02733 \cdot 10^{-2} + 3,91933 \cdot 10^{-1} \cdot R_{Cu}$
$C_{Co} (\%) = - 9,85991 \cdot 10^{-4} + 4,82727 \cdot 10^{+2} \cdot R_{Co}$
$C_{Fe} (\%) = - 3,93136 \cdot 10^{-2} + 7,11641 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Fe}$
$C_{Mn} (\%) = - 1,17030 \cdot 10^{-2} + 6,66266 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn}$

\* : significativo a 5%.



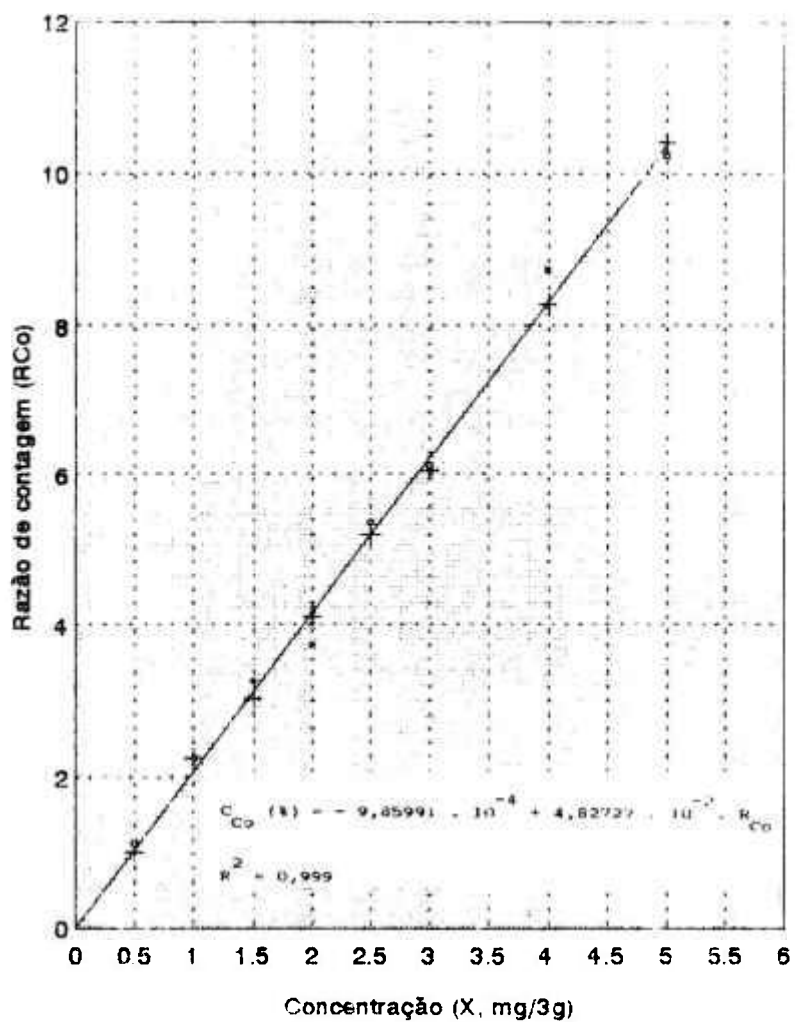
(°) padrão tipo 1 : amostra n° 1  
 (+) padrão tipo 2 : amostra n° 8

Figura 6: Retas de padronização para o Zn obtidas a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 6).



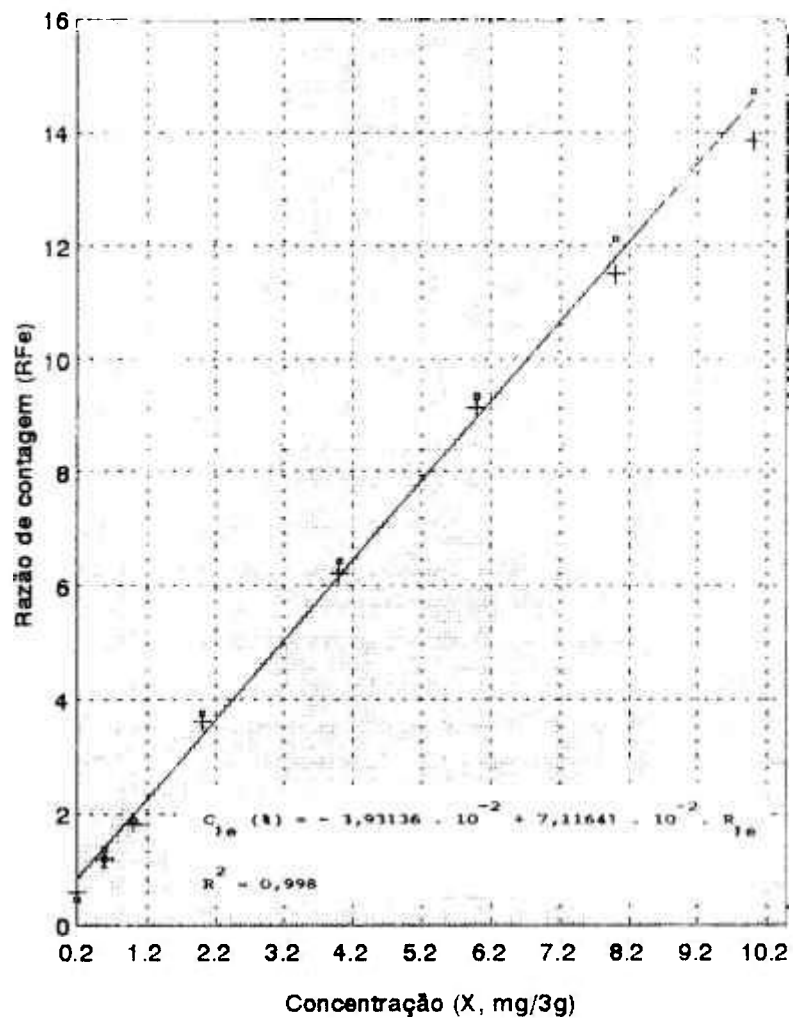
(°) = padrão tipo 1 : amostra n° 4  
 (+) = padrão tipo 2 : amostra n° 8

Figura 7: Reta de padronização para o Cu obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 7).



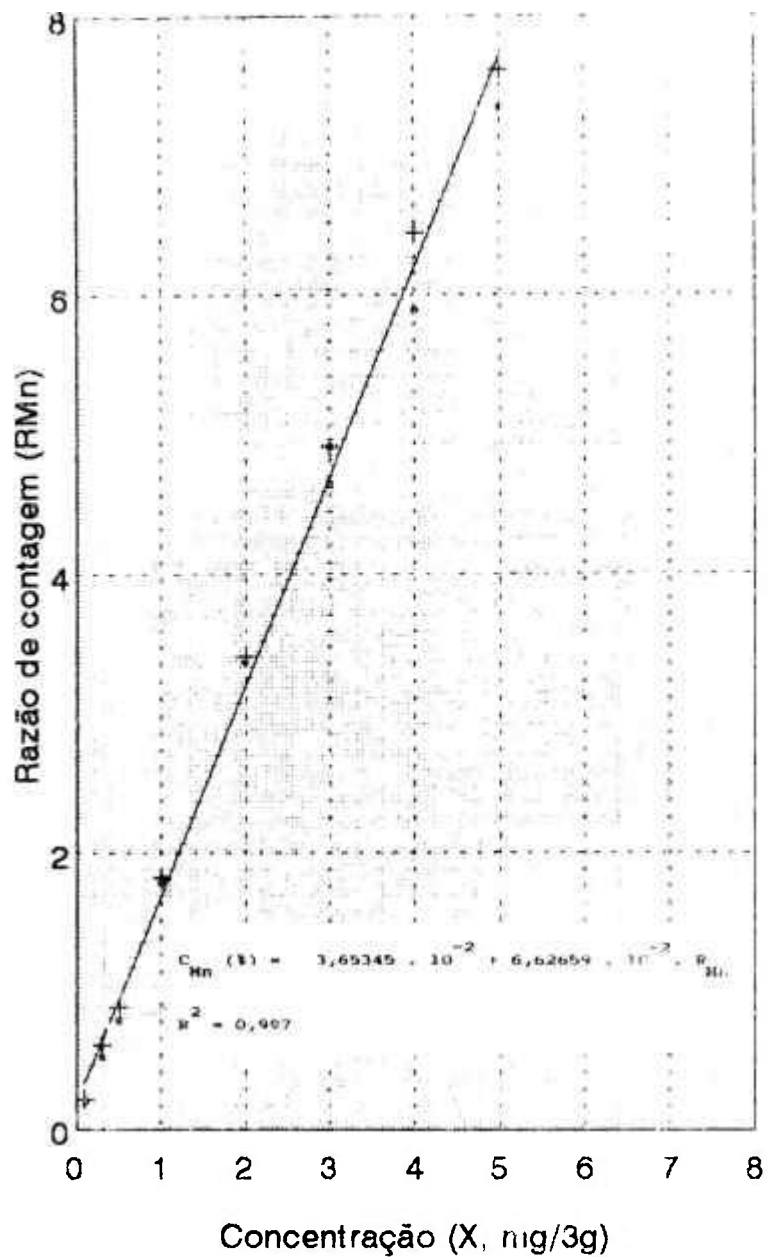
(°) = padrão tipo 1 : amostra n° 11  
 (+) = padrão tipo 2 : amostra n° 8

Figura 8: Reta de padronização para o Co obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 8).



- (°) padrão tipo 1 : amostra nº 7
- (|) padrão tipo 2 : amostra nº 8

Figura 9: Reta de padronização para o Fe obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 9).



(°) padrão 1 : amostra nº 6  
 (+) padrão 2 : amostra nº 8

Figura 10:Reta de padronização para o Mn obtida a partir da média aritmética das razões de contagem líquidas em função da quantidade do elemento adicionado na amostra (anexo 10).

As intensidades dos raios X característicos dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn, presentes nas amostras e na amostra-branco estão apresentadas no anexo 11, como também as respectivas taxas de contagem das radiações de fundo. Seguindo metodologia descrita no item 5.1.4 calcularam-se as razões de contagem e as respectivas concentrações de cada elemento nas diferentes amostras (tabela 20).

As concentrações assim determinadas são, portanto, uma primeira estimativa do valor real, pois, sabe-se de antemão que quando se usa um tubo de raio X com alvo metálico de Rh, este apresenta uma linha Cu-K $\alpha$  referente a contaminação do alvo e desse modo a intensidade da linha Cu-K $\alpha$  é superestimada, acarretando valores de concentração acima do real. Esta linha interferente é tanto mais intensa quanto mais leve for a matriz utilizada e, desse modo, será mais intensa para a amostra-branco do que para as amostras de suplemento.

Uma das soluções para se determinar a taxa de contagem real para o elemento Cu nas amostras, empregando-se um tubo de Rh, seria a utilização de um filtro metálico a ser colocado junto à janela do tubo, para absorver a radiação Cu-K $\alpha$  oriunda do tubo. O filtro mais indicado seria o de Co (não disponível no NIPEN/FORP/USP). Entretanto, o mesmo interferiria nas leituras do elemento Co nas amostras, uma vez que aparecerão as suas linhas características, produzidas no filtro.

Tabela 20 : Razões de contagem líquidas e estimativa das concentrações do Zn, Cu, Co, Fe e Mn nas diferentes amostras de suplemento mineral.

Amostra	Razões de contagem				
	Zn	Cu	Co	Fe	Mn
1	3,3440	0,7184	0,3717	8,3429	2,5046
3	6,9266	0,6688	0,3717	4,6385	1,9892
4	2,8976	0,5980	0,1060	9,9768	3,0800
6	0,4893	0,4409	0,1277	20,1808	0,7892
7	2,1911	0,4831	0,0730	7,2536	1,3877
8	3,0719	0,7811	0,0616	6,7883	1,7369
9	2,8716	0,5379	0,0696	4,4631	1,5277
10	0,3196	0,4862	0,0718	3,7641	0,2108
11	1,8089	0,5665	0,5120	16,9438	1,1646

Amostra	Concentração				
	Zn (%)	Cu (%)	Co (%)	Fe (%)	Mn (%)
1	0,213	0,251	0,017	0,554	0,154
3	0,455	0,232	0,017	0,291	0,120
4	0,183	0,204	0,004	0,671	0,192
6	0,021*	0,143	0,005	1,400**	0,041
7	0,136	0,159	0,003	0,477	0,080
8	0,195	0,276	0,002	0,444	0,103
9	0,181	0,181	0,002	0,278	0,090
10	0,010*	0,160	0,003	0,229	0,002*
11	0,110	0,192	0,024	1,170**	0,066

\* abaixo dos limites da reta de padronização

\*\* acima dos limites da reta de padronização

### 6.1.3. Efeitos de absorção e/ou excitação

#### 6.1.3.1 - Zinco

Os resultados obtidos para quantificação do Zn nas di-

ferentes amostras (tabela 21) indicam que as concentrações obtidas através da técnica de fluorescência de raios X estão bem próximas as obtidas pelo método químico, apesar das amostras nº 6 e 10 apresentarem valores de razão de contagem abaixo do menor valor empregado na reta de padronização ( $R_{Zn} < 0,60$ ).

Tabela 21 : Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Zn obtida através da WD-XRF.

Amostra	WD-XRF (%)		AQ (%)			
	Zn	Zn	Cu	Co	Fe	Mn
1	0,213	0,237	0,143	0,015	0,498	0,210
3	0,455	0,494	0,135	0,036	0,282	0,154
4	0,183	0,170	0,048	< 0,013	0,466	0,254
6	0,021	0,052	0,009	< 0,013	1,661	0,085
7	0,136	0,170	0,034	< 0,013	0,602	0,125
8	0,195	0,224	0,194	< 0,013	0,612	0,153
9	0,181	0,227	0,050	< 0,013	0,400	0,146
10	0,010	0,010	0,010	< 0,013	0,281	0,020
11	0,110	0,078	0,058	0,022	1,331	0,105

As maiores diferenças observadas entre estes dois métodos (químico e por fluorescência de raios X) estão nas concentrações das amostras nº 9 e 11, com variações de +22% e -38%, respectivamente.

Em uma análise por fluorescência de raios X, um dos maiores problemas encontrados na quantificação dos elementos de interesse está na absorção e/ou excitação das linhas analíticas pela matriz.

No caso do Zn ( $K_{abs} = 0,1283$  nm ou 9,657 keV) verifica-se que as linhas fluorescentes  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do Cu, Co, Fe e Mn (8,04 e

8,91 keV; 6,92 e 7,65 keV; 6,04 e 7,06 keV; 5,90 e 6,49 keV, respectivamente) não possuem energia suficiente para produzir o efeito fotoelétrico na camada K deste elemento. Já no processo de absorção da linha  $K_{\alpha}$  emitida pelo Zn ( $K_{\alpha} = 0,1437$  nm ou 8,63 keV) o único elemento que não o absorveria seria o Cu ( $K_{abs} = 8,98$  keV), enquanto que os elementos Co, Fe e Mn ( $K_{abs} = 7,71; 7,11$  e 6,54 keV, respectivamente) podem contribuir na diminuição no número de contagens da linha analítica Zn- $K_{\alpha}$ .

Um esquema do comportamento da radiação  $K_{\alpha}$  do Zn em função de sua concentração, quando em presença dos elementos Cu, Co, Fe e Mn é mostrado na figura 11.

Uma vez que as concentrações do Co, obtidas quimicamente para as diferentes amostras de suplemento mineral, é cerca de 10% daquelas concentrações obtidas para o Zn (tabela 21), tem-se que este efeito de absorção da linha analítica Zn- $K_{\alpha}$  pelo Co não deve alterar significativamente a intensidade dos raios X do Zn.

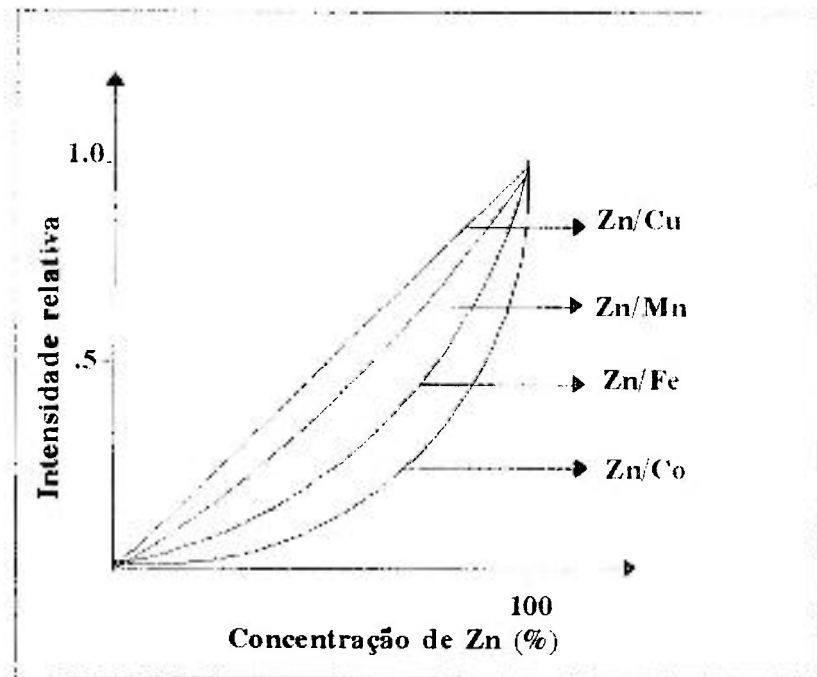


Figura 11: Influência das contagens do Zn em função de sua concentração quando em presença do Cu, Co, Fe e Mn.

O próximo elemento que poderia contribuir para este efeito seria o Fe. Entretanto, as amostras de suplemento nº 9 e 11, que apresentaram concentrações de Zn de 0,23% e 0,08%, determinadas quimicamente, e teores de 0,18% e 0,11%, pela WD-XRF, apresentam valores de Fe de 0,40% e 1,33% (determinadas quimicamente), o que não justificaria, então, a obtenção de uma concentração maior de Zn para a amostra nº 11 através da fluorescência de raios X.

Com isto, pôde-se concluir que nas faixas de concentrações estudadas e para as diferentes matrizes de suplemento mineral, embora possa ocorrer a absorção da radiação Zn-K $\alpha$  pelo Fe, tal efeito deve ser da mesma ordem de grandeza que o erro cometido na análise química.

A absorção da radiação Zn-K $\alpha$  pelo Mn é em intensidade menor que aquela esperada entre o Zn e o Fe. Se tal absorção pode ser considerada não significativa para o Fe, com maior razão seria na presença do Mn, nas matrizes de suplemento mineral.

Embora tanto o Co quanto o Fe e Mn possam contribuir para a absorção da radiação K $\alpha$  do Zn, tal efeito não chega a influenciar significativamente os resultados obtidos, quando comparados com os obtidos quimicamente.

A partir das concentrações do Zn determinadas via química para as amostras de suplemento mineral (tabela 21) procurou-se melhorar o modelo linear utilizado, levando-se em conta todas as razões de contagem determinadas para os elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn (tabela 20).

Isto foi feito realizando-se uma análise linear multivariada, de acordo com o modelo:

$$C_{Zn} = B_0 + B_1 \cdot R_i + \sum B_j \cdot R_j \quad \dots (31)$$

onde i representa o elemento de interesse, no caso o elemento Zn

e j os interferentes, ou seja, os elementos Cu, Co, Fe e Mn.

Com a introdução de todas as variáveis, obteve-se a análise de variância e a estimativa dos parâmetros do modelo, com significância ao nível de 5% de probabilidade (tabela 22).

Tabela 22: Análise da variância e estimativa dos parâmetros do modelo linear multivariado e sua significância para o elemento Zn.

