



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR  
DISPERSÃO DE ENERGIA NO ESTUDO DA DINÂMICA  
DA VINHAÇA NO SOLO**

**SILVANA MOREIRA SIMABUCO**

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

**Orientador:**

**Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho**

**São Paulo  
1993**

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

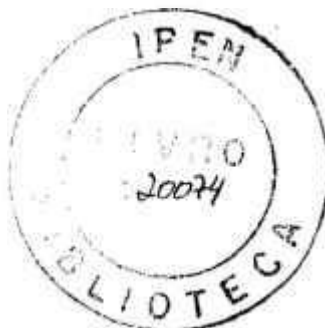
EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE  
ENERGIA NO ESTUDO DA DINÂMICA DA VINHAÇA NO SOLO

SILVANA MOREIRA SIMABUCO

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

ORIENTADOR: DR. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

SÃO PAULO  
1993



Aos meus pais,  
Alfredo e Marilene  
*OFEREÇO*

Ao meu esposo, Sanda  
e aos meus filhos,  
Fernando e Renata,

*DEDICO*

### AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. *Virgílio Franco do Nascimento Filho*, pela orientação, dedicação e estímulo no desenvolvimento deste trabalho;
- à *Faculdade de Engenharia Civil* da Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade de aperfeiçoamento;
- à todos os estagiários da *Seção de Metodologia de Radioisótopos* do CENA, que contribuíram para a execução deste trabalho, em especial a *Regina L. B. Lordello*, pela ajuda nos experimentos;
- aos meus amigos *Ana Elisa Vives Carneiro* e *Paulo Sérgio Parreira*, pela amizade e estímulo;
- às *Seções de Química Analítica, Química do Solo, Nutrição Animal e Isótopos Estáveis* do CENA e ao *Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes* da ESALQ, pela colaboração na execução da parte experimental;
- aos técnicos *José Reinaldo Marçal* e *Marcelo Ramos* do Departamento de Construção Civil da Faculdade de Engenharia Civil pela colaboração na confecção das amostras;
- ao Sr. *João Geraldo Brancalion* pela confecção dos desenhos;
- à todos os colegas e funcionários da Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP em especial ao Departamento de Hidráulica e Saneamento que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

## EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA NO ESTUDO DA DINÂMICA DA VINHAÇA NO SOLO

*Silvana Moreira Simabuco*

Virgílio Franco do Nascimento Filho  
- orientador -

### RESUMO

Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (com dispersão de energia e excitação radioisotópica) para a determinação instrumental e simultânea da concentração de vários elementos presentes em solos arenoso e argiloso tratados com vinhaça (4000 m<sup>3</sup>/ha) em condições de laboratório.

Para a detecção dos raios X característicos foi utilizado um sistema de espectrometria de alta resolução, baseado em um detector de Si(Li) acoplado a uma placa analisadora de pulsos multicanal, inserida em um microcomputador. Para excitação dos elementos presentes nas amostras foram empregadas duas fontes radioativas anelares (Fe-55 e Cd-109) e para análise foram utilizadas amostras em forma de pastilha, com densidade superficial da ordem de 100 mg.cm<sup>-2</sup>, diluídas com ácido bórico na proporção de 1:4.

Para a estimativa da concentração dos elementos foi utilizado o método dos parâmetros fundamentais, com

correção dos efeitos de absorção dos raios X característicos produzidos pela amostra através da técnica da transmissão ou irradiador.

Em todas colunas tratadas com vinhaça foi possível verificar a distribuição do Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, ao longo dos perfis de solos.

Quanto ao S, Cl, K e Ca houve um acréscimo significativo nos dois tipos de solo ao longo de todo o perfil, até a profundidade de 30 cm. Pode ser notado também um acréscimo nos teores de Cu, Zn, Rb e Sr nos solos tratados com vinhaça em relação às testemunhas. Para os outros elementos, não houve variação no perfil, devido à alta concentração inicial nos solos acompanhado de baixa concentração na vinhaça.