Passo 1 : modelo completo

CV	GL	SQ	QM	F
Regressão	5	0,1587700	0,031554	37,04060(*)
Resíduo	3	0,0025570	0,0008523	
Total	8	0,1604370		
$R^2$		0,9840621		

Variável	Parâmetro	t	prob.> t
	$B_0 = 0,005307$	0,0762	0,94261 (ns)
$R_{Zn}$	$B_1 = 0,080658$	8,1620	0,00266 (*)
$R_{Co}$	$B_2 = -0,106870$	1,3365	0,27381 (ns)
$R_{Cu}$	$B_3 = 0,009853$	0,0769	0,27381 (ns)
$R_{Fe}$	$B_4 = 0,000804$	0,0158	0,76842 (ns)
$R_{Mn}$	$B_5 = -0,017168$	0,0838	0,58009 (ns)

Passo 2 : eliminação da variável  $R_{Cu}$

CV	GL	SQ	QM	F
Regressão	4	0,1587200	0,0394680	61,6200(*)
Resíduo	4	0,0025620	0,0006405	
Total	8	0,1604340		
$R^2$		0,9840307		

Variável	Parâmetro	t	prob.> t
(cont.)	$B_0 = 0,010063$	0,3620	0,73246 (ns)

$R_{Zn}$	$B_1 = 0,080765$	10,0701	0,00144	(*)
$R_{Co}$	$B_2 = -0,109208$	1,5639	0,19220	(ns)
$R_{Fe}$	$B_4 = 0,000755$	0,3507	0,73987	(ns)
$R_{Mn}$	$B_5 = -0,015923$	1,1799	0,30385	(ns)

Passo 3: eliminação da variável  $R_{Fe}$

CV	GL	SQ	QM	F
Regressão	3	0,1577932	0,0525977	99,5868(*)
Resíduo	5	0,0026408	0,0005282	
Total	8	0,1604340		
$R^2$		0,9835397		

Variável	Parâmetro	t	prob.> t
	$B_0 = 0,016831$	0,9264	0,60041 (ns)
$R_{Zn}$	$B_1 = 0,078973$	14,0686	0,00025 (*)
$R_{Co}$	$B_2 = -0,094576$	1,8599	0,12066 (ns)
$R_{Mn}$	$B_5 = -0,014691$	1,2416	0,26925 (ns)

Passo 4: eliminação da variável  $R_{Mn}$

CV	GL	SQ	QM	F
Regressão	2	0,1569789	0,078489	136,3037(*)
Resíduo	6	0,0034551	0,000576	
Total	8	0,1604340		
$R^2$		0,9784643		

Variável	Parâmetro	t	prob.> t
	$B_0 = 0,003395$	0,2228	0,82457 (ns)
$R_{Zn}$	$B_1 = 0,074829$	15,8781	0,00007 (*)
$R_{Co}$	$B_2 = -0,089686$	1,6943	0,13942 (ns)

Passo 5: eliminação da variável  $R_{Co}$

CV	GL	SQ	QM	F
Regressão	1	0,1553260	0,1553260	212,8574(*)
Resíduo	7	0,0051080	0,0007297	
(cont.)				

Total 8 0,1604340

R<sup>2</sup> 0,9681612

Variável	Parâmetro	t	prob.> t
	B <sub>0</sub> = -0,006335	0,3987	0,70204 (ns)
R <sub>Zn</sub>	B <sub>1</sub> = 0,071864	14,5896	0,00004 (*)

\* : significativo ao nível de 5%  
ns : não significativo

Apesar dos dados obtidos se ajustarem ao modelo multivariado com uma probabilidade de 98,41% há ressalvas a considerar. A introdução de variáveis não significativas ao modelo não se justifica e, uma vez observado sua significância, os sinais que os precedem devem retratar o que ocorre na matriz (TRAILL e LACHANCE, 1966), isto é, serão maiores que zero quando o elemento interferente absorve a radiação da linha analítica (abaixo da reta de 45° traçada na figura 11) e menores que zero quando excitam o elemento de interesse (acima da reta de 45°).

Usando o critério da probabilidade determinada, segundo a distribuição t, foram retiradas passo a passo as variáveis não significativa e, então, foi verificado que somente a variável R<sub>Zn</sub> permanece significativa (equação 32). Com isto obteve-se um modelo linear simples, cujos dados se ajustam ao modelo com 96,82% de probabilidade.

$$C_{Zn}(\%) = - 6,335 \cdot 10^{-3} + 7,186 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Zn} \dots (32)$$

Na tabela 23 encontram-se os valores das concentrações obtidas via química e os estimados por este modelo linear, além do intervalo de confiança. Na última coluna encontram-se os valores das concentrações obtidas através da fluorescência de raios X, baseada na curva de calibração usando-se o método de adição de

aliquota (item 6.1.2).

Tabela 23: Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-alig.), para o elemento Zn.

Amostra	C <sub>Zn</sub> (%) (AQ)	C <sub>Zn</sub> (%) (FRX-mlm)	Intervalo de Confiança		C <sub>Zn</sub> (%) (FRX-alig.)
			Ext. inf.	Ext. sup.	
1	0,237	0,231	0,206	0,262	0,213
3	0,494	0,493	0,446	0,557	0,455
4	0,170	0,207	0,176	0,224	0,183
6	0,052	0,034	0,000	0,067	0,021*
7	0,170	0,193	0,144	0,189	0,136
8	0,224	0,216	0,192	0,243	0,195
9	0,227	0,205	0,180	0,221	0,181
10	0,010	0,021	0,000	0,053	0,010*
11	0,078	0,120	0,104	0,150	0,110

Verifica-se, assim, que embora se tenha utilizado duas técnicas distintas na fluorescência de raios X (adição de alíquota e modelo linear multivariado), as concentrações do Zn determinadas pela adição de alíquota encontra-se dentro do intervalo de confiança.

Quando se compara estes valores com as concentrações nominais fornecidas pelos fabricantes (tabela 2), verificou-se que somente a amostra n° 10 apresentou um valor nominal (400 vezes) maior do que os obtidos pelas análises química e pela fluorescência de raios X. Desse modo, pode-se afirmar que é satisfatório o controle de qualidade efetuada pela indústria, para es-

te elemento.

### 6.1.3.2 - Cobre

As concentrações para o elemento Cu obtidas pela WD-XRF foram sempre superiores às obtidas pela via química (tabela 24). Este erro, por excesso, deve estar associado à contaminação do tubo de raios X por este elemento, uma vez que a interação com os elementos Zn, Co, Fe e Mn, presentes no suplemento, não explicaria este erro, como será discutido.

Somente a radiação Zn- $K_{\beta}$  ( $K_{\beta} = 9,57$  keV) possui energia suficiente para ionizar a camada K do Cu ( $K_{abs} = 0,1380$  nm ou 8,98 keV - figura 12). Como a intensidade desta linha é menor que a da linha  $K_{\alpha}$  e este elemento está em baixa concentração, este efeito não deve influenciar significativamente a detecção do elemento Cu.

Já para a linha analítica Cu- $K_{\alpha}$  (0,1542 nm ou 8,04 keV), tanto o Co ( $K_{abs} = 7,71$  keV) como o Fe ( $K_{abs} = 7,11$  keV) e o Mn ( $K_{abs} = 6,54$  keV) poderão ocasionar sua absorção, diminuindo o número de contagens da linha do  $K_{\alpha}$ -Cu em função da concentração de Co, Fe e Mn.

Verifica-se que o elemento Co absorveria preferencialmente a linha Cu- $K_{\alpha}$ . Entretanto, a sua concentração nas diferentes amostras de suplemento mineral não ultrapassa 0,036%, segundo as análises químicas, não devendo, portanto, ocasionar uma diminuição sensível no número de contagens do Cu.

O próximo elemento que absorveria os raios X Cu- $K_{\alpha}$  seria o Fe seguido pelo Mn. Se estas absorções são significativas, não se justifica que as concentrações deste elemento, obtida pela WD-XRF sejam sempre superiores às concentrações obtidas através das análises químicas.

Tabela 24: Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Cu obtida através da WD-XRF.

Amostra	WD-XRF (%)		AQ (%)			
	Cu	Zn	Cu	Co	Fe	Mn
1	<b>0,251</b>	0,237	<b>0,143</b>	0,015	0,498	0,210
3	<b>0,232</b>	0,494	<b>0,135</b>	0,036	0,282	0,154
4	<b>0,204</b>	0,170	<b>0,048</b>	< 0,013	0,466	0,254
6	<b>0,143</b>	0,052	<b>0,009</b>	< 0,013	1,661	0,085
7	<b>0,159</b>	0,170	<b>0,034</b>	< 0,013	0,602	0,125
8	<b>0,276</b>	0,224	<b>0,194</b>	< 0,013	0,612	0,153
9	<b>0,181</b>	0,227	<b>0,050</b>	< 0,013	0,400	0,146
10	<b>0,160</b>	0,010	<b>0,010</b>	< 0,013	0,281	0,020
11	<b>0,192</b>	0,078	<b>0,058</b>	0,022	1,331	0,105

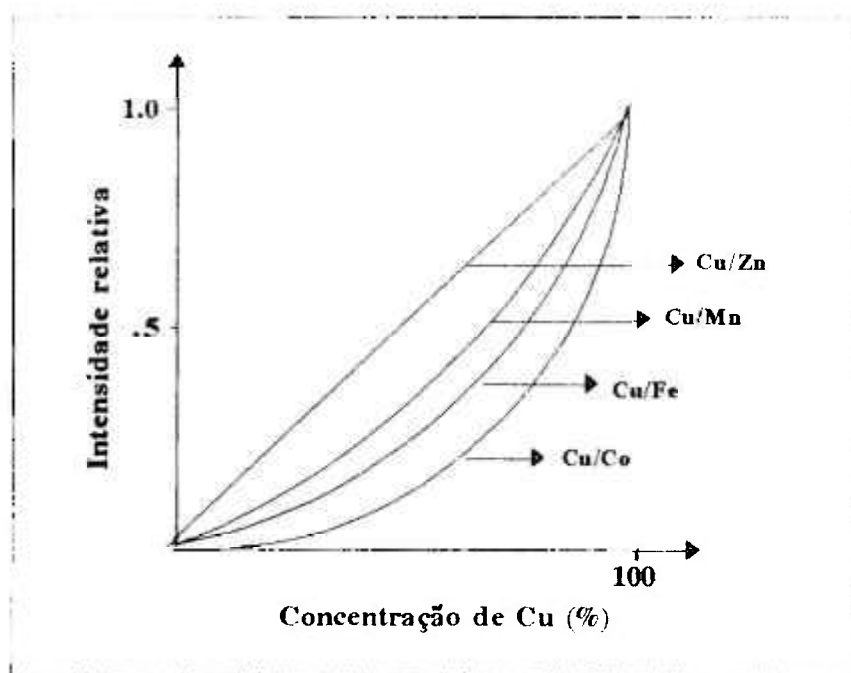


Figura 12: Influência das contagens do Cu em função de sua concentração quando em presença do Zn, Co, Fe e Mn.

Na obtenção das retas de padronização (equações 23 e 24) os efeitos devido a contaminação do tubo de Rh pelo Cu foram eliminados, conforme mencionado anteriormente, uma vez admitido que as pequenas quantidades de Cu adicionadas aos padrões não ocasionam uma variação significativa na massa do ácido bórico, usado como diluente (variação menor que 0,7% em 2g de ácido bórico da Merk).

Entretanto ao se efetuar as leituras de uma amostra desconhecida (1g de suplemento + 2g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) sua intensidade líquida é obtida através da diferença entre as intensidades (equação 25) na linha analítica e a respectiva radiação de fundo (equação 26). Observando-se as concentrações do Cu, obtidas pela análise química, verifica-se que estas estão sempre menor que as obtidas pela WD-XRF e que esta diferença é quase constante para as diferentes amostras de suplemento mineral analisadas. Isto significa a presença de um efeito nas análises das amostras desconhecidas, não existente na reta de calibração.

Para resolver este problema, determinaram-se as diferenças obtidas em termos de concentrações, entre os métodos químico e pela WD-XRF adição de alíquota, obtendo-se um valor médio, o qual foi subtraído da equação de padronização para o Cu (tabela 25), obtendo-se uma nova equação para este elemento (equação 33), utilizada para recalcular as concentrações de Cu nos suplementos (tabela 25).

$$C_{Cu} (\%) = - 0,153607 + 0,391933 \cdot R_{Cu} \quad \dots (33)$$

Analisando as concentrações de Cu, assim corrigidas, verifica-se ainda um erro significativo para as amostras de suplemento mineral n° 6 e 10, não sendo possível a priori atribuir estes erros às concentrações dos outros elementos.

Tabela 25 : Fator de correção experimental para a curva de padronização para o Cu.

Amostra	AQ	Concentração do Cu (%)		WD-XRF corrig.
		WD-XRF	Diferença*	
1	0,143	0,251	0,107	0,127
3	0,135	0,232	0,097	0,108
4	0,048	0,204	0,156	0,080
6	0,009	0,143	0,134	0,019
7	0,034	0,159	0,125	0,035
8	0,194	0,276	0,082	0,152
9	0,050	0,181	0,131	0,057
10	0,010	0,160	0,147	0,036
11	0,058	0,192	0,134	0,068
média	-	-	0,124	

\* : entre WD-XRF (coluna 2) e AQ (coluna 1)

O mesmo procedimento estatístico multivariado foi adotado para a análise do Cu. Com a introdução de todas as variáveis, obteve-se a análise da variância e estimativa dos parâmetros do modelo, com significância ao nível de 5% de probabilidade. Para o elemento Cu também foi verificada uma função linear entre a sua concentração obtida via química e a sua razão de contagem, uma vez que a inclusão das variáveis  $R_{Zn}$ ,  $R_{Co}$ ,  $R_{Fe}$  e  $R_{Mn}$  não foram significativas.

A equação do modelo linear obtida para este elemento foi:

$$C_{Cu}(\%) = - 0,244497 + 0,546201 \cdot R_{Cu} \quad \dots (34)$$

Na tabela 26, encontram-se as concentrações obtidas via química e as estimadas por este modelo (FRX-mlm), além do intervalo de confiança e também os valores obtidos para este ele-

mento pela técnica de fluorescência de raios X com adição de alí-  
 quota, com a correção devido a contaminação do tubo de Rh,

Tabela 26: Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluo-  
 rescência de raios X com o modelo linear multivariado  
 (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5%  
 de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota  
 (FRX-alig.), para o elemento Cu.

Amostra	$C_{Cu}$ (%) (AQ)	$C_{Cu}$ (%) (FRX-mlm)	Intervalo de Confiança		$C_{Cu}$ (%) (FRX-alig.)
			Ext. inf.	Ext. sup.	
1	0,143	0,152	0,135	0,174	0,127
3	0,135	0,124	0,106	0,141	0,108
4	0,048	0,080	0,071	0,107	0,080
6	0,009	0,005	0,000	0,024	0,019
7	0,034	0,023	0,000	0,047	0,035
8	0,194	0,184	0,146	0,211	0,152
9	0,050	0,057	0,034	0,068	0,057
10	0,010	0,021	0,000	0,043	0,036
11	0,058	0,073	0,051	0,084	0,068

Pela tabela 26, observa-se que a correção devido à con-  
 taminação do tubo, introduzido na reta de padronização do Cu por  
 adição de alíquota atuou satisfatoriamente, uma vez que as con-  
 concentrações de Cu, assim obtidas, estão dentro do intervalo de  
 confiança obtido com o modelo linear multivariado, ao nível de 5%  
 de probabilidade .

Quando se compara estas concentrações com os valores  
 dados pelo controle de qualidade da indústrias (tabela 2), veri-  
 fica-se que, ao invés de uma única amostra discrepante, como no  
 caso do Zn, há três amostras (amostra n° 7, 8 e 10), com valores

nominais bem diferentes aos determinados tanto na análise química como na fluorescência de raios X.

#### 6.1.3.3. Cobalto

No caso do elemento Co, verifica-se que as linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do Zn (8,63 keV e 9,57 KeV) e do Cu (8,04 e 8,91 keV) possuem energias suficientes para excitá-lo ( $K_{abs} = 0,1609$  nm ou 7,71 keV), não sendo este processo possível para as linhas do Fe (6,40 e 7,06 keV) ou Mn (5,90 e 6,49 keV).

No processo de absorção dos raios X característicos do Co ( $K_{\alpha} = 0,1791$  nm ou 6,92 keV) tanto o Zn ( $K_{abs} = 9,66$  keV) como o Cu ( $K_{abs} = 8,98$  keV) e o Fe ( $K_{abs} = 7,11$  keV) necessitam de uma energia superior a fornecida pela linha Co- $K_{\alpha}$  para produzir o efeito fotoelétrico. Já para o Mn, também presente nas matrizes de suplemento, verifica-se que este elemento ( $K_{abs} = 6,54$  keV) pode contribuir com a absorção da linha analítica ( $K_{\alpha} = 6,92$  keV). Esquematicamente os processos de absorção/excitação para a linha Co- $K_{\alpha}$  são mostrados na figura 13.

A tabela 27 apresenta as concentrações obtidas para o elemento Co, onde deve ser notado que para a maioria das amostras o resultado da análise química foi menor que 0,013% e nas análise por fluorescência de raios X ficou na faixa de 20 a 52 ppm. Verifica-se também nas amostras nº 1 e 11 de suplemento mineral que os valores obtidos, tanto no método químico como pela fluorescência de raios X, estão bem próximos.

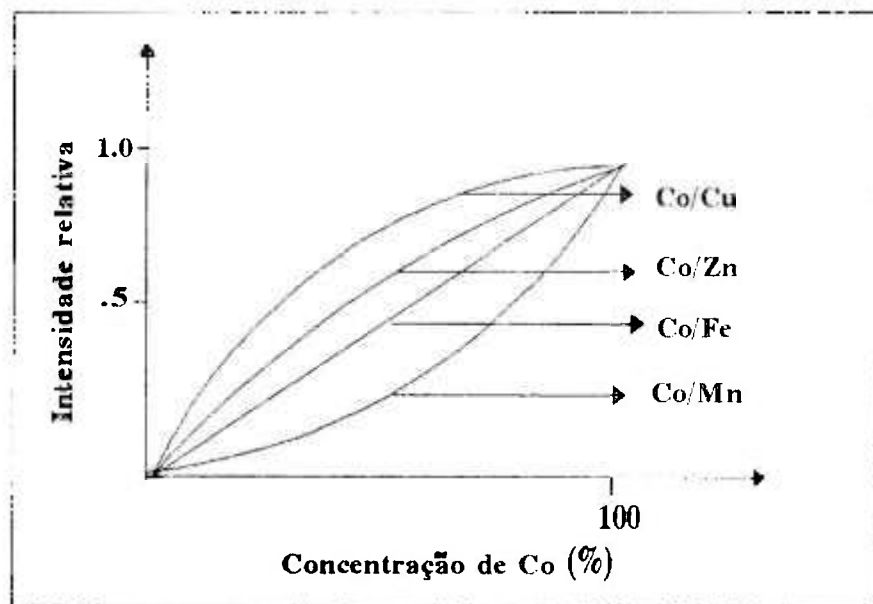


Figura 13: Influência das contagens do Co em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Fe e Mn.

Tabela 27 : Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Co obtida através da WD-XRF.

Amostra	WD-XRF (%) Co	Zn	Cu	AQ (%) Co	Fe	Mn
1	<b>0,017</b>	0,237	0,143	<b>0,015</b>	0,498	0,210
3	<b>0,017</b>	0,494	0,135	<b>0,036</b>	0,282	0,154
4	<b>0,004</b>	0,170	0,048	< <b>0,013</b>	0,466	0,254
6	<b>0,005</b>	0,052	0,009	< <b>0,013</b>	1,661	0,085
7	<b>0,003</b>	0,170	0,034	< <b>0,013</b>	0,602	0,125
8	<b>0,002</b>	0,224	0,194	< <b>0,013</b>	0,612	0,153
9	<b>0,002</b>	0,227	0,050	< <b>0,013</b>	0,400	0,146
10	<b>0,003</b>	0,010	0,010	< <b>0,013</b>	0,281	0,020
11	<b>0,024</b>	0,078	0,058	<b>0,022</b>	1,331	0,105

Há, entretanto, uma variação significativa nas concentrações de Co determinadas por estes dois métodos para a amostra nº 3. Entretanto o processo de excitação do Co pelo Zn, cujas concentrações determinadas via química para as amostras nº 1 e 3 foram 0,24 e 0,49%, não conseguem explicar, por si só, a obtenção de um mesmo valor (170 ppm) para a concentração do Co nestas amostras. Se esta linha analítica pode ser absorvida pelo Mn, verifica-se que as mesmas possuem quase a mesma concentração deste elemento, sendo, portanto, este efeito similar para as duas amostras.

A análise multivariada para o Co não foi possível de se realizar, uma vez que a maioria das concentrações obtidas para os suplementos minerais estão abaixo do limite de detecção para a análise química.

#### 6.1.3.4. Ferro

A radiação  $K_{\alpha}$  do Fe (0,1937 nm ou 6,40 keV) não possui energia suficiente para produzir o efeito fotoelétrico na camada K dos elementos Zn ( $K_{abs} = 9,66$  keV), Cu ( $K_{abs} = 8,98$  keV), Co ( $K_{abs} = 7,71$  keV) e Mn ( $K_{abs} = 6,54$  keV), não sendo, portanto, absorvida pelos mesmos. Entretanto, verifica-se que tanto a  $K_{\alpha}$  como  $K_{\beta}$  do Zn (8,63 keV e 9,57 keV), do Cu (8,04 keV e 8,91 keV) e somente a linha  $K_{\beta}$  do Co (7,65 keV) possuem energias suficientes para excitar o Fe ( $K_{abs} = 0,1743$  nm ou 7,11 keV - figura 14).

As amostras de suplemento mineral nº 6 e 10 (tabela 28) possuem concentrações acima do limite superior da reta de padronização para a técnica de fluorescência de raios X. Entretanto, os resultados concordam com os da análise química, o mesmo ocorrendo para as outras amostras.

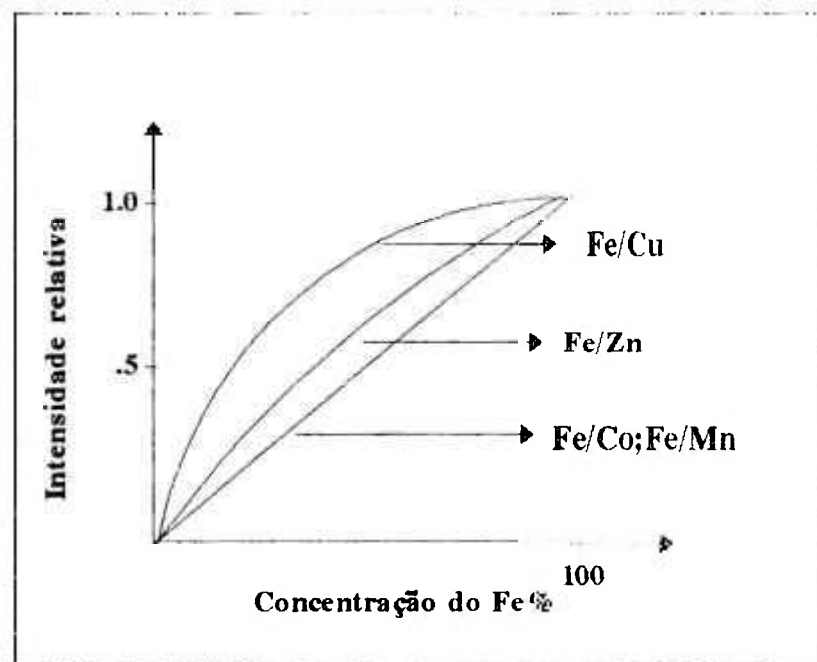


Figura 14: Influência das contagens do Fe em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Co e Mn.

Tabela 28 : Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Fe obtida através da FRX.

Amostra	FRX (%)	Zn	Cu	AQ (%)	Fe	Mn
	Fe			Co		
1	<b>0,554</b>	0,237	0,143	0,015	<b>0,498</b>	0,210
3	<b>0,291</b>	0,494	0,135	0,036	<b>0,282</b>	0,154
4	<b>0,487</b>	0,170	0,048	< 0,013	<b>0,466</b>	0,254
6	<b>1,400*</b>	0,052	0,009	< 0,013	<b>1,661</b>	0,085
7	<b>0,671</b>	0,170	0,034	< 0,013	<b>0,602</b>	0,125
8	<b>0,454</b>	0,224	0,194	< 0,013	<b>0,612</b>	0,153
9	<b>0,278</b>	0,227	0,050	< 0,013	<b>0,400</b>	0,146
10	<b>0,229</b>	0,010	0,010	< 0,013	<b>0,281</b>	0,020
11	<b>1,170*</b>	0,078	0,058	0,022	<b>1,331</b>	0,105

\* valores acima ao limite superior da reta de padronização

O procedimento da análise multivariada foi também aplicada ao elemento Fe, utilizando as razões de contagem dadas na tabela 20.

As variáveis não significativas foram retiradas passo a passo do modelo e verificou-se que uma função linear simples (equação 35) explica satisfatoriamente os resultados. Os valores de concentração estimados por esta função bem como as obtidas pela fluorescência de raios X por adição de alíquota encontram-se na tabela 29.

$$C_{Fe}(\%) = -0,054179 + 0,081109.R_{Fe} \quad \dots \quad (35)$$

Tabela 29: Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Fe.

Amostra	Fe (%) (AQ)	Fe (%) (FRX-mlm)	Intervalo de confiança		Fe (%) (FRX-aliq.)
			Ext. inf.	Ext. sup.	
1	0,498	0,621	0,532	0,712	0,554
3	0,282	0,323	0,215	0,416	0,291
4	0,466	0,760	0,667	0,842	0,487
6	1,661	1,587	1,383	1,780	1,400*
7	0,602	0,534	0,444	0,631	0,671
8	0,612	0,504	0,402	0,594	0,454
9	0,400	0,249	0,137	0,377	0,278
10	0,281	0,253	0,133	0,371	0,229
11	1,331	1,321	1,173	1,463	1,170*

\* valor acima do limite superior da reta de padronização

Somente a amostra de suplemento mineral nº 3 possui uma concentração nominal de ferro (tabela 2) dentro do intervalo de

confiança determinado pela análise de fluorescência de raios X, indicando precariedade do controle de qualidade para este elemento nas agroindústrias.

#### 6.1.3.5. Manganês

A radiação Fe- $K_{\alpha}$  (6,40 keV) não possui energia suficiente para excitar o Mn ( $K_{abs} = 0,1896$  nm ou 6,54 keV). Para este processo o elemento que mais excitaria a linha analítica seria o Co, seguido pelo Cu e depois pelo Zn. Nenhum dos elementos dosados, Zn, Cu, Co e Fe, podem absorver a radiação  $K_{\alpha}$  emitida pelo Mn ( $K_{abs} = 0,2102$  nm ou 5,90 keV), uma vez que as energias necessárias para a produção do efeito fotoelétrico na camada K para estes elementos são 9,66; 8,98; 7,71 e 7,11 keV, respectivamente (figura 15).

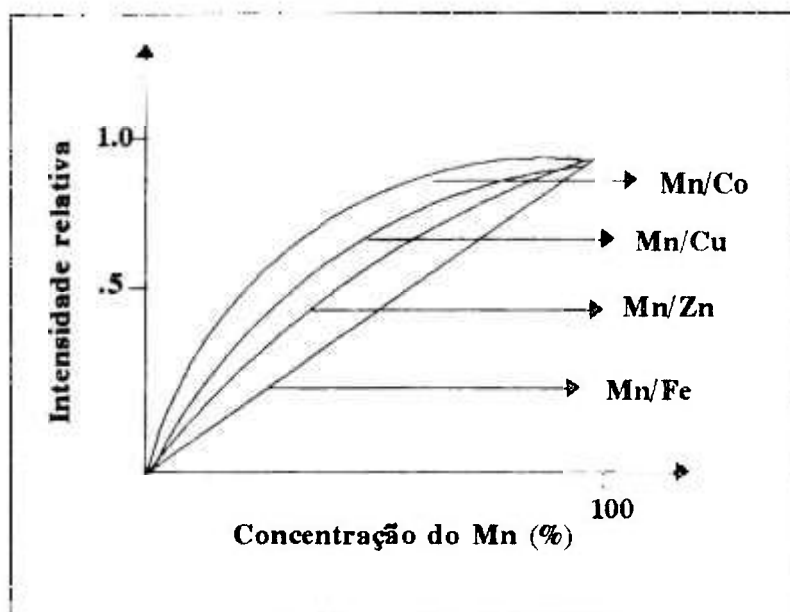


Figura 15: Influência das contagens do Mn em função de sua concentração quando em presença do Zn, Cu, Co e Fe.

Segundo a análise química, quase todas as amostras de suplemento mineral apresentam concentração do Co menor que 130 ppm, não devendo, este elemento, interferir na determinação da concentração do Mn, através da sua linha analítica  $K_{\alpha}$  (tabela 30). Exceto para a amostra de suplemento nº 10, cujo teor de Mn está abaixo do limite inferior da reta de padronização para a WD-XRF, verifica-se que todas as concentrações químicas estão bem acima das obtidas pela fluorescência de raios X.

Tabela 30 : Concentrações químicas para os elementos analisados nos diferentes suplementos minerais e a concentração do Mn obtida através da FRX.

Amostra	FRX (%)	Zn	Cu	AQ (%)		Mn
	Mn			Co	Fe	
1	<b>0,154</b>	0,237	0,143	0,015	0,498	<b>0,210</b>
3	<b>0,120</b>	0,494	0,135	0,036	0,282	<b>0,154</b>
4	<b>0,193</b>	0,170	0,048	< 0,013	0,466	<b>0,254</b>
6	<b>0,041</b>	0,052	0,009	< 0,013	1,661	<b>0,085</b>
7	<b>0,080</b>	0,170	0,034	< 0,013	0,602	<b>0,125</b>
8	<b>0,103</b>	0,224	0,194	< 0,013	0,612	<b>0,153</b>
9	<b>0,090</b>	0,227	0,050	< 0,013	0,400	<b>0,146</b>
10	<b>0,002*</b>	0,010	0,010	< 0,013	0,281	<b>0,020</b>
11	<b>0,066</b>	0,078	0,058	0,022	1,331	<b>0,105</b>

\* valores abaixo do limite inferior da reta de padronização

O processo de excitação não consegue explicar esta variação, a qual só pode ser justificada através de um erro cometido durante a pipetagem das alíquotas de Mn na confecção das amostras-padrão para a fluorescência de raios X.

Uma vez que a concentração do Mn contida na solução estoque preparada apresentou um erro menor que 2% quando compara-

da com uma análise química (absorção atômica), esta variação não deve ser suficiente para apresentar uma diminuição nas concentrações dos suplementos minerais da ordem de 500 ppm, mas poderia ser a fração da solução que permaneceu na pipeta.

Foi então determinado um fator médio de correção experimental para o Mn, obtido através das diferenças entre as concentrações das análises química e da fluorescência de raios X. Este fator foi adicionado à curva de padronização do Mn (tabela 31), obtendo-se a nova equação (36).

$$C_{Mn}(\%) = 3,65345 \cdot 10^{-2} + 6,62659 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn} \quad \dots (36)$$

Tabela 31 : Concentrações corrigidas para o Mn nas diferentes amostras de suplemento mineral.

Amostra	AQ (%)	FRX (%) s/ correção	FRX (%) c/ correção
1	0,210	0,154	0,203
3	0,154	0,120	0,166
4	0,254	0,192	0,241
6	0,085	0,040	0,089
7	0,125	0,080	0,129
8	0,153	0,103	0,152
9	0,146	0,090	0,138
10	0,020	0,002*	0,051
11	0,105	0,066	0,114

\* valor abaixo do limite inferior da reta de padronização

Retirando-se passo a passo as variáveis não significativas obteve-se um modelo linear simples para explicar as concentrações químicas, dado pela equação 37, isto é:

$$C_{Mn}(\%) = 1,437 \cdot 10^{-2} + 7,801 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn} \quad \dots (37)$$

Os valores de concentração determinados pela técnica de fluorescência de raios X com adição de alíquotas encontram-se dentro do intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade, obtido pela análise multivariada (tabela 32).

Tabela 32: Concentrações obtidas por via química (AQ) e por fluorescência de raios X com o modelo linear multivariado (FRX-mlm), com intervalo de confiança ao nível de 5% de probabilidade e com a técnica de adição de alíquota (FRX-aliq.), para o elemento Mn.

Amostra	Mn (%)	Mn (%)	Intervalo de confiança		Mn (%)
	(AQ)	(FRX-mlm)	Ext. inf.	Ext. sup.	(FRX-aliq)
1	0,210	0,210	0,185	0,234	0,203
3	0,154	0,170	0,146	0,193	0,168
4	0,254	0,255	0,228	0,282	0,241
6	0,085	0,076	0,052	0,100	0,089
7	0,125	0,123	0,099	0,146	0,129
8	0,153	0,150	0,127	0,173	0,152
9	0,146	0,134	0,110	0,157	0,138
10	0,020	0,031	0,004	0,057	0,051
11	0,105	0,105	0,082	0,129	0,114

Para este elemento, dos sete teores nominais disponíveis (tabela 2), quatro estão fora do intervalo de confiança, indicando também falha no controle de qualidade.

Em resumo, devido à concordância entre as análises via fluorescência de raios X (com adição de alíquota e análise multivariada) e via química, as concentrações dos microelementos Zn, Cu, Co, Fe, Mn em suplemento mineral para animais podem ser determinadas pelas equações 38 a 42, obtidas pela técnica de adição de alíquota, empregando-se na análise 1 g de suplemento homo-

geinizado com 2g de ácido bórico e um tubo de raio X com alvo metálico de Rh (40 kV, 30 mA) e cristal de difração LiF 200, levando-se em conta a correção para o Cu e Mn.

$$C_{Zn} (\%) = - 1,20105 \cdot 10^{-2} + 6,73732 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Zn} \dots (38)$$

$$C_{Cu} (\%) = - 1,53607 \cdot 10^{-1} + 3,91933 \cdot 10^{-1} \cdot R_{Cu} \dots (39)$$

$$C_{Co} (\%) = - 9,85991 \cdot 10^{-4} + 4,82727 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Co} \dots (40)$$

$$C_{Fe} (\%) = - 3,93136 \cdot 10^{-2} + 7,11641 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Fe} \dots (41)$$

$$C_{Mn} (\%) = 3,65345 \cdot 10^{-2} + 6,62659 \cdot 10^{-2} \cdot R_{Mn} \dots (42)$$

Deve ser ressaltado que o número reduzido de amostras de suplementos analisadas quimicamente (nove ao todo) impossibilitaram a utilização de modelos estatísticos multivariados mais complexos, envolvendo possíveis interações entre os elementos dosados. No caso da determinação de 5 elementos (Zn, Cu, Co, Fe e Mn) seriam necessárias análises química de 32 amostras diferentes de suplemento mineral, com as respectivas análises químicas, para se resolver o sistema de equações simultânea.

Assim, dentro das limitações discutidas no decorrer deste trabalho, verifica-se que o método desenvolvido é viável à determinação da concentração dos elementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn, em suplemento mineral, na faixa de concentração estudada para cada elemento.

## 6.2. Dispersão de energia

### 6.2.1. Análise qualitativa

A título de ilustração, as figuras 16, 17 e 18 mostram os espectros de pulsos obtidos para a amostra de suplemento mineral nº 1 quando excitadas pelas fontes de  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e

$^{109}\text{Cd}$ , respectivamente, durante 1000 segundos.

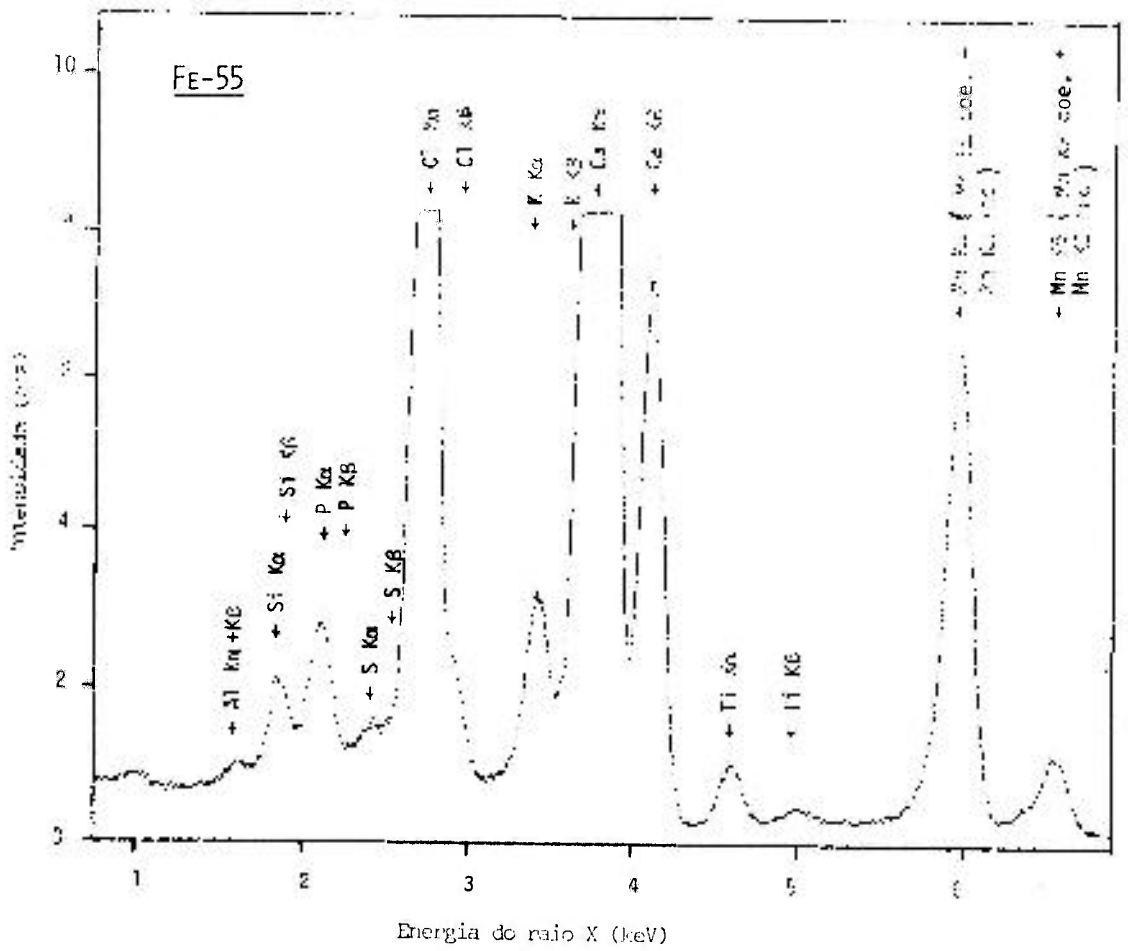


Figura 16: Espectro de pulsos obtido para a amostra n<sup>o</sup> 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de  $^{55}\text{Fe}$  durante 1000 segundos.