USE OF ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS IN THE  
STUDY OF DYNAMICS OF THE VINASSE IN SOIL

*Silvana Moreira Simabuco*

Virgílio Franco do Nascimento Filho  
- adviser -

SUMMARY

Energy dispersive X-ray fluorescence analysis with radioisotopic excitation was used for the instrumental and simultaneous determination of some chemical elements in sandy and clayey soils treated with vinasse ( $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ), in experiments carried out in laboratory conditions.

An high resolution spectrometer based in Si(Li) coupled to a multi-channel analyser was used for the determination of characteristic X-rays, and two radioactive annular sources (Fe-55 and Cd-109) for the excitation of the elements. Samples were prepared in pellet form, with superficial density of approximately  $100 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , diluted with boric acid in 1:4 proportion.

For evaluation of the elemental concentrations, the fundamental parameter method was used, with correction for X-ray absorption effect based in the transmission technique.

The methodology permitted to verify the distribution of Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr and Nb in the soil profiles treated or not with vinasse.

With respect to S, Cl, K and Ca, there was a significant concentration increase in the profile up to 30 cm depth. The same could be inferred for Cu, Zn, Rb and Sr, in the vinasse treated soils. With reference to other elements, there was no difference compared to the control, due to their high concentration in the natural soils and low concentration in the vinasse.

ÍNDICEPágina

I. INTRODUÇÃO.....	1
II. OBJETIVOS.....	3
III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	4
2. EXCITAÇÃO DOS ELEMENTOS.....	5
3. DISPERSÃO DOS RAIOS X.....	8
4. DETECÇÃO E MEDIDA DOS RAIOS X.....	9
IV. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
1. ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	15
1.1. DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR TUBO DE RAIOS X.....	16
1.2. DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO RA- DIOISOTÓPICA.....	18
1.3. ANÁLISE QUANTITATIVA.....	19
1.3.1. CALIBRAÇÃO.....	20
1.3.2. CORREÇÃO DOS EFEITOS DA ABSORÇÃO.....	21
1.3.2.1. MÉTODO DA RADIAÇÃO ESPALHADA.....	22
1.3.2.2. MÉTODO DA TRANSMISSÃO.....	25
1.3.2.3. OUTROS MÉTODOS.....	28
2. UTILIZAÇÃO DA VINHAÇA COMO ÁGUA DE IRRIGAÇÃO E FERTILIZANTE.....	29
V. MATERIAIS.....	33
1. INSTRUMENTAÇÃO NUCLEAR.....	33
2. CARACTERÍSTICAS DAS FONTES RADIOATIVAS.....	33

2.1. FONTE DE FE-55.....	34
2.2. FONTE DE CD-109.....	34
3. SISTEMA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR.....	34
4. PREPARAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO TRATADOS COM VINHAÇA.....	39
4.1. SOLOS UTILIZADOS.....	39
4.2. MONTAGEM DAS COLUNAS.....	39
4.3. TRATAMENTOS.....	40
5. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES.....	41
6. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
VI. METODOLOGIA.....	43
1. ESCOLHA DAS FONTES RADIOATIVAS.....	43
2. GEOMETRIA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR.....	43
3. RELAÇÕES FUNDAMENTAIS ENTRE INTENSIDADE FLUO- RESCENTE E CONCENTRAÇÃO.....	44
4. OBTENÇÃO DA INTENSIDADE FLUORESCENTE.....	51
5. CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS.....	53
6. CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO DA TRANSMISSÃO.....	56
VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
1. CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS.....	63
2. CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO PELO MÉ- TODO DA TRANSMISSÃO.....	74
3. DINÂMICA DE ALGUNS ELEMENTOS DA VINHAÇA NO SOLO.....	80
VIII. CONCLUSÕES.....	115
IX. LITERATURA CITADA.....	117
X. APÊNDICES.....	125
1. APÊNDICE I.....	126
2. APÊNDICE II.....	131