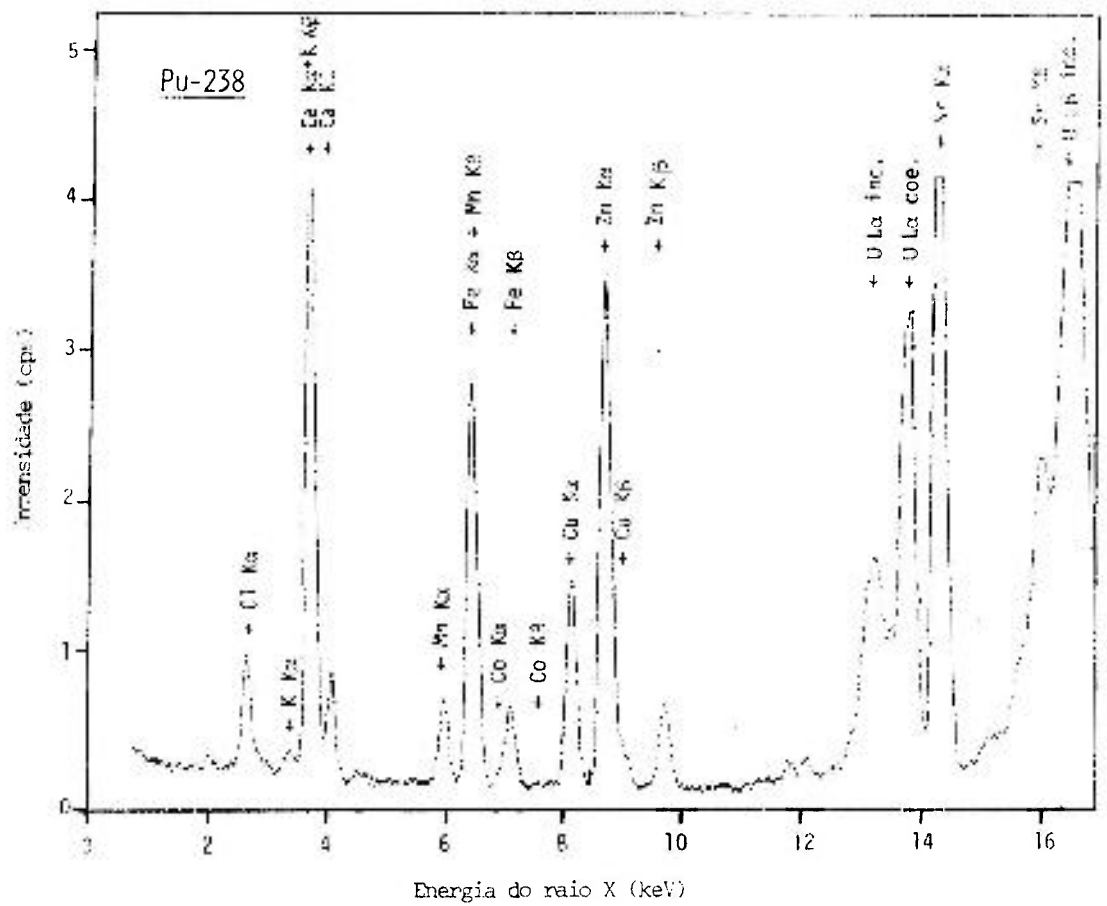


Figura 17: Espectro de pulsos obtido para a amostra nº 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de  $^{238}\text{Pu}$  durante 1000 segundos.

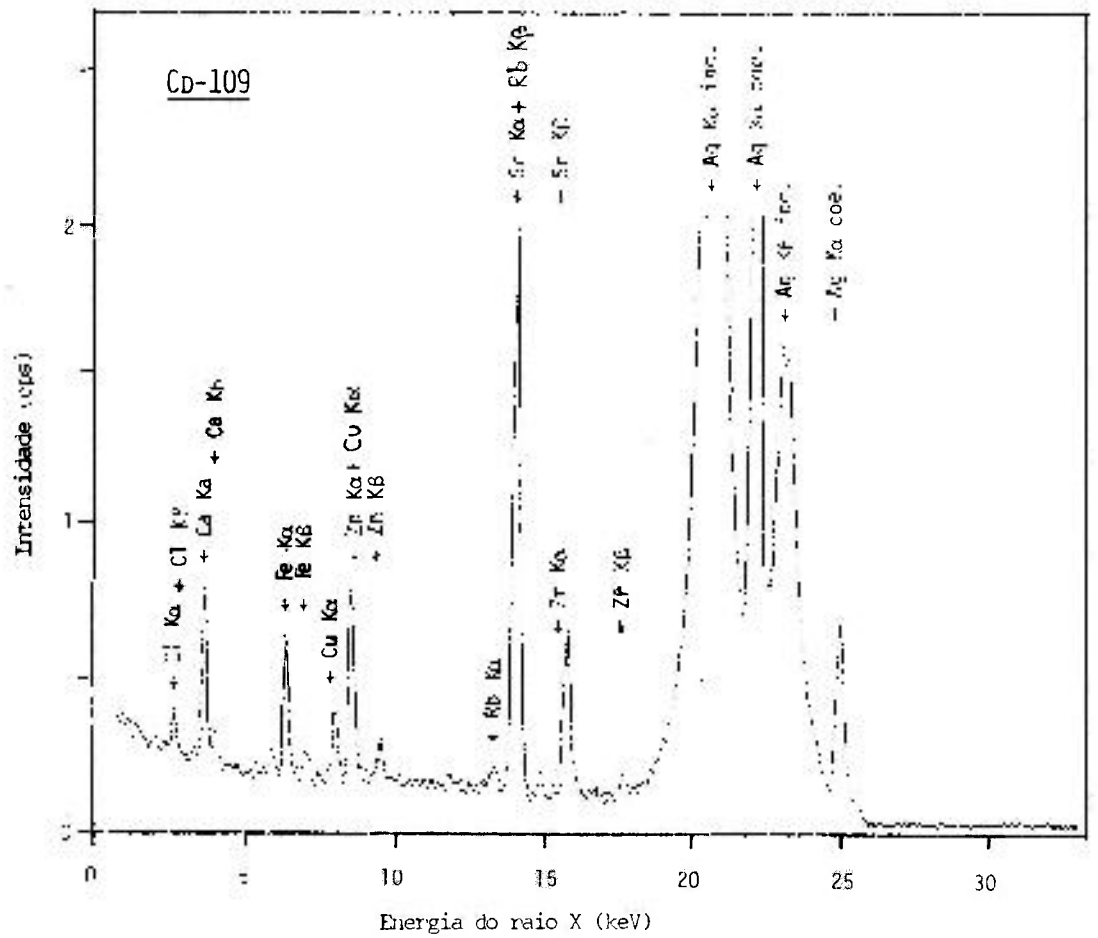


Figura 18: Espectro de pulsos obtido para a amostra n<sup>o</sup> 1 de suplemento mineral quando excitada por uma fonte de <sup>109</sup>Cd durante 1000 segundos.

## 6.2.2 - Análise quantitativa : modelos estatísticos

A partir das concentrações dos elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral (tabela 5) e suas respectivas intensidades líquidas (anexo 12 - fonte de  $^{55}\text{Fe}$ ; anexo 13 - fonte de  $^{238}\text{Pu}$  e anexo 14 - fonte de  $^{109}\text{Cd}$ ) efetuou-se a análise da variância admitindo-se o modelo multivariado descrito no item 5.2.4.1.

### 6.2.2.1. - Fonte de $^{55}\text{Fe}$

Nos anexos 15 a 21 encontram-se as análises da variância para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K e Ca, respectivamente, depois de retiradas, passo a passo, as variáveis não significativas ao nível de 5% de probabilidade. Desse modo obteve-se as equações 43 a 49 para os elementos analisados com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

$$C_{\text{Al}}(\%) = -3,541501 + 1,513822 \cdot \text{IAI} \cdot (1 + 0,020535 \cdot \text{IEsp/IAI}) \dots (43)$$

$(R^2 = 0,9337 \text{ e } F = 111,62^{**})$

$$C_{\text{Si}}(\%) = 0,522989 + 0,823464 \cdot \text{ISi} \cdot (1 - 0,011246 \cdot \text{ISi} - 0,007845 \cdot \text{IP} - 0,000938 \cdot \text{ICl} - 0,000291 \cdot \text{ICa}) \dots (44)$$

$(R^2 = 0,9896 \text{ e } F = 265,46^{**})$

$$C_{\text{P}}(\%) = -2,635771 + 0,336621 \cdot \text{IP} \cdot (1 - 0,004697 \cdot \text{IP} - 0,000847 \cdot \text{ICl} + 0,090960 \cdot \text{IEsp/IP}) \dots (45)$$

$(R^2 = 0,9965 \text{ e } F = 1058,97^{**})$

$$C_{\text{S}}(\%) = 0,399144 + 0,148035 \cdot \text{IS} \cdot (1 - 0,001263 \cdot \text{ICl} - 0,000142 \cdot \text{ICa}) \dots (46)$$

$(R^2 = 0,9056 \text{ e } F = 51,15^{**})$

$$C_{\text{Cl}}(\%) = 0,625308 + 0,095891 \cdot \text{ICl} \cdot (1 - 0,000980 \cdot \text{IK}) \dots (47)$$

$(R^2 = 0,9948 \text{ e } F = 1611,74^{**})$

$$C_K(\%) = -0,177617 + 0,042281.IK.(1 - 0,002483.IK - 0,000118.ICa) \dots (48)$$

$$(R^2 = 0,9856 \text{ e } F = 365,15^{**})$$

$$C_{Ca}(\%) = 0,4810381 + 0,015135.ICa \dots (49)$$

$$(R^2 = 0,9805 \text{ e } F = 907,24^{**})$$

sendo C a concentração (em %) do elemento e I as intensidades (em cps) e IEsp a intensidade da radiação espalhada coerente e incoerentemente (em cps).

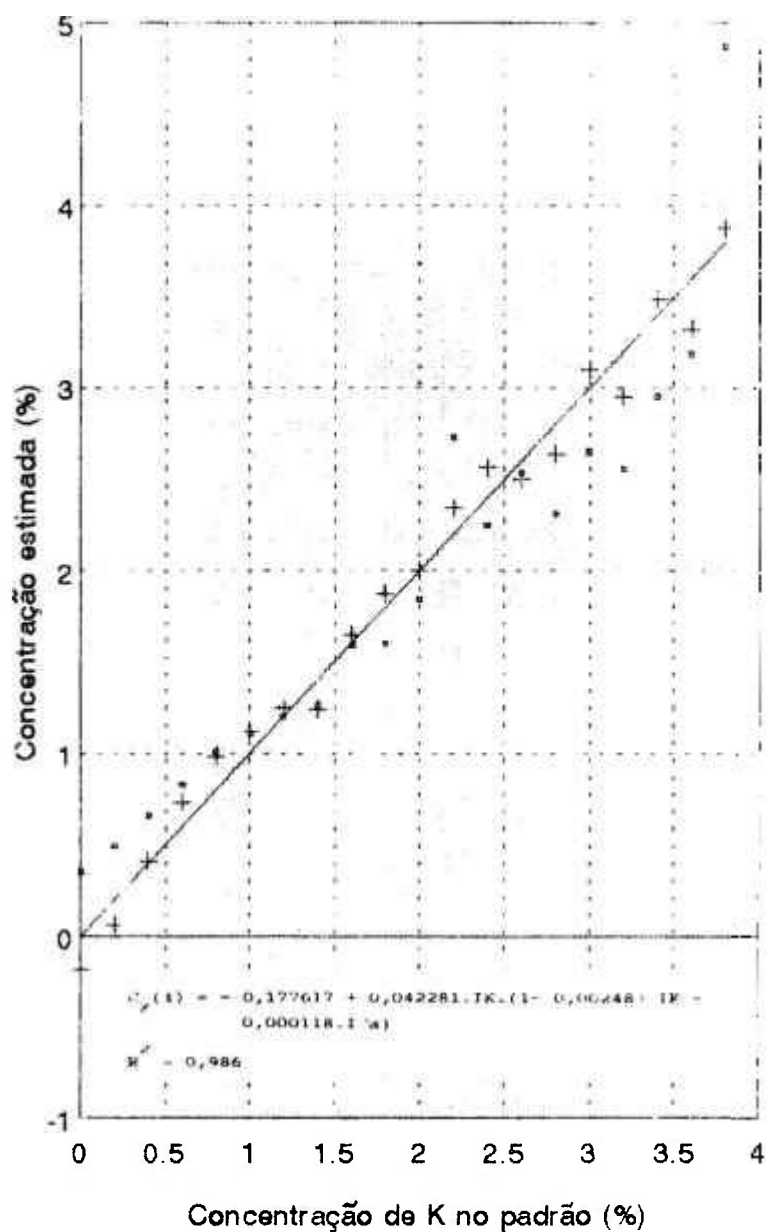
A partir destas equações, determinaram-se as concentrações médias, desvio padrão e coeficiente de variação destes elementos para as três repetições de suplemento mineral (tabela 33).

A título de ilustração, a figura 19 mostra a relação entre as concentrações estimadas para o K, pelo modelo estatístico multivariado (equação 48), e a concentração existente nas amostras-padrão (tabela 5). É também apresentada nesta figura a concentração estimada através de um modelo linear simples (concentração *versus* intensidade), onde não foi levado em conta o efeito matriz, podendo ser verificado pela maior dispersão dos dados.

Quando se compara as concentrações do P e Ca, obtidas pela ED-XRF (tabela 33) com as fornecidas pelas agroindústrias (tabela 2), verifica-se uma variação de até 35% na determinação deste elemento para amostra nº 6, ficando as demais na faixa de 10 a 20%, já para o elemento P a variação média é de 10%.

Tabela 33 : Concentrações médias (m), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K e Ca nas repetições de suplemento mineral, estimadas com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

Am. (n°)	Concentrações (%)							
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	
1	5,503	4,223	6,237	0,392	17,857	0,740	10,423	m
	0,649	0,247	0,073	0,039	0,919	0,062	0,103	s
	11,794	5,840	1,167	2,772	5,147	8,359	0,985	CV
3	2,922	0,819	16,398	1,323	0,849	-	18,055	m
	0,413	0,047	0,165	0,042	0,014	-	0,094	s
	14,151	5,678	1,009	3,161	1,658	-	0,518	CV
4	5,904	2,845	9,584	1,272	0,926	1,822	18,006	m
	0,931	0,212	0,034	0,020	0,004	0,155	0,237	s
	15,767	7,438	0,354	1,596	0,403	8,511	1,314	CV
6	2,561	0,551	16,760	1,308	0,836	-	20,300	m
	0,376	0,037	0,157	0,045	0,024	-	0,083	s
	14,672	6,695	0,935	3,412	2,909	-	0,407	CV
7	2,766	3,062	4,450	0,951	7,149	-	21,821	m
	0,214	0,096	0,093	0,034	0,399	-	0,139	s
	7,721	3,144	2,101	3,540	5,584	-	0,639	CV
8	3,258	2,196	6,464	1,108	8,649	-	21,187	m
	0,695	0,126	0,223	0,005	0,546	-	0,111	s
	21,345	5,730	3,451	0,453	6,309	-	0,525	CV
9	3,196	1,759	6,363	1,400	12,230	0,025	19,664	m
	0,325	0,077	0,218	0,030	0,192	0,010	0,416	s
	10,176	4,389	3,430	2,126	1,572	43,878	2,118	CV
10	2,227	1,630	4,560	1,103	37,560	0,342	5,387	m
	0,175	0,073	0,246	0,051	0,436	0,018	0,047	s
	12,895	4,504	5,401	4,630	1,161	5,319	0,877	CV
11	6,080	5,608	3,826	2,585	8,127	0,958	14,489	m
	0,334	0,216	0,168	0,061	0,823	0,044	0,253	s
	5,501	3,859	4,404	2,347	10,132	4,550	1,745	CV



(°) modelo linear  
 (+) modelo multivariado

Figura 19: Concentrações estimadas de K (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento mineral obtidas a partir dos modelo multivariado e linear, empregando-se a fonte de excitação de  $^{55}\text{Fe}$ .

#### 6.2.2.2. Fonte de $^{238}\text{Pu}$

Adotando-se o mesmo procedimento anterior foram realizadas as análises da variância (anexos 22 a 26), obtendo-se as seguintes equações:

$$C_{\text{Mn}}(\%) = -0,011357 + 0,117517 \cdot \text{IMn} \cdot (1 - 0,027017 \cdot \text{IMn} - 0,009973 \cdot \text{IFe} - 0,002408 \cdot \text{ICu} - 0,002851 \cdot \text{IZn}) \quad \dots \quad (50)$$

$$(R^2 = 0,9957 \text{ e } F = 652,61^{**})$$

$$C_{\text{Fe}}(\%) = -0,019292 + 0,071419 \cdot \text{IFe} \cdot (1 - 0,011299 \cdot \text{IFe} - 0,022935 \cdot \text{IMn} - 0,007603 \cdot \text{ICo} - 0,002814 \cdot \text{ICu} - 0,002198 \cdot \text{IZn} + 0,000910 \cdot \text{ICa}) \quad \dots \quad (51)$$

$$(R^2 = 0,9966 \text{ e } F = 509,57^{**})$$

$$C_{\text{Co}}(\%) = -0,011011 + 0,036460 \cdot \text{ICo} \cdot (1 - 0,006692 \cdot \text{IIn}) \quad \dots \quad (52)$$

$$(R^2 = 0,8419 \text{ e } F = 45,28^{**})$$

$$C_{\text{Cu}}(\%) = 0,002586 + 0,014757 \cdot \text{ICu} \cdot (1 - 0,007861 \cdot \text{IIn}) \quad \dots \quad (53)$$

$$(R^2 = 0,9981 \text{ e } F = 4394,22^{**})$$

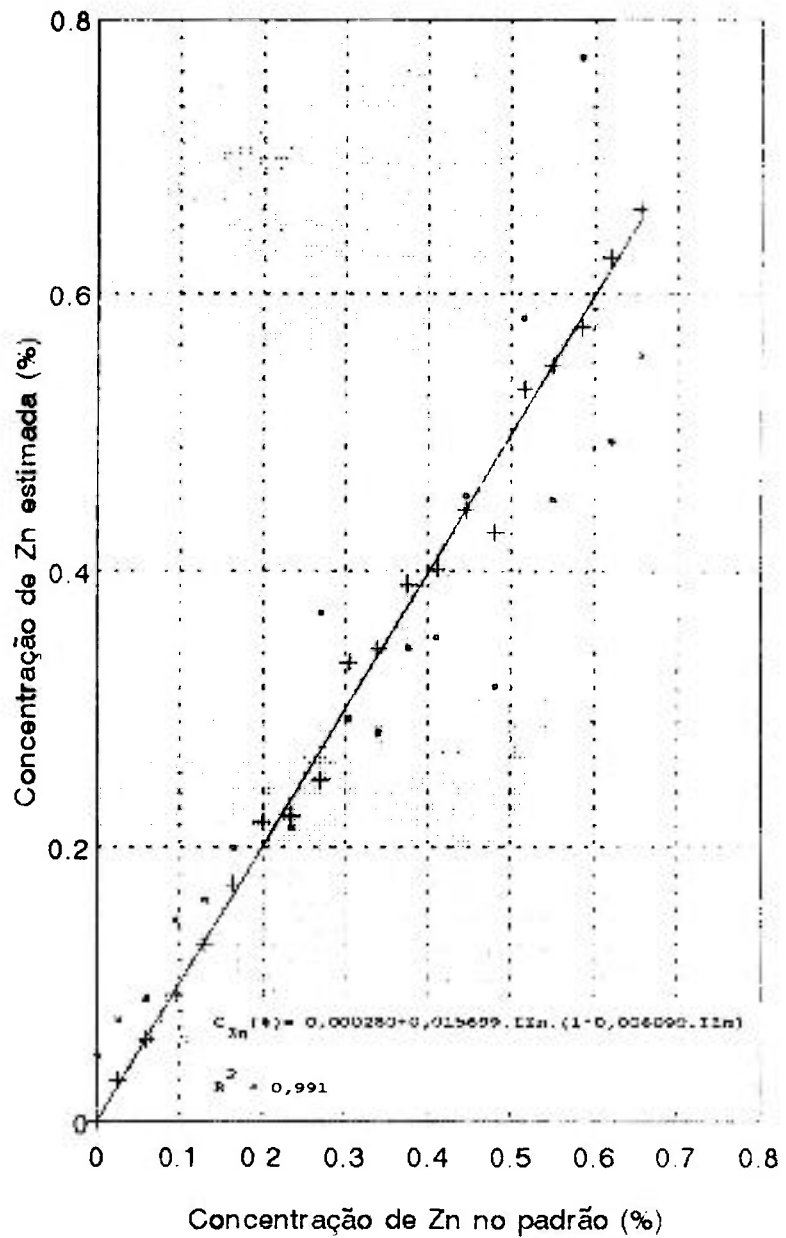
$$C_{\text{Zn}}(\%) = 0,000280 + 0,015699 \cdot \text{IZn} \cdot (1 - 0,008090 \cdot \text{IIn}) \quad \dots \quad (54)$$

$$(R^2 = 0,9906 \text{ e } F = 893,69^{**})$$

sendo C a concentração (em %) do elemento e I a intensidade (em cps) e IIn a intensidade da radiação espalhada incoerentemente (em cps).

Na equação 51, para o elemento Fe, verifica-se que o Mn está excitando este elemento, devido ao sinal negativo apresentado pelo coeficiente angular. Explica-se esta contradição através do erro cometido na determinação da área líquida para o Mn, no processo de ajuste das linhas para estes dois elementos no espectro de pulsos.

Na figura 20 são mostradas as concentrações do Zn es-



- (°) modelo linear
- (·) modelo multivariado

Figura 20: Concentrações estimadas de Zn (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento mineral obtidas a partir dos modelos multivariado e linear, empregando-se a fonte de excitação de  $^{238}\text{Pu}$ .

timadas a partir dos modelos multivariado (equação 54) e linear em relação a concentração deste elemento nas 20 amostras-padrão (tabela 5) de suplemento mineral, podendo ser verificado um melhor ajuste dos dados para o primeiro modelo. Na tabela 34 encontram-se as concentrações médias dos elementos Mn, Fe, Co, Cu

Tabela 34 : Concentrações médias (m), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) para os elementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn nas amostras de suplemento mineral, estimadas com a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

Amostra (n°)	Concentrações (%)					
	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	
1	0,241	0,769	0,012	0,102	0,261	m
	0,005	0,028	0,001	0,004	0,003	s
	2,125	3,673	4,411	4,409	1,057	CV
3	0,206	0,454	0,034	0,105	0,522	m
	0,006	0,007	0,003	0,003	0,009	s
	2,995	1,461	9,097	2,977	1,808	CV
4	0,326	0,943	-	0,041	0,205	m
	0,008	0,021	-	0,001	0,003	s
	2,548	2,199	-	2,616	1,480	CV
6	0,080	1,532	-	0,008	0,036	m
	0,003	0,007	-	-	0,001	s
	4,003	0,466	-	3,647	1,771	CV
7	0,172	0,788	-	0,026	0,172	m
	0,003	0,009	-	0,001	0,004	s
	1,710	1,188	-	4,288	2,369	CV
8	0,176	0,681	-	0,127	0,247	m
	0,006	0,006	-	0,002	0,004	s
	3,472	0,877	-	1,291	1,676	CV
9	0,199	0,537	-	0,039	0,241	m
	0,003	0,008	-	0,002	0,002	s
	1,663	1,463	-	3,852	0,987	CV
10	0,025	0,398	-	0,011	0,017	m
	0,002	0,013	-	0,001	0,001	s
	9,508	3,306	-	5,213	3,990	CV
11	0,113	1,328	0,022	0,042	0,084	m
	0,009	0,015	0,002	0,001	0,002	s
	8,045	1,136	12,297	2,493	3,050	CV

e Zn, bem como os respectivos desvios padrão e coeficiente de variação para as amostras de suplemento.

Comparando-se as concentrações estimadas (tabela 34) com aquelas obtidas por dispersão de comprimento de onda (item 6.1.3 - tabelas 23, 26, 29 e 32 para o Zn, Cu, Fe e Mn, respectivamente) nota-se que foram obtidos, algumas vezes, valores pouco superiores aos intervalos estabelecidos pela WD-XRF.

#### 6.2.2.3 - Fonte de $^{109}\text{Cd}$

Devido a baixa sensibilidade desta fonte para os elementos de número atômico menor que 25 (Mn), não foi utilizada para se estabelecer funções multivariadas. Apesar disto as amostras de suplemento mineral foram detectadas e as intensidades líquidas obtidas foram usadas na determinação das concentrações dos microelementos (Mn, Fe, Co, Cu e Zn), Br, Rb, Sr, Zr e Nb empregando-se, neste caso, a técnica dos parâmetros fundamentais.

#### 6.2.2.4 - Determinação da fração-leve

O modelo estatístico multivariado para avaliação da fração-leve, com base nas concentrações das amostras-padrão (tabela 5 - item 5.2.2) e intensidades das radiações espalhadas e características (anexos 12 a 14, para as fontes de  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e de  $^{109}\text{Cd}$ , respectivamente) não apresentou uma alta correlação, não permitindo a sua utilização na estimativa da fração-leve para as amostras.

A razão disto pode ser atribuída à baixa sensibilidade analítica para o elemento Al quando excitada pela fonte de  $^{55}\text{Fe}$ , não sendo possível estimar com exatidão a intensidade líquida de seus raios X característicos, mesmo nas amostras com alto teor deste elemento. Desse modo, incluiu-se a concentração do Al na

fração-leve, com finalidade de aumentar o grau de correlação para sua estimativa nas amostras pelo modelo multivariado. Os novos valores da concentração da fração-leve para  $Z < 14$  nas amostras-padrão encontram-se na tabela 35. O mesmo se aplica para os elementos Al, Si, P e S quando excitados pelas fontes de  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$ . Do mesmo modo, estes elementos foram incluídos na fração-leve e estes novos valores desta fração para  $Z < 17$  também se encontram na tabela 35.

Tabela 35: Concentração da fração da leve (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento utilizadas para as três fontes de excitação.

Padrões	Concentração da fração-leve (%)	
	$^{55}\text{Fe}$ ( $Z < 14$ )	$^{238}\text{Pu}$ e $^{109}\text{Cd}$ ( $Z < 17$ )
1	54,3562	58,3915
2	70,4568	93,7329
3	68,6220	86,5470
4	64,8416	78,6567
5	66,6291	83,5246
6	62,9978	66,3434
7	70,0116	88,3568
8	61,6001	73,4401
9	62,9502	75,8704
10	61,7926	76,6691
11	64,3491	75,1758
12	63,5220	71,0981
13	58,0984	65,7509
14	66,6730	79,1487
15	63,2680	72,9948
16	63,2792	79,5992
17	69,1291	92,6152
18	58,6420	64,5783
19	69,9607	90,1171
20	50,8193	57,4350

Também com a intenção de se aumentar o grau decorrelação, a parte polinomial das intensidades da radiação espalhada foi expandida até o 3º grau no modelo multivariado.

A análise de variância e os parâmetros estão con-

tidos nos anexos 27 a 29, para as três fontes, depois de serem retiradas as variáveis não significativas ao nível de 5% de probabilidade. Assim, as equações 55 a 57 permitem estimar a concentração da fração-leve nas amostras de suplemento, utilizando-se as fontes radioativas e os valores médios de 3 repetições encontram-se na tabela 36.

$$^{55}\text{Fe} : C_{\text{leve}} = 55,848302 + 0,001865.I_{\text{Esp}}.(I_{\text{Esp}} - 0,0042895.I_{\text{Esp}}^2 - 0,2016085.ICl) \dots (55)$$

( $R^2 = 0,9559$  e  $F = 115,56^{**}$ )

$$^{238}\text{Pu} : C_{\text{leve}} = 50,716509 + 0,022956.I_{\text{In}}.(I_{\text{In}} - 0,008843.I_{\text{In}}^2 - 1,5849016.ICl) \dots (56)$$

( $R^2 = 0,9751$  e  $F = 208,58^{**}$ )

$$^{109}\text{Cd} : C_{\text{leve}} = 37,565696 + 0,234353.I_{\text{In}} \dots (57)$$

( $R^2 = 0,9300$  e  $F = 112,88^{**}$ )

Tabela 36 : Concentrações da fração-leve (%) estimadas para as diferentes amostras de suplemento mineral com as fontes de  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$ .

Amostra	Concentração média da fração-leve (%)		
	$^{55}\text{Fe}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{109}\text{Cd}$
1	59,719	60,970	63,888
3	68,271	65,940	64,091
4	68,261	74,092	71,789
6	67,944	62,829	61,315
7	63,207	64,978	65,052
8	62,633	62,931	63,401
9	61,055	62,864	63,850
10	51,655	55,165	61,530
11	63,601	65,064	66,011

### 6.2.3. Análise quantitativa : parâmetros fundamentais

#### 6.2.3.1. Determinação do ângulo de incidência

Conforme descrito no item 5.2.4 determinou-se para a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  um ângulo de incidência de  $35^\circ$ . Como a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  possui as mesmas dimensões que a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  e como foi mantida a mesma geometria fonte-amostra-detector também foi usado o ângulo de  $35^\circ$  para incidência. Para a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ , o ângulo determinado foi de  $36^\circ$ .

#### 6.2.3.2. Sensibilidade elementar

As taxas de contagem, coeficientes de absorção de massa total  $X_i$  e a sensibilidade elementar obtidas para os padrões quando excitados com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$  encontram-se nas tabelas 37 a 39, respectivamente.

Tabela 37: Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) e sensibilidades elementares ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se uma fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

Padrões	Elemento	$I_i$ (cps)	$X_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$^{13}\text{Al}$	2,777	$1,24.10^3$	$3,25.10^4$
$\text{SiO}_3$	$^{14}\text{Si}$	7,732	$8,31.10^2$	$6,87.10^4$
S	$^{16}\text{S}$	165,112	$4,50.10^2$	$3,72.10^5$
$\text{KNO}_3$	$^{19}\text{K}$	379,825	$2,13.10^2$	$1,04.10^6$
CaO	$^{20}\text{Ca}$	1282,553	$2,28.10^2$	$2,05.10^6$
$\text{TiO}_2$	$^{22}\text{Ti}$	2178,553	$1,93.10^2$	$2,51.10^6$
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	$^{23}\text{V}$	2000,557	$1,61.10^2$	$3,70.10^6$

Através da análise da variância (anexo 30) obteve-se

uma função polinomial (equação 58), que melhor se ajusta aos dados experimentais ao nível de 5% de probabilidade, a partir da qual estimou-se a sensibilidade elementar para os elementos compreendidos no intervalo  ${}_{13}\text{Al} \leq Z \leq {}_{23}\text{V}$  (figura 21).

$$\ln S_i = - 2,738819 + 1,124352.Z_i - 0,000657.Z_i^3 \quad \dots (58)$$

$$(R^2 = 0,9931 \text{ e } F = 288,22^{**})$$

Tabela 38: Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) e sensibilidades elementares ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se uma fonte de  ${}^{238}\text{Pu}$ .

Padrões	Elemento	$I_i$ (cps)	$X_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
S	${}_{16}\text{S}$	2,677	$3,55.10^2$	$4,76.10^3$
$\text{KNO}_3$	${}_{19}\text{K}$	12,458	$1,39.10^2$	$2,24.10^4$
CaO	${}_{20}\text{Ca}$	47,818	$1,13.10^2$	$3,78.10^4$
$\text{TiO}_2$	${}_{22}\text{Ti}$	140,870	7,13.10	$8,36.10^4$
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	${}_{23}\text{V}$	169,870	5,43.10	$1,06.10^5$
$\text{MnO}_2$	${}_{25}\text{Mn}$	547,873	4,71.10	$2,06.10^5$
$\text{CuO}_2$	${}_{29}\text{Cu}$	1803,283	4,91.10	$5,02.10^5$
$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	${}_{30}\text{Zn}$	975,689	2,24.10	$5,51.10^5$

O mesmo procedimento estatístico anterior foi adotado para obtenção da função polinomial para a fonte de  ${}^{238}\text{Pu}$  (anexo 31 - equação 59) para se estimar a sensibilidade elementar no intervalo  ${}_{16}\text{S} \leq Z \leq {}_{30}\text{Zn}$  (figura 22).

$$\ln S_i = - 4,665464 + 1,079098.Z_i - 0,016086.Z_i^2 \quad \dots (59)$$

$$(R^2 = 0,9993 \text{ e } F = 3836,52^{***})$$

Tabela 39: Intensidades líquidas (cps), coeficientes de absorção total de massa ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) e sensibilidades elementares ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) para elementos contidos nos padrões, empregando-se uma fonte de  $^{109}\text{Cd}$ .

Padrões	Elemento	$I_i$ (cps)	$X_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
S	$^{16}\text{S}$	0,417	$3,48.10^2$	$7,26.10^2$
$\text{KNO}_3$	$^{19}\text{K}$	1,931	$1,34.10^2$	$3,31.10^3$
CaO	$^{20}\text{Ca}$	7,467	$1,14.10^2$	$5,43.10^3$
$\text{SiO}_2$	$^{22}\text{Si}$	23,242	6,16.10	$1,20.10^4$
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	$^{23}\text{V}$	29,638	4,60.10	$1,58.10^4$
$\text{MnO}_2$	$^{25}\text{Mn}$	100,485	3,39.10	$2,80.10^4$
$\text{CuO}_2$	$^{29}\text{Cu}$	435,320	2,44.10	$6,57.10^4$
$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	$^{30}\text{Zn}$	201,860	1,33.10	$8,38.10^4$
$\text{SrCl}_2.7\text{H}_2\text{O}$	$^{38}\text{Sr}$	774,675	1,09.10	$1,97.10^5$
$\text{ZrO}_2$	$^{40}\text{Zr}$	1542,793	1,92.10	$2,35.10^5$

No anexo 32, encontra-se a análise da variância para a fonte de  $^{109}\text{Cd}$ , podendo-se estimar a sensibilidade elementar (figura 23) para todos os elementos no intervalo  $^{16}\text{S} \leq Z \leq ^{40}\text{Zr}$ , através da equação 60.

$$\ln S_i = -9,703676 + 1,539783.Z_i - 0,037880.Z_i^2 + 0,000330.Z_i^3 \quad (60)$$

( $R^2 = 0,9998$  e  $F = 8420^{***}$ )

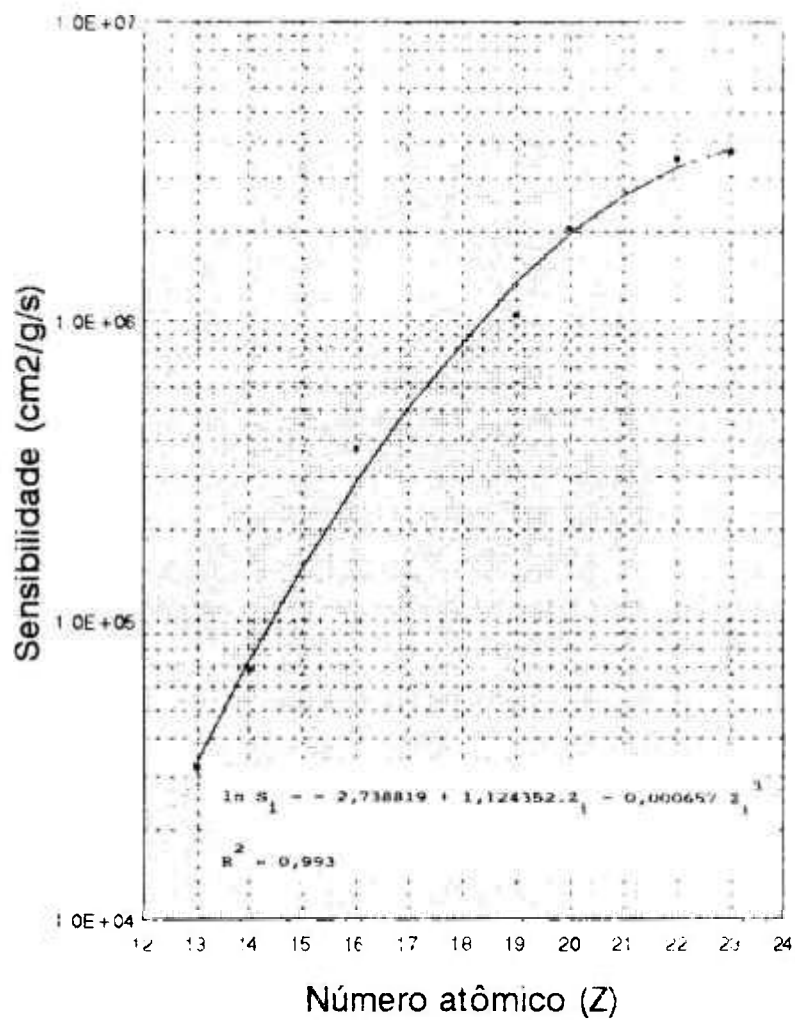


Figura 21 : Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo  $_{13}\text{Al} \leq Z \leq _{23}\text{V}$ , empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

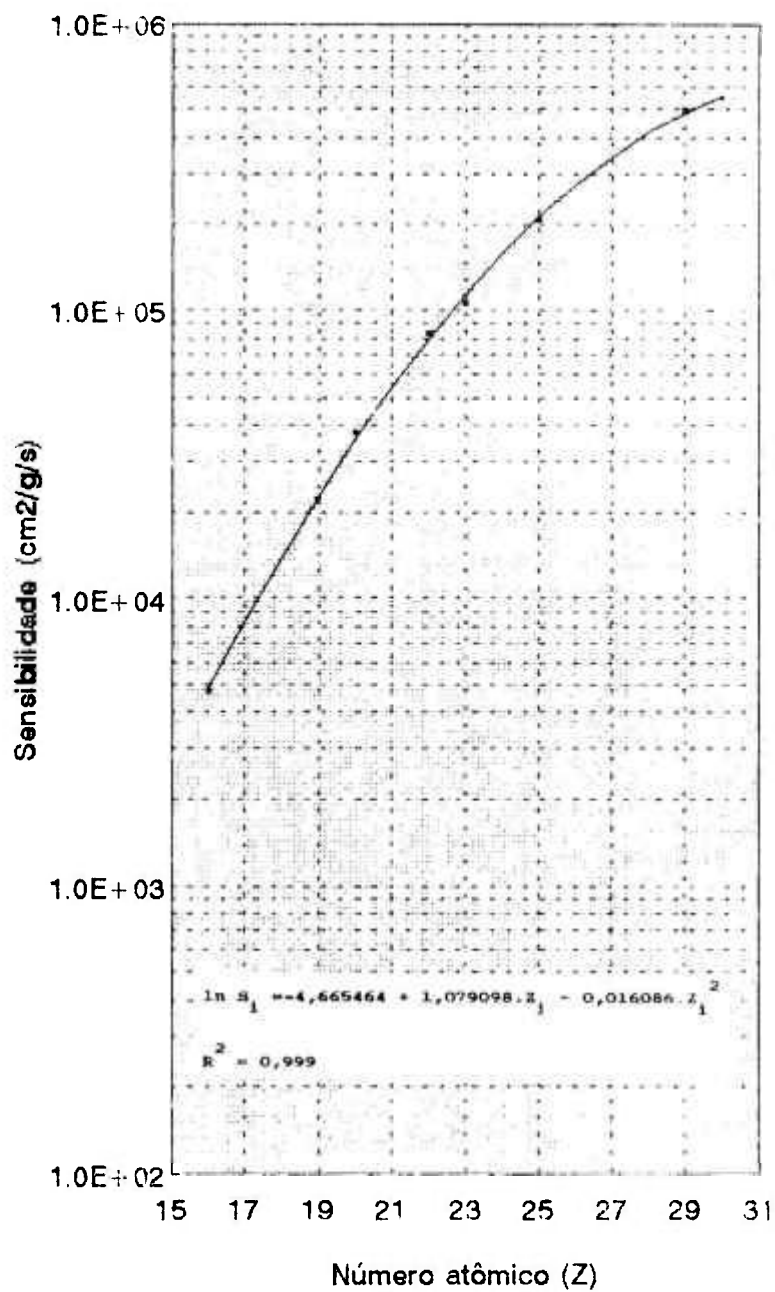


Figura 22 : Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo  ${}_{16}\text{S} \leq Z \leq {}_{30}\text{Zn}$ , empregando-se a fonte de  ${}^{238}\text{Pu}$ .