LISTA DE TABELASPágina

Tabela 1. Principais radioisótopos utilizados como fonte de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia.....	7
Tabela 2. Constantes físicas fundamentais para alguns elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV.....	48
Tabela 3. Coeficientes de absorção de massa total ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) do berílio, do ouro e do silício, $\mu_{\text{Be}}$ , $\mu_{\text{Au}}$ , $\mu_{\text{Si}}$ , respectivamente e coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício ( $\tau_{\text{Si}}$ ) para os elementos de interesse.....	53
Tabela 4. Sensibilidade experimental $S_1^{\text{exp}}$ e fator de geometria $G_1$ para os padrões medidos com Fe-55.....	64
Tabela 5. Eficiência relativa do detector $\epsilon_1$ , constante dos parâmetros fundamentais $K_1$ e sensibilidade calculada $S_1^{\text{calc}}$ , para excitação com Fe-55.....	65
Tabela 6. Sensibilidade experimental $S_1^{\text{exp}}$ e fator de geometria $G_1$ para os padrões medidos com Cd-109.....	69

- Tabela 7. Eficiência relativa do detector  $\epsilon_1$ , constante dos parâmetros fundamentais  $K_1$  e sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$ , para excitação com Cd-109.....71
- Tabela 8. Concentração elementar da amostra padrão SOIL-5, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.....77
- Tabela 9. Concentração elementar da amostra padrão SL-1, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.....79
- Tabela 10. Concentração elementar da amostra padrão SARM-4, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.....80
- Tabela 11. Concentrações elementares das amostras de solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo, obtidas pelo método proposto com excitação por Fe-55 e Cd-109.....82
- Tabela 12. Concentrações elementares das amostras de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro, obtidas pelo método proposto com excitação por Fe-55 e Cd-109.....83
- Tabela 13. Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 1 com solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo, tratados com vinhaça.....88
- Tabela 14. Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 2 com

solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro,  
tratados com vinhaça.....94

Tabela 15. Concentrações elementares das amostras a  
várias profundidades da coluna 3 com  
solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro,  
tratados com vinhaça.....101

Tabela 16. Concentrações elementares das amostras a  
várias profundidades da coluna 4 com  
solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro,  
tratados com vinhaça.....107

Tabela 17. Concentrações elementares das amostras  
coletadas na Usina Iracema - Iracemápolis.....112

RELAÇÃO DAS FIGURASPágina

- Figura 1.** Esquema simplificado de um espectrômetro raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.....10
- Figura 2.** Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25 mm).....12
- Figura 3.** Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata.....13
- Figura 4.** Comparação da resolução dos detectores cintilador de NaI(Tl), proporcional à gás (Ar), semicondutor de Si(Li) e cristal de difração (LiF).....14
- Figura 5.** Configuração das fontes radioativas de Fe-55 e Cd-109.....35
- Figura 6.** Esquema representando a construção do suporte para a fonte radioativa de Fe-55 e amostra.....36
- Figura 7.** Esquema simplificado de produção de raios X em uma amostra.....47

- Figura 8.** Representação esquemática do processo iterativo, para excitação com Fe-55, utilizado para o cálculo dos cortes de absorção e dos fatores de correção da absorção.....62
- Figura 9.** Relação entre o número atômico  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{\text{exp}}$  e a calculada  $S_1^{\text{calc}}$ , para excitação com Fe-55.....67
- Figura 10.** Relação entre o número atômico  $Z$  e a eficiência relativa do detector  $\epsilon_1$  para excitação com Fe-55.....68
- Figura 11.** Relação entre o número atômico  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{\text{exp}}$  e a calculada  $S_1^{\text{calc}}$ , para excitação com Cd-109.....72
- Figura 12.** Relação entre o número atômico ( $Z$ ) e a eficiência relativa do detector ( $\epsilon_1$ ) para excitação com Cd-109.....73
- Figura 13.** Concentração relativa das três repetições da amostra padrão SOIL-5 em relação à média para os elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV.....78
- Figura 14.** Espectro de pulsos dos raios X característicos da primeira amostra da coluna de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (2-0), tratado com vinhaça e com excitação por Fe-55.....85