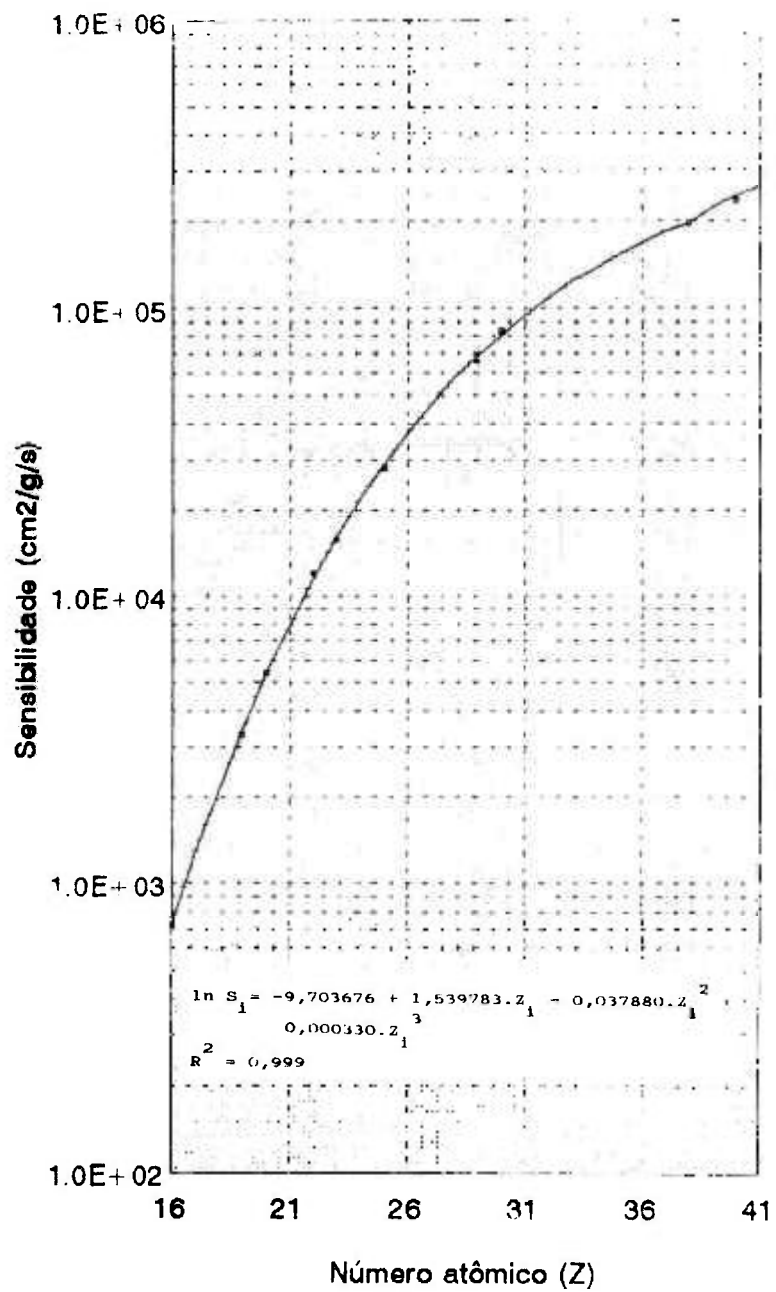


Figura 23 : Sensibilidade para os elementos compreendidos no intervalo  ${}_{16}\text{S} \leq Z \leq {}_{41}\text{Zr}$ , empregando-se a fonte de  ${}^{109}\text{Cd}$ .

### 6.2.3.3. Caracterização das amostras de suplemento mineral

Uma vez estimadas as concentrações das frações-leve para as diferentes amostras de suplemento mineral (tabela 36), bem como as concentrações dos macroconstituintes Si, P, Cl e Ca com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  (tabela 33) e partindo-se das hipóteses: que a referida fração-leve seja constituída basicamente de oxigênio e que a matriz seja composta da fração-leve e macroconstituintes (Si, P, Cl e Ca para a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  e Cl e Ca para as outras duas fontes), pode-se determinar os coeficientes de absorção total de massa para cada elemento (equação 14).

Utilizando-se os valores dos coeficientes de absorção total, sensibilidade elementar para cada fonte empregada (equações 58, 59 ou 60), densidade superficial das amostras além das intensidades líquidas, estimaram-se as concentrações  $W_i$  (equação 19) para os microelementos e elementos detectados que não constam nas amostras-padrão, como o Ti com a fonte de  $^{55}\text{Fe}$  (tabela 40); Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn com a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  (tabela 41) e Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Nb com a de  $^{109}\text{Cd}$  (tabela 42).

A maior discrepância observada na determinação da concentração do Ti (fonte de  $^{55}\text{Fe}$  e de  $^{238}\text{Pu}$  - tabelas 40 e 41) foi para a amostra nº 8, provavelmente devido a imprecisão da determinação da área líquida deste elemento quando se emprega a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ , de menor sensibilidade que a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ , para este elemento.

Na determinação dos micronutrientes (fontes de  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{109}\text{Cd}$  - tabelas 41 e 42), a maior variabilidade foi encontrada para o Co. Isto também pode ser explicado devido ao erro na determinação da área líquida, causada pelo baixo teor deste elemento e pela sobreposição das linhas Fe- $K_\beta$  (7,058 keV) e Co- $K_\alpha$

Tabela 40 : Concentração (%) estimada do Ti nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de excitação de  $^{55}\text{Fe}$  e parâmetros fundamentais.

Amostra (n°)	Ti (%)
1	0,123
3	0,028
4	0,055
6	0,185
7	0,037
8	0,027
9	0,014
10	0,046
11	0,160

Tabela 41: Concentrações (%) estimadas de Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de excitação de  $^{238}\text{Pu}$  e parâmetros fundamentais.

Amostra (n°)	Concentrações (%)					
	Ti	Mn	Fe	Co*	Cu	Zn
1	0,113	0,200	0,642	215	0,118	0,222
3	0,022	0,153	0,327	377	0,113	0,416
4	0,036	0,260	0,730	60	0,044	0,169
6	0,131	0,084	1,527	96	0,006	0,028
7	0,024	0,147	0,620	62	0,032	0,165
8	0,009	0,154	0,569	50	0,166	0,237
9	0,008	0,162	0,423	64	0,050	0,235
10	0,060	0,024	0,290	46	0,011	0,014
11	0,169	0,101	1,425	268	0,043	0,064

\* em ppm

(6,924 keV) dificultando o ajuste do espectro.

Com a fonte de  $^{109}\text{Cd}$  foram determinadas as concentrações de Br, Rb, Zr e Nb nas amostras (tabela 42), não detectados através da técnica por dispersão de comprimento de onda, com exceção da amostra nº 6 (tabela 10). Estes elementos ocorreram na faixa de 20 a 200 ppm, e uma das causas da estimativa da suas concentrações por ED-XRF foi a não diluição das amostras.

Tabela 42: Concentrações (%) estimadas de Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Nb nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se a fonte de excitação de  $^{109}\text{Cd}$ .

Am. (nº)	Concentrações (%)									
	Mn	Fe	Co*	Cu	Zn	Br*	Rb*	Sr	Zr*	Nb*
1	0,196	0,677	138	0,120	0,213	26	31	0,113	88	7
3	0,178	0,357	400	0,122	0,433	-	5	0,085	20	8
4	0,298	0,816	60	0,057	0,170	-	28	0,179	80	13
6	0,078	1,719	127	0,011	0,030	-	-	0,084	226	246
7	0,130	0,669	42	0,038	0,162	17	10	0,156	37	4
8	0,170	0,609	59	0,185	0,238	16	8	0,184	48	5
9	0,172	0,436	44	0,057	0,222	23	9	0,175	36	7
10	0,021	0,303	80	0,015	0,016	103	9	0,053	51	11
11	0,093	1,301	339	0,048	0,067	14	24	0,063	119	52

\* em ppm

- não detectado

#### 6.2.7. Considerações finais

A caracterização das amostras de suplemento (tabela 43), empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais, foi determinada através da média aritmética das concentrações dos elementos quando excitados pelas diferentes fontes.

Tabela 43: Concentrações médias dos elementos Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn nas amostras de suplemento mineral, empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais.

Amostra	Concentrações (%)					
	Ti	Mn	Fe	Co*	Cu	Zn
1	0,118	0,198	0,656	177	0,119	0,218
3	0,025	0,166	0,342	389	0,118	0,425
4	0,046	0,279	0,773	60	0,051	0,170
6	0,158	0,081	1,623	112	0,009	0,029
7	0,031	0,139	0,645	52	0,035	0,164
8	0,018	0,162	0,589	55	0,175	0,238
9	0,011	0,167	0,430	54	0,054	0,229
10	0,053	0,023	0,297	63	0,013	0,015
11	0,165	0,097	1,363	304	0,046	0,066

Na dosagem do Mn, apenas a amostra n° 9 apresentou uma concentração 6,4% acima do limite superior do intervalo de confiança estabelecido pelo modelo linear multivariado na técnica WD-XRF (tabela 32). No caso do Fe há duas amostras que ultrapassaram este limite superior (tabela 29): amostras n° 7 e 9, apresentando um erro de + 2,2 e + 14,1 %, respectivamente.

Para o elemento Cu, apenas a amostra n° 4 apresentou um erro de - 28,2% em relação ao limite inferior (tabela 26), enquanto que para o Zn (tabela 23) este erro foi de - 4,7% e -3,4% para as amostra de suplemento n° 3 e 4, respectivamente.

Assim, embora se tenha estabelecido duas metodologias para a estimativa das concentrações dos microelementos, (1) modelo estatístico baseado nas intensidades líquidas (técnica por dispersão de comprimento de onda) e (2) modelo multivariado baseado nas concentrações dos macroelementos e da fração-leve em

conjunto com os parâmetros fundamentais (técnica por dispersão de energia), os resultados obtidos foram similares.

Em termos de nutrição animal, o Al e o Si não deveriam fazer parte da formulação dos suplementos minerais. Portanto, esperava-se encontrar baixos teores destes elementos. Entretanto, os valores determinados (tabela 33), 2% a 6% para o Al e 0,5% a 6% para o Si concordam com a informação de SOUZA (1985), sobre a prática existente entre os produtores de suplemento mineral de se completar a formulação adicionando-se 5 a 15% de caulim ( $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ ).

Apesar desse produto ser inerte sob o ponto de vista nutricional, têm alta concentração de Al e Si. Desse modo, a adição de 5 a 15% de caulim refletirá em uma elevação de, aproximadamente, 1,1% a 3,3% tanto para o Al e Si no suplemento. Admitindo-se a inclusão de 15% de caulim, as amostras nº 1, 4 e 11 apresentaram teores de Al acima do limite superior determinado (3,3%), enquanto que as amostras nº 1 e 11 valores acima para o Si, indicando a presença de alguma outra fonte para estes elementos ou adição acima de 15% de caulim. ALLEN (1984, apud BOIN, 1985) relatou que dietas contendo níveis acima de 0,15% de Al diminuem a absorção de P e F, alterando o metabolismo do P e a retenção de Ca e Mg no soro sanguíneo.

Por outro lado, elementos de interesse como o F, Na e Mg não são possíveis de serem estimados pela técnica de fluorescência de raios X, principalmente na ED-XRF, apesar de poderem ocorrer em alta concentração nos suplementos. Isto é devido aos baixos valores de seus coeficientes para efeito fotoelétrico e dos rendimentos fluorescentes, acompanhado da baixa eficiência de detecção dos seus raios X característicos. Assim, embora o elemento F não possa ser observado nos espectros de pulsos de raios

X, a detecção do Br (mesmo grupo químico do F) na maioria das amostras, fornece indícios de sua presença.

O fosfato bicálcico ( $\text{CaHPO}_4$ ), empregado como fontes de P e Ca nas formulações de suplementos, já é parcialmente produzido no país a partir de fontes naturais, como apatita -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  - e fluorapatita -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Analisando-se os dados obtidos (tabela 42), observa-se que o teor do Br determinado na amostra n° 10 chega a ser 5 vezes maior que a média das outras amostras, indicando, provavelmente, que a fonte de Ca e P empregada, para esta amostra, seja a fluorapatita.

Com referência aos microelementos Se e Mo, pode-se afirmar que as suas concentrações estão abaixo de 14 e 4 ppm, respectivamente, visto que as suas sensibilidades analíticas são similares ao do Br e Nb, detectados até estes níveis com a fonte de  $^{109}\text{Cd}$ .

Outro microelemento de interesse, o I, apesar dos dados dos fabricantes indicarem a sua presença na faixa de 10 a 400 ppm, não foi possível a sua excitação ( $K_\alpha = 33,164 \text{ keV}$ ) com a fonte de  $^{109}\text{Cd}$ , emissora de raios X de 22,103 keV, devendo ser empregada, para isto, uma fonte mais energética, como a de  $^{241}\text{Am}$ , emissora de raios gama de 59,5 keV (SIMABUCO, 1984, 1993; NASCIMENTO F° et al., 1991)

Embora as concentrações determinadas para os elementos Ti, Rb, Sr, Zr e Nb (tabela 42) sejam menores que 0,2%, estes podem interferir na disponibilidade e assimilação dos nutrientes essenciais, acarretando sintomas de intoxicação nos rebanhos ao longo do tempo. O mesmo pode ser afirmado com referência aos altos teores de Al e Si encontrados na maioria das amostras. Sugere-se, assim, a condução de ensaios neste sentido e aprimoramento no controle de qualidade nas agroindústrias.

## 7. CONCLUSÕES

(1) Na determinação dos microelementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn em suplementos mineral para animais por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) não houve ocorrência de efeito interelementar quando se analisou as amostras na proporção 1:2 com ácido bórico.

(2) As concentrações destes elementos obtidas por WD-XRF, com auxílio de curvas de calibração por adição de alíquota e através de modelo estatístico multivariado concordam com os valores obtidos pela análise química.

(3) A adaptação no método da adição de alíquota permite determinar a concentração dos microelementos Zn, Cu, Co, Fe e Mn em qualquer amostra de suplemento mineral para animais sem a necessidade da confecção de novos padrões.

(4) Na técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), utilizando-se amostras sem diluição com ácido bórico, foi observado o efeito interelementar.

(5) O modelo estatístico multivariado para a análise de Zn, Cu, Co, Fe e Mn, apesar de considerar o efeito interelementar na ED-XRF, apresentou resultados menos exatos que os obtidos pelos parâmetros fundamentais.

(6) O modelo estatístico multivariado na ED-XRF permite estimar as concentrações dos macroelementos e da fração-leve das amostras.

(7) A partir das concentrações estimadas para os macroelementos e fração-leve foi possível determinar a concentração de alguns elementos, como o Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb, empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais, sem a necessidade da confecção de padrões para estes elementos.

(8) O controle de qualidade nas agroindústrias é satisfa-

tório para a determinação da concentração do Zn, Ca e P nos suplementos minerais, seguido pelo Cu e falho na determinação do Fe e Mn.

(9) Pela técnicas de WD-XRF e ED-XRF não foi possível avaliar a concentração de Na, Mg, Se e I nos suplementos, mas foi possível estimar outros elementos não informados pela agroindústria (Al, Si, S, Cl, K, Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb).

(10) Alguns destes elementos não essenciais podem indicar as prováveis fontes de matérias primas utilizadas na confecção do suplemento mineral.

## 8. LITERATURA CITADA.

- ABOH, I. J. K. & BAMFORD, S. A. - Model for the multi-element analysis of Prestea gold ore energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrometry, London, 21: 119-125, 1992.
- AGUDO, E. G.; DUARTE, U. & SEIGNEMARTIN, C. L. - Determinação de tântalo, nióbio, titânio e estanho em minerais pegmatíticos por meio de técnicas nucleares de análise. IEA. São Paulo, 12 p., 1973 (publicação 314).
- AGUDO, E. G. & SANTOS, M. E. - Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica: uma promissora técnica de análise. IEA. São Paulo, 8 p., 1974 (publicação 330).
- ARAÚJO, F.; HE, F.; VAN ESPEN, P, & VAN GRIEKEN, R. - Absorptin corrections via backscattered radiation in polychromatic excitation energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Advances in X-Ray Analysis, New York, 33: 515-520, 1990.
- BARNHISEL, R. I.; PHILLIPPE, W. R. & BLEVINS, R. L. - A simple X-ray fluorescence technique for the determination of iron and manganese in soil and concretion. Soil Science Society American Proceedings, Madison, 33: 811 - 813, 1969.
- BERTIN, E. P. - Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. ed. Plenum Press, New York-London, 1079 p., 1975.
- BILBREY, D.B.; BOGART, G. R., LEYDEN, D. E. & HARDING, A. R. - Comparison of fundamental parameters programs for quantitative X-ray fluorescence spectrometry. X-Ray Spectrometry, London, 17: 63 - 73, 1988.
- BOIN, C. - Exigências de minerais pelas categorias do rebanho

- bovino e funções desses nutrientes. Anais do 3º Simpósio sobre Nutrição de Bovinos. Tema: Minerais para ruminantes, Piracicaba, p. 15 - 46, 1985.
- BONDI, A. A. - The nutritional importance of minerals. In: \_\_\_\_ . Animal Nutrition. New York, John Wiley & Sons, 1987. p. 172-190.
- CONDE, C. A. N.; REQUICHE FERREIRA, L. F. & CAMPOS, A. J. de - The gas proportional scintillation counter as a room-temperature detector for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. Advances in X-Ray Analysis, New York, 25(39): 39 - 44, 1982.
- COUTINHO, R. - Água e elementos minerais. In: \_\_\_\_ . Noções de Fisiologia e Nutrição. 2ª ed. Rio de Janeiro, Cultura Médica Ltda., 1981, p. 227 - 265.
- CRISS, J. W. & BIRKS, L. S. - Calculation methods for fluorescence X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters. Analytical Chemistry, Washington, 40(7): 1080 - 1086, 1968.
- DIAZ-GUERRA, J. P. & ROCA, M. - Determinación de bajas concentraciones de uranio en granitos mediante fluorescencia de rayos X. Junta de Energía Nuclear, Madrid, 23 p., 1981 (J.E.N. - 498).
- DIEHLMANN, D. - O analisador por fluorescência de raios X, modelo VRA 30 inteiramente automático, produzido pela Fa. Kombinat VEB Carl Zeiss JENA, em combinação com o computador NEXUS 1600 e destinado para análise de amostras metálicas e siliciosas. s.l., Kombinat VEB Carl Zeiss JENA - Direção de Promoção e Vendas e Aplicação, s.d., 22 p.
- DIXION, J. B. & WEAR, J. I. - X-ray spectrographic analysis of

- zinc, manganese, iron and copper in plant tissue. Soil Science Society Proceedings, New York, 28: 744 - 746, 1964.
- FADDEEV, S. L.; FEDOROV, V. V. & SHCHUKIN, G. E. - Low-energy radionuclide photon sources for X-ray fluorescence analysis. Applied Radiation & Isotopes, New York, 41(10/11): 1153 - 1158, 1990.
- FENG, L.; PELLA, P. A. & CROSS, B. J. - A versatile fundamental alpha program for use with either tube or secondary target excitation. Advances in X-Ray Analysis, New York, 33: 509 - 514, 1990.
- GARCIA-GONZÁLES, M. T.; HARO-RUIZ, M. D. & HERNÁNDEZ-LAGUNA, A. - Matrix effect corrections for the quantitative X-ray fluorescence determination of iron using scattered radiation. Analyst, London, 117: 1169 - 1172, 1992.
- GREAVES, E. D.; BOHUS, L.S. & MARCÓ, L. - A Compton peak method for incident angle determination in XRF annular excitation. X-Ray Spectrometry, London, 21: 127 - 131, 1992.
- HE, F. & VAN ESPEN, P. - An integrated system for quantitative EDXRF analysis based on fundamental parameters. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Amsterdam, A299: 580 - 583, 1990.
- HE, F. & VAN ESPEN, P. - General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters. American Chemical Society, Washington, 63(20): 2237 - 2252, 1991.
- JANSSENS, K. & VAN ESPEN, P. - Evaluation of energy-dispersive X-ray spectra with the aid of expert systems. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 191: 169 - 180, 1986.

- JÜNGEL, V.; KRIPPENDORF, C., NAUMANN, B., KLOSE, D. & KNOLL, B.  
- VRA 30: Nuevo espectrometro secuencial por fluorescencia de rayos X de VEB Carl Zeiss JENA. Revista de Jena, Jena, 3: 110 - 111, 1983.
- KIHARA, Y. & MARCIANO Jr., E. - Utilização da espectrometria de raios X na análise de farinhas pelo método da fusão. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 76 p., 1983.
- KOCMAN, V.; FOLEY, L. & WOODGER, S. C. - The use of rapid quantitative X-ray fluorescence analysis in paper manufacturing and construction materials industry. In : 33<sup>rd</sup> Annual Conference on the Application of X-Ray Fluorescence Analysis. Denver, p. 195 - 201, 1984.
- KRIPPENDORF, C.; EHRHARDT, H. & SANNER, G. - Análises de soluciones con elementos para vacío con el espectrómetro de rayos X, tipo VRA. Revista de Jena, Jena, 4: 188 - 189, 1984.
- LAZAR, V. A. & BEESON, K. C. - The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. Journal of Association of Official Agricultural Chemistry, Washington, 41 (2): 416 - 419, 1958.
- LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M. & PERLMAN, I. - Table of Isotopes. 6<sup>a</sup> ed., New York, John Willey & Sons, 1967, 594p.
- LUCAS-TOOTH, J. & PYNE, C. - The accurate determination of major constituents by X-ray fluorescent analysis in presence of large interelement effects. Advances in X-Ray Analysis, New York, p. 523 - 541, 1964.
- LYON, W. S. - X-raying : the fluorescence technique. Radiochemical and Radionalytical Letters, Lausanne, 16(1):

1 - 4, 1973.

MAYNARD, L. A. & LOOSLI, J. K. - Os elementos inorgânicos e seu metabolismo. Tradução de GREEN, C. In: \_\_\_\_\_ . Nutrição Animal. 2ª ed., Rio de Janeiro, Freitas Bastos S.A., 1974, p. 133 - 200.

MCDOWELL, L. R.; CONRAD, J. H., ELLIS, G. L. & LOOSLI, J. K. - Minerales para ruminantes en Pastoreo en Regiones Tropicales. Gainesville, Centro de Agricultura Tropical - Universidad de Florida y la Agencia de los Estados Unidos para el Desarrollo Internacional, 1984, 90 p. (RT - Depto. de Ciencia Animal).

MIERSCH, H.; PARTZCHT, H., KANDLER, R. & FRAB, U. - Análises de vidrios con el espectrómetro secuencial por fluorescencia de rayos X, mod. VRA 30. Revista de Jena, Jena, 4: 188-189, 1984.

NASCIMENTO, Fº, V. F.; MENDES Fº, M.; CARNEIRO, A. E. V & SILVA, L. R. N. - Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agrônômica. Anais do I Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, Recife, Universidade Federal de Pernambuco, p.67 -78, 1991.

NASCIMENTO Fº, V. F. & SIMABUCO, S. M. - 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, Piracicaba, 7: 3 - 20, 1985/86.

NELSON, I. V. & URDY, C. E. - Matrix effects of iron and nickel in aqueous solutions and powdered samples in X-ray fluorescence spectrometry. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 62: 449 - 455, 1972.

ORTEC - Determination of minimum detectable concentration in

- whole animal blood using tube excited X-ray fluorescence analysis. Ortec Incorporated and EG & G Company, Oak Ridge, 7 p., s.d.
- 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).
- PRICE, B. J. & MAJOR, H. W. - X-ray fluorescence proves useful for quality control. Analysers of elemental concentrations are now less expensive, easier to use, and rugged enough for routine quality testing. Food Technology, Champaign, p. 66 - 69, 1990.
- ROCA, M. & BAYON, A. - Corrección de la interferencia del estroncio en la determinación del uranio en materiales geológicos mediante fluorescencia de rayos X. Junta de Energía Nuclear, Madrid, 16 p., 1981a (J.E.N.- 481).
- ROCA, M. & BAYON, A. - Determinación de cobre en materiales geológicos mediante fluorescencia de rayos X. Junta de Energía Nuclear, Madrid, 19 p., 1981b (J.E.N.- 491).
- ROCA, M. & BAYON, A. - Determinación de bajas concentraciones de torio en materiales geológicos mediante fluorescencia de rayos X. Junta de Energía Nuclear, Madrid, 13 p., 1981c (J.E.N.- 499).
- ROCA, M. & DIAZ-GUERRA, J. P. - Determinación de impurezas en magnesio y aluminio mediante fluorescencia de rayos X. Junta de Energía Nuclear, Madrid, 18 p., 1979 (J.E.N.- 435).
- ROSTRAGNO, H. S. et al.. - Composição de alimentos e exigências nutricionais de aves e suínos. In:\_\_\_: Tabelas Brasileiras. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1\*

ed., 14 - 15 p., 1985.

- SALVADOR, V. L. R.; SATO, I. M. & IMAKUMA, K. - Determinação de traços de Fe, Ni, Cr, Mn e Cu em  $UO_2$  cerâmico por fluorescência de raios X. Anais da Associação Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 32(1-2): 63 - 68, 1981.
- SANNER, G. & EHRHARDT, H. - Análisis de mezclas de óxidos de Nb-Ta con el espectrómetro secuencial por fluorescencia de rayos X, tipo VRA 20. Revista de Jena, Jena, 3: 110 - 111, 1983.
- SATO, I. M. - Determinação de urânio e tório por fluorescência de raios X em minérios e derivados. São Paulo, IEA/USP, 1976, 60 p. (IEA-DT-120, Mestrado).
- SCAFF, L. A. M. - Absorção da radiação X ou gama pela matéria. In: \_\_\_\_\_. Bases Físicas da Radiologia - Diagnóstico e Terapia. São Paulo, Sarvier S.A., 1979, p. 45 - 66.
- SHENBERG, C.; BEN HAIN, A. & AMIEL, S. - Accurate determination of copper in mixtures and ores by radioisotope excited X-ray fluorescence spectrometric analysis using peak ratios. Analytical Chemistry, Washington, 45(11): 1804 - 1808, 1973.
- SHUKUZAWA, J. K. & KIHARA, Y. - Aplicação de padrões secundários na análise de cimento Portland por espectrometria de raios X. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 47 p., 1985.
- SILVA, J. F. C. da & LEÃO, M. I. In: \_\_\_\_\_. Fundamentos da Nutrição dos Ruminantes. Piracicaba, Livroceres, 1979, p. 178 - 87.
- SIMABUCO, S. M. - Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios-X com fontes radioativas ( $^{252}Cf$  e  $^{241}Am$ ) na análise quali-quantitativa instrumental e simultânea de alguns

- elementos em amostras de suplemento mineral para animais. Piracicaba, ESALQ-CENA/USP, 1984, 153 p. (Mestrado).
- SIMABUCO, S. M. - Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. IPEN/CNEN-USP, 1993, 141 p. (Doutorado).
- SIMABUCO, S. M. & NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F. - Quantitative analysis by dispersive X-ray by transmission method applied to geological samples. Scientia Agricola, ESALQ/USP, Piracicaba, 51(1), 26 p., 1994a (em publicação).
- SIMABUCO, S. M. & NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F. - Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. Scientia Agricola, ESALQ/USP, Piracicaba, 51(1), 30 p., 1994b (em publicação).
- SIMMONS, E. L. - The internal standard addition method in X-ray fluorescence analysis of biological materials. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 62: 446 - 448, 1972.
- SOUZA, J. C. - Aspecto legal de misturas minerais. Anais do 3<sup>o</sup> Simpósio sobre Nutrição de Bovinos. Tema: Minerais para ruminantes, Piracicaba, p. 131 - 145, 1985.
- TERTIAN, R. - Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. Spectrochimica Acta, Oxford, 23B: 305 - 321, 1968.
- THOMANN, H. J. & ROTHE, W. - Análises químico de materiales de hierro fundido con el espectrometro sequencial por fluorescência de rayos X, tipo VRA 30. Revista de Jena, Jena, 4: 197 - 199, 1985.
- TRAILL, R. J. & LACHANCE, G. R. - A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. Part 2: Application

- to multicomponent alloy system. Canadian Spectroscopy, Montreal, 11(3): 67 - 671, 1966.
- VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. & TÖRÖK, S. - Energy-dispersive X-ray spectrometry: present state and trends. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, Berlin, 324: 825 - 831, 1986.
- VAN GRIEKEN, R. E. & MARKOWICZ, A. - Handbook of X-ray spectrometry. Methods and Techniques. 703 p., 1992.
- WEBB, P. C.; POTTS, P. J. & WATSON, J. S. - Determination of rubidium and strontium in silicate rocks by energy dispersive and wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis: a comparative evaluation of precision. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Cambridge, 8: 293 - 298, 1993.
- WHEELER, B. D.; BARTELL, D. M & COOPER, J. A. - Chemical analysis of Portland cement by energy dispersive X-ray fluorescence. Ortec Incorporated and EG & G Company, Oak Ridge, n° 432, 11 p., s.d. (TN 37830).
- YAKUBOVICH, A. L. - X-ray radiometric analysis of element composition of materials. Journal of Radionalytical Chemistry, Lausanne, 5: 79 - 89, 1970.
- WILLIAMS, K. L. - Introduction. In:\_\_\_ . An Introduction to X-Ray Spectrometry. X-Ray Fluorescence and Electron Microprobe Analysis. London, Allen & Unwin, 1987, cap. 1, p. 1 - 8.
- ZIEGLER, C. A.; SIMKIN, T. & BRINKERHOFF, J. M. - Portable X-ray spectrometer: Applications to field geology in Galápagos Islands. Isotopes and Radiation Technology, s.l., 2(4): 434 - 443, 1972.
- ZIMMERMAN, J. B. & REYNOLDS, V. - The determination of low

concentrations of uranium in ores and solid mill products by X-ray fluorescence spectrometry. Canada Centre for Mineral & Energy Technology, s.l., 10 p., 1975 (Scientific Bulletin CM 75-4).

## 9. APÊNDICE

Anexo 1: Massa de Zn adicionada aos suplementos n° 1 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação.

Zn (mg/3g) adicionado	padrão tipo 1 (supl. n° 1)	padrão tipo 2 (supl. n° 8)
0	2417 ± 12,36 (0,51%)	2257 ± 19,91 (0,84%)
0,3	2804 ± 13,93 (0,50%)	2636 ± 15,54 (0,60%)
0,6	3109 ± 17,98 (0,58%)	2939 ± 17,55 (0,60%)
0,9	3321 ± 16,02 (0,48%)	3228 ± 28,85 (0,89%)
1,2	3630 ± 17,88 (0,49%)	3535 ± 15,60 (0,44%)
1,5	4039 ± 17,50 (0,43%)	3867 ± 20,52 (0,53%)
3,0	5576 ± 18,95 (0,34%)	5366 ± 20,53 (0,38%)
4,5	6800 ± 29,96 (0,44%)	6814 ± 18,35 (0,27%)
6,0	8302 ± 24,12 (0,29%)	8148 ± 11,56 (0,14%)
7,5	-----	9466 ± 22,27 (0,24%)
9,0	11115 ± 23,45 (0,21%)	11276 ± 25,63 (0,23%)
10,5	12226 ± 30,80 (0,25%)	12555 ± 24,78 (0,20%)
branco	654 ± 5,80 (0,89%)	

Anexo 2: Massa de Cu adicionada aos suplementos n° 4 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação.

Cu (mg/3g) adicionado	padrão tipo 1 (supl. n° 4)	padrão tipo 2 (supl. n° 8)
0	5569 ± 20,11 (0,36%)	6841 ± 16,84 (0,25%)
0,1	6207 ± 26,38 (0,46%)	7589 ± 42,84 (0,56%)
0,2	6534 ± 23,12 (0,38%)	7874 ± 19,07 (0,24%)
0,3	6725 ± 19,84 (0,31%)	8032 ± 40,54 (0,50%)
0,4	6946 ± 24,28 (0,38%)	8281 ± 24,13 (0,29%)
0,5	7474 ± 20,04 (0,29%)	8548 ± 17,88 (0,21%)
1,0	8441 ± 27,97 (0,33%)	9670 ± 31,76 (0,33%)
2,0	10843 ± 30,48 (0,28%)	11618 ± 31,87 (0,27%)
3,0	13146 ± 18,71 (0,14%)	14126 ± 24,35 (0,17%)
4,0	14772 ± 22,17 (0,15%)	15795 ± 42,80 (0,27%)
5,0	16675 ± 22,49 (0,13%)	17704 ± 34,23 (0,19%)
branco	8326 ± 25,22 (0,30%)	

Anexo 3: Massa de Co adicionada aos suplementos n° 11 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação.

Co (mg/3g) adicionado	padrão tipo 1 (supl. n° 11)	padrão tipo 2 (supl. n° 8)
0	980 ± 6,01 (0,61%)	518 ± 4,80 (0,93%)
0,01	996 ± 4,98 (0,50%)	559 ± 3,20 (0,57%)
0,03	1057 ± 10,29 (0,97%)	606 ± 6,89 (1,14%)
0,05	-----	652 ± 7,29 (1,12%)
0,10	1175 ± 5,63 (0,48%)	726 ± 5,95 (0,82%)
0,30	1484 ± 5,85 (0,39%)	1101 ± 6,35 (0,58%)
0,50	1975 ± 12,59 (0,64%)	1453 ± 7,63 (0,53%)
1,00	2950 ± 13,77 (0,47%)	2500 ± 9,30 (0,37%)
1,50	3845 ± 13,81 (0,36%)	3187 ± 15,08 (0,47%)
2,00	4268 ± 10,91 (0,26%)	4143 ± 19,07 (0,46%)
2,50	5693 ± 20,60 (0,36%)	5100 ± 11,19 (0,22%)
3,00	6371 ± 12,09 (0,20%)	5847 ± 18,79 (0,32%)
4,00	8663 ± 14,85 (0,17%)	7812 ± 16,25 (0,24%)
5,00	9991 ± 21,05 (0,21%)	9697 ± 19,12 (0,20%)
branco	881 ± 7,72 (0,88%)	

Anexo 4: Massa de Fe adicionada aos suplementos n° 7 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação.

Fe (mg/3g) adicionado	padrão tipo 1 (supl. n° 7)	padrão tipo 2 (supl. n° 8)
0	7530 ± 39,79 (0,53%)	7084 ± 21,96 (0,31%)
0,2	7981 ± 24,83 (0,31%)	7675 ± 25,77 (0,34%)
0,6	8854 ± 17,99 (0,20%)	8266 ± 25,83 (0,31%)
1,0	9369 ± 23,29 (0,25%)	8882 ± 40,26 (0,45%)
2,0	11218 ± 30,87 (0,28%)	10658 ± 43,89 (0,41%)
4,0	14066 ± 55,87 (0,40%)	13194 ± 46,17 (0,35%)
6,0	16703 ± 36,82 (0,22%)	16077 ± 41,94 (0,26%)
8,0	19420 ± 33,68 (0,17%)	18386 ± 59,08 (0,32%)
10,0	22004 ± 43,11 (0,20%)	20705 ± 51,27 (0,25%)
branco	982 ± 8,41 (0,86%)	

Anexo 5: Massa de Mn adicionada aos suplementos nº 6 (padrão tipo 1) e 8 (padrão tipo 2) e respectivas intensidades médias, desvios padrões e coeficientes de variação.

Mn (mg/3g) adicionado	padrão tipo 1 (supl. nº 6)	padrão tipo 2 (supl. nº 8)
0	956 ± 6,80 (0,71%)	1586 ± 7,29 (0,46%)
0,1	1101 ± 4,20 (0,38%)	1741 ± 11,37 (0,65%)
0,3	1332 ± 15,48 (1,16%)	2019 ± 10,05 (0,50%)
0,5	1524 ± 13,72 (0,90%)	2223 ± 18,01 (0,81%)
1,0	2247 ± 16,72 (0,74%)	2901 ± 17,82 (0,61%)
2,0	3378 ± 15,43 (0,46%)	4041 ± 18,44 (0,46%)
3,0	4300 ± 14,55 (0,34%)	5123 ± 47,10 (0,92%)
4,0	5201 ± 6,97 (0,13%)	6519 ± 31,37 (0,48%)
5,0	6248 ± 24,44 (0,39%)	7075 ± 25,37 (0,36%)
branco	721 ± 10,09 (1,40%)	

Anexo 6: Massas de Zn nos 2 tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média.

alíquota (mg Zn/3g)	Razão de contagem		média
	padrão tipo 1	padrão tipo 2	
0,3	0,5917431	0,5795107	0,5856269
0,6	1,0581040	1,0428135	1,0504588
0,9	1,3822630	1,4847095	1,4334863
1,2	1,8547401	1,9541284	1,9044343
1,5	2,5611621	2,5000000	2,5305811
3,0	4,8302752	4,7538226	4,7920489
4,5	6,7018349	6,9678890	6,8348620
6,0	8,9984710	9,0076453	9,0030582
7,5	--	11,0229350	--
9,0	13,2996940	13,7905200	13,5451070
10,5	--	15,7461770	--

Anexo 7: Massas de Cu nos 2 tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem média.

alíquota (mg Cu/3g)	Razão de contagem		média
	padrão tipo 1	padrão tipo 2	
0,1	0,0766634	0,0899795	0,0883325
0,2	0,1158615	0,1242632	0,1200623
0,3	0,1389358	0,1432695	0,1361026
0,4	0,1654215	0,1732226	0,1693220
0,5	0,2288104	0,2053410	0,2170759
1,0	0,3449435	0,3403103	0,3426269
2,0	0,6334374	0,5746421	0,6040397
3,0	0,9100408	0,8763382	0,8931895
4,0	1,1054168	1,0771081	1,1091262
5,0	1,3338715	1,3067485	1,3203100

Anexo 8 : Massas de Co nos 2 tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem.

alíquota (mg Co/3g)	Razão de contagem		média
	padrão tipo 1	padrão tipo 2	
0,01	0,0181818	0,0465380	0,0323599
0,03	0,0875000	0,0998864	0,0936932
0,05	--	0,1520998	--
0,10	0,2215909	0,2360953	0,2288431
0,30	0,5727272	0,6617480	0,6172376
0,50	1,1306818	1,0045403	1,0676111
1,00	2,2386364	2,2497162	2,2441763
1,50	3,2556818	3,0295119	3,1425969
2,00	3,7363636	4,1146425	3,9255031
2,50	5,3556818	5,2009081	5,2782950
3,00	6,1261364	6,0488082	6,0874723
4,00	8,7306818	8,2792282	8,5049550
5,00	10,2397730	10,4188420	10,3293080

Anexo 9: Massas de Fe nos 2 tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem.

alíquota (mg Fe/3g)	Razão de contagem		média
	padrão tipo 1	padrão tipo 2	
0,2	0,4592668	0,5885947	0,5239307
0,6	1,3482688	1,1904277	1,2693483
1,0	1,8727088	1,8177189	1,8452139
2,0	3,7556008	3,6262729	3,6909369
4,0	6,6558045	6,2087576	6,4322811
6,0	9,3411405	9,1446029	9,2428717
8,0	12,1079430	11,4959270	11,8019350
10,0	14,7393080	13,8574340	14,2983710

Anexo 10 : Massas de Mn nos 2 tipos de amostras-padrão com a respectiva razão de contagem.

alíquota (mg Mn/3g)	Razão de contagem		média
	padrão tipo 1	padrão tipo 2	
0,1	0,2011095	0,2149792	0,2080443
0,3	0,5214979	0,6005547	0,5610263
0,5	0,7877947	0,8834950	0,8356448
1,0	1,7905687	1,8238558	1,8072123
2,0	3,3592233	3,4049931	3,3821082
3,0	4,6380028	4,9056866	4,7718447
4,0	5,8876560	6,8418863	6,3647712
5,0	7,3398058	7,6130375	7,4764217

Anexo 11 : Intensidade média bruta e da radiação de fundo para as linhas  $K_{\alpha}$  do Zn, Cu, Co, Fe e Mn para as diferentes amostras de suplemento mineral e para a amostra-branco.