- Figura 15.** Espectro de pulsos dos raios X característicos da primeira amostra da coluna de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (2-0), tratado com vinhaça e com excitação por Cd-109.....86
- Figura 16.** Espectro de pulsos dos raios X característicos do irradiador, com excitação por Cd-109, utilizado para as medidas de transmissão.....87
- Figura 17.** Distribuição do enxofre no solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo (coluna 1).....89
- Figura 18.** Distribuição do do cloro no solo arenoso Podzólico Vermelho (coluna 1).....90
- Figura 19.** Distribuição do potássio no solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo (coluna 1).....91
- Figura 20.** Distribuição do cálcio no solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo (coluna 1).....92
- Figura 21.** Distribuição do enxofre no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2).....95
- Figura 22.** Distribuição do cloro no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2).....96
- Figura 23.** Distribuição do potássio no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2).....98
- Figura 24.** Distribuição do cálcio no solo Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2).....99

<b>Figura 25.</b> Distribuição do enxofre no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 3).....	102
<b>Figura 26.</b> Distribuição do cloro no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 3).....	103
<b>Figura 27.</b> Distribuição do potássio no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 3).....	104
<b>Figura 28.</b> Distribuição do cálcio no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 3).....	105
<b>Figura 29.</b> Distribuição do enxofre no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 4).....	108
<b>Figura 30.</b> Distribuição do cloro no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 4).....	109
<b>Figura 31.</b> Distribuição do potássio no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 4).....	110
<b>Figura 32.</b> Distribuição do cálcio no solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 4).....	111

#### FOTOGRAFIA

#### Página

<b>Fotografia 1.</b> Suporte composto de base e tampa para o acondicionamento da fonte radioativa e amostra.....	38
--	----

## I. INTRODUÇÃO

A análise multielementar pela técnica nuclear de fluorescência de raios X, depende da habilidade de excitar e medir precisamente os raios X K e L característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra.

Até 1966 a separação da energia dos raios X característicos era feita unicamente por espectrômetros com dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), os quais necessitavam de um preciso movimento sincronizado entre o cristal difrator e o detector.

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), de alta resolução, capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), de emprego mais prático e com instrumentação menos dispendiosa.

Uma das principais vantagens desta técnica é que ela permite a determinação simultânea da concentração de vários elementos sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, sem nenhum pré-tratamento químico, pois existem alguns elementos, como por exemplo o zircônio em amostras de origem geológica, que dificilmente são dissolvidos através dos métodos químicos convencionais.

A técnica da fluorescência de raios X por dispersão de energia ainda requer normalmente um curto interva-

lo de tempo para análise de amostras de interesse biológico e industrial.

Por outro lado, um dos principais resíduos das destilarias de álcool é a vinhaça, não só pelo volume produzido, que é em média de 13 litros por litro de álcool, como pela sua capacidade poluidora.

Existe um grande interesse na utilização deste subproduto como fonte de nutrientes em suplementação à adubação mineral, e ainda como fonte de água para irrigação em regiões com deficiência hídrica, visto que esta contém grande porcentagem de água em sua composição.

Devido a estes fatos torna-se necessário conhecer a dinâmica do maior número possível de íons no solo, quando da adição da vinhaça. Este estudo pode ser realizado através da determinação das concentrações elementares dos elementos presentes em amostras de solo tratados ou não com vinhaça, utilizando a fluorescência de raios X com dispersão por energia e excitação com fontes radioativas.

## II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

a. estabelecer condições experimentais para o desenvolvimento da técnica de fluorescência de raios X com dispersão de energia e com excitação por fontes radioativas;

b. estabelecer as melhores condições de utilização do programa denominado AXIL (*Analysis of X-Ray spectra by Iterative Least squares fitting*) para interpretar os espectros de pulsos obtidos com as amostras de solo;

c. estabelecer um método para a análise quantitativa em amostras de interesse geológico, com especial referência a solos;

d. implantar a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica, para a análise de elementos de interesse em amostras de solos, de diferentes texturas, tratados ou não com vinhaça.

### III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 1. INTRODUÇÃO

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas ou ondas eletromagnéticas.

Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou raios gama de fontes radioativas, excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais de energias características do elemento, e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um átomo de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis interiores dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

Na fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda, os raios X produzidos pela amostra são

difratados por um cristal e detectados em função de seus comprimentos de onda (ou energia) a um certo ângulo, de acordo com a lei de Bragg, enquanto que na dispersão por energia os raios X produzem pulsos proporcionais às energias dos raios X, e estes pulsos são enviados a um analisador multicanal.