Amostra	Intensidade bruta (cps)				
	Zn	Cu	Co	Fe	Mn
branco	654	8360	877	907	650
1	2411	6731	785	7956	2038
3	4772	6381	783	4605	1693
4	2149	5829	624	9504	2473
6	526	4357	605	18725	933
7	1649	4745	514	6971	1300
8	2238	7281	525	6565	1547
9	2108	5251	531	4488	1406
10	412	4715	486	3779	507
11	959	5469	968	15809	1205
Radiação de fundo (cps)					
1	224	725	459	389	410
3	242	790	457	398	400
4	254	830	531	455	471
6	206	671	493	421	420
7	216	706	450	392	398
8	229	751	471	408	418
9	230	754	470	407	413
10	203	650	423	365	370
11	224	733	519	441	448

Anexo 12: Intensidade líquida (cont/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

Padrão	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Esp
P1	1741±183	1487±244	---	28229±342	290081±649	951931±63	495122±1476	71±25
P2	---	1052±852	85643±1581	13777±271	21366±247	126325±561	---	165±12
P3	1423±173	2855±267	54999± 990	15127±327	37761±301	31725±325	505263±1602	129564
P4	686±169	3458±268	35714± 867	9560±343	40595±346	6688±339	1094292±2539	99411
P5	206±167	2963±267	55517±1017	7033±282	41670±312	36553±362	634666±1884	121673
P6	3135±191	2177±257	4171± 485	9381±312	14331±283	115500±672	1843793±3452	70077
P7	1467±174	1957±249	64674±1033	5534±222	23635±251	111739±516	275099± 788	142093
P8	2981±124	8720±221	12446± 290	12320±321	228174±637	219989±646	172404± 795	111260
P9	4812±178	22516±351	7580± 460	10005±267	84270±388	92053±485	630556±1830	104187
P10	151±152	1090±224	50723± 550	24506±257	187612±486	14864±163	176383± 587	127906
P11	2117±177	3315±258	31134± 774	1607±266	35417±319	44023±450	1210649±2744	93836
P12	2916±180	1546±243	13592± 486	19317±370	74349±421	59832±471	1206328±2597	86758
P13	1523±177	945±247	22387± 504	11367±308	201841±558	41119±377	739736±1839	96131
P14	6646±191	13799±307	16008± 466	11413±287	70165±372	137779±566	531663±1647	110733
P15	840±171	2409±251	23346± 641	11031±334	34167±329	106039±583	1294354±2843	86597
P16	1123±161	13585±295	29907± 439	20231±345	91466±414	107068±485	400392±1464	120502
P17	2276±196	29136±931	44754± 587	18331±357	44917±285	22936±226	1517± 81	161007
P18	2391±185	1827±252	10803± 466	18854±353	156406±527	72419±479	1010358±2313	83219
P19	4298±194	24669±444	19508± 439	15617±263	2349±137	60429±474	429671± 999	128748
P20	2092±190	4500±290	7733± 434	31122±338	404397±711	---	111207± 508	103071

Esp = intensidade da radiação espalhada coerente e incoerentemente

Anexo 13: Intensidade líquida (cont/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

		A	Ca	P	Ka	Mg	Fe	Pb	Co	Zn	Inc.	Coer.
P1		432± 50	5774±100	2775± 77	15741±185	1611± 56	13578±162	4035± 91	5745± 95	32822±195	25371	5783
P2	785± 61	62± 53	358± 56	3080± 81	43± 56	7084±101	20640±227	9489±135	37442±215	39606±220	76889	6154
P3	458± 56	147± 50	597± 54	1035± 59	15235±200	207± 43	46736±337	1113± 83	1825± 62	12022±122	59504	6178
P4	298± 54	131± 50	664± 57	560± 58	36130±319	1471± 56	36439±322	2153± 90	3262± 74	3211± 73	44323	6724
P5	489± 55	46± 47	734± 56	1172± 61	19657±227	812± 50	39545±305	3549±102	13410±129	41± 41	58228	6596
P6	70± 62	54± 63	49± 64	4636±111	71178±441	631± 53	24141±235	2477± 35	10821±114	5012± 82	27959	6090
P7	533± 57	4± 50	301± 54	2980± 81	7925±140	374± 48	38217±299	6014±120	7084±106	25644±175	65379	6721
P8	110± 49	256± 50	4094± 87	4968± 92	5477±113	1415± 55	25235±228	1708± 78	138± 45	29891±184	43591	4887
P9	---	80± 51	1544± 67	2700± 78	19056±220	4733± 81	15448±175	7184±114	8995±114	36190±206	44437	4760
P10	408± 54	190± 50	3378± 83	296± 50	5071±109	6251± 92	5968±122	4360± 94	43367±226	49539±241	48623	6378
P11	342± 57	---	656± 63	1918± 75	40983±341	4270± 78	1649± 79	5518± 97	36713±211	61974±269	40002	5155
P12	---	128± 56	1438± 70	2230± 77	40787±331	2167± 62	17675±181	931± 67	17258±150	37108±209	36659	6372
P13	154± 53	93± 53	3920± 89	1206± 65	23085±236	4736± 81	375± 62	5570± 96	31273±196	54426±253	32677	5873
P14	91± 50	184± 51	1323± 64	4147± 88	15458±195	3699± 74	26780±234	240± 62	16219±142	13797±134	44618	6203
P15	71± 56	---	542± 62	4046± 92	45405±348	3815± 75	10740±146	3115± 84	15489±144	49229±238	36036	5081
P16	235± 52	141± 52	1579± 68	3047± 81	11353±170	3309± 73	24022±222	4752±104	23101±172	18476±155	49392	6575
P17	271± 56	205± 55	667± 60	534± 56	108± 53	4136± 84	14554±213	8390±133	38260±217	88445±317	71929	4584
P18	16± 55	195± 55	3289± 84	2689± 79	33157±287	1506± 55	20018±194	2226± 81	23517±173	20277±162	31517	5433
P19	189± 54	114± 53	8± 52	1927± 73	12647±187	4908± 86	10148±149	7854±118	40049±219	65165±274	59878	6668
P20	14± 48	383± 52	8055±112	3037± 83	3037± 83	2214± 62	9578±143	6404±107	30660±191	28700±186	29988	5684

Inc. = intensidade da radiação espalhada incoerentemente

Coer. = intensidade da radiação espalhada coerentemente

Anexo 14: Intensidade líquida (cont/1000s) e desvio padrão para os diferentes elementos presentes nas amostras-padrão de suplemento mineral, empregando-se a fonte de  $^{109}\text{Cd}$ .

Amo.	Li	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Inc.	Coer.
P1	151± 50	1033± 62	460± 52	2391±104	269± 44	2221± 90	756± 57	---	1151± 55	6277± 95	94863	24187
P2	127± 56	---	497± 55	---	1197± 59	3698±132	1709± 74	61± 46	7036±103	6699±100	250025	31961
P3	162± 57	106± 52	138± 51	2298±107	18± 43	8033±194	114± 57	---	333± 47	2324± 69	209677	31656
P4	139± 52	141± 49	88± 48	5485±152	187± 45	6299±162	327± 58	---	640± 51	566± 49	162113	28856
P5	25± 54	116± 48	166± 50	3029±121	66± 44	6738±171	600± 62	30± 44	2572± 73	13± 42	204258	31214
P6	19± 52	11± 49	825± 58	11131±204	185± 43	4041±112	495± 55	49± 42	1886± 63	858± 52	112499	26481
P7	187± 58	59± 53	395± 55	1331± 85	108± 46	6398±178	1087± 69	38± 45	1373± 60	4674± 88	222583	31732
P8	75± 41	752± 60	749± 58	672± 66	258± 46	4343±130	222± 54	19± 43	135± 44	5655± 93	161183	28951
P9	20± 52	248± 52	296± 51	2912±120	808± 53	2648± 96	1196± 65	55± 45	1803± 64	6866±101	165623	28788
P10	68± 54	533± 59	65± 49	742± 71	1144± 58	1087± 78	691± 59	---	8163±108	9430±113	174874	28990
P11	103± 52	124± 50	320± 51	6262±182	661± 50	313± 61	858± 58	39± 44	6745± 98	12012±124	148018	28096
P12	27± 51	198± 51	371± 52	6286±167	417± 47	2992± 99	123± 50	60± 43	3327± 77	6901±100	138827	28300
P13	38± 48	678± 56	148± 47	3358±126	807± 51	121± 57	1067± 60	75± 43	5802± 93	10332±117	127182	26422
P14	111± 54	185± 52	652± 57	2210±104	654± 51	4511±128	35± 51	18± 43	3076± 76	2716± 72	162008	28752
P15	6± 53	98± 51	639± 57	7037±180	673± 50	1905± 83	510± 55	24± 42	2887± 72	9290±112	134487	26933
P16	125± 55	326± 55	535± 56	1808± 94	631± 51	4180±124	701± 61	---	4266± 86	3421± 78	177984	30157
P17	146± 57	109± 52	138± 50	106± 56	751± 54	2438±115	1407± 71	---	7296±103	16271±142	236338	31785
P18	---	605± 56	447± 43	5107±147	258± 44	3428±103	353± 53	38± 42	4273± 84	3782± 79	118000	26425
P19	66± 54	---	300± 52	1793±108	829± 54	1818± 89	1430± 68	15± 46	7578±105	12394±127	204563	30939
P20	---	1397± 49	---	474± 58	333± 46	1645± 83	1030± 62	26± 43	5566± 93	5354± 91	116995	25510

Inc. = intensidade da radiação espalhada incoerentemente  
 Coer. = intensidade da radiação espalhada coerentemente

Anexo 15: Análise da variância para os dados do Al, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	116,116817	58,058408	111,62
Resíduo	17	8,251182	0,485364	
Total	19	124,367999		

$R^2$  0,933655

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 3,541501$	4,3494	0,00067
$I_{Al}$	$B_0 = 1,513822$	15,4228	0,00001
$I_{Esp}$	$B_8 = 0,031087$	4,8031	0,00033

\* significativo a 5%

Anexo 16 : Análise da variância para os dados do Si, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	5	150,416232	30,083246	265,46
Resíduo	14	1,586568	0,113326	
Total	19	152,002800		

$R^2$  0,989613

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 0,522988$	3,2512	0,00587
$I_{Si}$	$B_0 = 0,823464$	8,9459	0,00001
$I_{Si}^2$	$B_1 = - 0,009261$	4,4839	0,00075
$I_{Si} \cdot I_P$	$B_3 = - 0,006460$	5,5020	0,00019
$I_{Si} \cdot I_{Cl}$	$B_5 = - 0,000772$	3,5030	0,00373
$I_{Si} \cdot I_{Ca}$	$B_7 = - 0,000240$	3,3164	0,00521

\* significativo a 5%

Anexo 17 : Análise da variância para os dados do P, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	4	571,396104	142,849026	1058
Resíduo	15	2,023416	0,134894	
Total	19	573,419520		

$R^2$  0,996501

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 2,635773$	5,1264	0,00027
$I_P$	$B_0 = 0,336621$	24,9004	0,00001
$I_P^2$	$B_1 = - 0,001581$	10,0233	0,00001
$I_P \cdot I_{Cl}$	$B_5 = - 0,000285$	6,4539	0,00006
$I_{Esp}$	$B_8 = 0,030619$	5,6695	0,00013

\* significativo a 5%

Anexo 18 : Análise da variância para os dados do S, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	3	9,177140	3,059047	51,15
Resíduo	16	0,956887	0,059805	
Total	19	10,134927		

$R^2$  0,905624

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 0,399144$	2,5795	0,01920
$I_S$	$B_0 = 0,148035$	11,1001	0,00001
$I_S \cdot I_{Cl}$	$B_5 = - 0,000187$	6,0221	0,00007
$I_S \cdot I_{Ca}$	$B_7 = - 0,000021$	2,3358	0,03118

\* significativo a 5%

Anexo 19 : Análise da variância para os dados do Cl, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	1840,416274	920,238141	1612
Resíduo	17	9,706330	0,570961	
Total	19	1850,182613		

$R^2$  0,994811

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 0,625308$	2,5940	0,01801
$I_{Cl}$	$B_0 = 0,095891$	52,9457	0,00001
$I_{Cl} \cdot I_K$	$B_6 = - 0,000094$	5,7549	0,00009

\* significativo a 5%

Anexo 20 : Análise da variância para os dados do K, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	3	26,217076	8,739025	365,15
Resíduo	16	0,382923	0,023933	
Total	19	26,599999		

$R^2$  0,985604

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 0,177617$	2,2023	0,04058
$I_K$	$B_0 = 0,042281$	19,6409	0,00001
$I_K^2$	$B_1 = - 0,000150$	10,5869	0,00001
$I_K \cdot I_{Ca}$	$B_7 = - 0,000005$	5,4408	0,00015

\* significativo a 5%

Anexo 21 : Análise da variância para os dados do Ca, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	1	1075,141000	1075,141001	907,24
Resíduo	18	21,331180	1,185065	
Total	19	1096,472180		

$R^2$  0,980524

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 0,481163$	1,1951	0,24632
$I_{\text{Ca}}$	$B_0 = 0,015135$	30,1200	0,00001

Anexo 22 : Análise da variância para os dados do Mn, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	5	0,2611744	0,0522349	652,61
Resíduo	14	0,0011206	0,0000800	
Total	19	0,2622950		

$R^2$  0,9957279

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 0,011357$	2,0131	0,06117
$I_{\text{Mn}}$	$B_0 = 0,117517$	25,6288	0,00001
$I_{\text{Mn}}^2$	$B_1 = - 0,003175$	4,6351	0,00061
$I_{\text{Mn}} \cdot I_{\text{Fe}}$	$B_2 = - 0,001172$	13,2409	0,00001
$I_{\text{Mn}} \cdot I_{\text{Cu}}$	$B_4 = - 0,000283$	3,6474	0,00290
$I_{\text{Mn}} \cdot I_{\text{Zn}}$	$B_5 = - 0,000335$	7,4494	0,00003

\* significativo a 5%

Anexo 23 : Análise da variância para os dados do Fe, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	7	3,9104196	0,5586314	509,57
Resíduo	12	0,0131554	0,0010963	
Total	19	3,9235750		

$R^2$  0,9966471

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 0,019292$	0,9001	0,61076
$I_{\text{Fe}}$	$B_0 = 0,071419$	20,5020	0,00001
$I_{\text{Fe}}^2$	$B_1 = - 0,000807$	12,2835	0,00001
$I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Mn}}$	$B_2 = - 0,001638$	4,2835	0,00066
$I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Co}}$	$B_3 = - 0,000543$	3,0193	0,01041
$I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Cu}}$	$B_4 = - 0,000201$	3,7490	0,00303
$I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Zn}}$	$B_5 = - 0,000157$	4,8148	0,00065
$I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Ca}}$	$B_6 = 0,000065$	2,3384	0,03579

\* significativo a 5%

Anexo 24 : Análise da variância para os dados do Co, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	0,0621490	0,0310745	45,28
Resíduo	17	0,0116670	0,0006863	
Total	19	0,0738159		

$R^2$  0,8419453

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = - 0,011011$	0,8741	0,60173
$I_{\text{Co}}$	$B_0 = 0,036460$	6,6920	0,00003
$I_{\text{Co}} \cdot I_{\text{In}}$	$B_7 = - 0,000244$	3,2800	0,00458

\* significativo a 5%

Anexo 25 : Análise da variância para os dados do Cu, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	0,2992761	0,1496380	4394
Resíduo	17	0,0005789	0,0000341	
Total	19	0,2998550		

$R^2$  0,9980694

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 0,002586$	1,0930	0,28976
$I_{\text{Cu}}$	$B_0 = 0,014757$	69,0743	0,00001
$I_{\text{Cu}} \cdot I_{\text{In}}$	$B_7 = - 0,000116$	33,9215	0,00001

\* significativo a 5%

Anexo 26 : Análise da variância para os dados do Zn, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	0,8004567	0,4002284	893,69
Resíduo	17	0,0076132	0,0004478	
Total	19	0,8080700		

$R^2$  0,9905782

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t	
	$A_0 =$	0,002799	0,3131	0,75558
$I_{\text{Zn}}$	$B_0 =$	0,015699	31,7633	0,00001
$I_{\text{Zn}} \cdot I_{\text{In}}$	$B_7 = -$	0,000127	16,7818	0,00001

\* significativo a 5%

Anexo 27 : Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos elementos detectados, empregando-se a fonte de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	3	494,2443054	164,7481018	115,56
Resíduo	16	22,8096360	1,4256022	
Total	19	517,0539413		

$R^2$  0,9558854

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t	
	$A_0 =$	55,848302	28,7684	0,00001
$I_{\text{In}}^2$	$B_1 =$	0,001865	4,4098	0,00067
$I_{\text{In}}^3$	$B_2 = -$	0,000008	3,4536	0,00355
$I_{\text{In}} \cdot I_{\text{Cl}}$	$B_6 = -$	0,000376	14,2544	0,00001

\* significativo a 5%

Anexo 28 : Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos elementos detectados, empregando-se a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	3	2100,901036	700,300345	208,58
Resíduo	16	53,718260	3,357391	
Total	19	2154,619296		

$R^2$  0,975068

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 50,716509$	27,1434	0,00001
$I_{\text{In}}^2$	$B_1 = 0,022956$	14,7297	0,00001
$I_{\text{In}}^3$	$B_2 = - 0,000203$	10,8097	0,00001
$I_{\text{In}} \cdot I_{\text{Cl}}$	$B_3 = - 0,036383$	5,1346	0,00023

\* significativo a 5%

Anexo 29 : Análise da variância para determinação do modelo da fração-leve (%) em função das intensidades dos elementos detectados, empregando-se a fonte de  $^{109}\text{Cd}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	1	2004,882871	2004,882871	223,45
Resíduo	18	154,584796	8,588044	
Total	19	2159,467668		

$R^2$  0,928415

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$A_0 = 37,565696$	14,2767	0,00001
$I_{\text{In}}$	$B_0 = 0,234353$	15,2791	0,00001

\* significativo a 5%

Anexo 30 : Análise da variância para a determinação da sensibilidade elementar, empregando-se a fonte de excitação de  $^{55}\text{Fe}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	21,5023844	10,7511922	288,23
Resíduo	4	0,1492020	0,0373005	
Total	6	21,6515864		

$R^2$  0,9931090

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$B_0 = - 2,738819$	1,6595	0,17161
$Z_1$	$B_1 = 1,124352$	7,8706	0,00254
$Z_1^3$	$B_3 = - 0,000657$	4,5738	0,01148

\* significativo a 5%

Anexo 31 : Análise da variância para a determinação da sensibilidade elementar, empregando-se a fonte de excitação de  $^{238}\text{Pu}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	2	18,2216002	9,1108001	3837
Resíduo	5	0,0118738		
Total	7	18,2334740		

$R^2$  0,9993488

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$B_0 = - 4,665464$	9,7492	0,00059
$Z_1$	$B_1 = 1,079098$	25,7363	0,00009
$Z_1^2$	$B_2 = - 0,016086$	18,0312	0,00016

\* significativo a 5%

Anexo 32 : Análise da variância para a determinação da sensibilidade elementar, empregando-se a fonte de excitação de  $^{109}\text{Cd}$ .

CV	GL	SQ	QM	F *
Regressão	3	31,0961319	10,3653773	8420
Resíduo	6	0,0073857	0,0012310	
Total	9	31,1035177		
$R^2$		0,9997625		

Variável	Parâmetro	Valor t	Prob. > t
	$B_0 = - 9,703076$	13,5788	0,00010
$Z_1$	$B_1 = 1,539783$	18,3796	0,00006
$Z_1^2$	$B_2 = - 0,037880$	12,0467	0,00014
$Z_1^3$	$B_3 = - 0,000330$	8,7422	0,00036

\* significativo a 5%