Os raios X penetram no detector onde interagem e são convertidos em pulsos no pré-amplificador. Então o pulso é processado no amplificador para produzir uma forma e amplitude apropriada e é convertido de analógico para digital por um conversor analógico-digital, antes de entrar no analisador multicanal (MCA) para ser acumulado. Finalmente o espectro de raios X pode ser processado por um computador. Muitas opções podem ser conectadas ao MCA e/ou computador, tais como: impressora, registrador, video, etc.

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases:

- (a) excitação dos elementos que constituem a amostra;
- (b) dispersão dos raios X emitidos pela amostra;
- (c) detecção dos raios X emitidos.

## 2. EXCITAÇÃO DOS ELEMENTOS

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por elétrons, prótons, ou íons produzidos em aceleradores de partículas, e por partículas alfa, beta negativas ou raios X e gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através de tubos de raios X.

Nos processos onde se utilizam elétrons, prótons ou íons, e também tubos de raios X, há a necessidade de

altas diferenças de potencial elétrico, produzidos em equipamentos eletro-eletrônicos extremamente estáveis, e portanto sofisticados e caros. Com o emprego de fontes radioativas, emisoras de partículas alfa, beta negativas, raios X ou gama de baixa energia, dispensa-se a utilização dos equipamentos eletro-eletrônicos citados anteriormente, e além disto estas são baratas e extremamente compactas.

As principais desvantagens na utilização de fontes radioativas são que elas requerem blindagem radiológica, devido à exposição contínua e tem intensidades relativamente inferiores às máquinas produtoras de raios X.

A tabela 1 apresenta os principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X, por dispersão de energia.

A energia dos raios X característicos emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, pela equação:

$$E = 13,65 (Z - b)^2 (1/nf^2 - 1/ni^2) \dots\dots(1)$$

onde:

E = energia dos raios X (eV),

ni, nf = número quântico principal do nível inicial e final do salto quântico,

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X e

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

Como pode ser visto por esta equação, a energia do raio X emitido é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado.

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	%
Fe-55	2,7	CE	6 (raios X-K do Mn)	28,5
Pu-238	86,4	$\alpha$	12-17 (raios X-L do U)	13,0
Cd-109	1,27	CE	88 22 (raios X-K da Ag)	4,0 107,0
I-125	0,16	CE	35 27 (raios X-K do Te)	7,0 138,0
Pb-210	22,0	$\beta$	47 11-13 (raios X-L do Bi mais radiação de freamento até 1,17MeV)	4,0 24,0
Am-241	428,0	$\alpha$	60 14-21 (raios X-L do Np)	36,0 37,0
Gd-153	0,65	CE	103 97 70 41 (raios X-K do Eu)	20,0 30,0 2,6 10,0
Co-57	0,74	CE	700 136 122 14 6,4 (raios X-K do Fe)	0,2 8,9 88,9 8,2

(\*) CE = captura eletrônica  
 $\alpha$  = partícula alfa  
 $\beta$  = partícula beta negativa

Esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso produzido no detector) e o elemento a ser analisado, em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia com detectores semicondutores.

De maneira análoga, utilizando a lei de Bragg e a equação de Planck podemos obter uma relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X característicos e o número atômico do elemento a ser analisado, para equipamentos que fazem uso da dispersão por comprimento de onda.

### 3. DISPERSÃO DOS RAIOS X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda e dispersão por energia, sendo o último também chamado de não-dispersivo.

No método de dispersão por comprimento de onda os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração.

Outro método analítico é o de dispersão de energia, onde os raios X interagem com detectores apropriados e produzem pulsos proporcionais às energias dos raios X. Os detectores mais utilizados são os proporcionais à gás, os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro.

Na figura 1 encontra-se um esquema de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia empregando-se

uma fonte radioativa excitadora para produção de raios X na amostra.

Deve ser notado que nesta técnica por dispersão de energia não há partes móveis, não havendo portanto necessidade de rotação sincronizada do detector e do cristal de difração.

#### 4. DETECÇÃO E MEDIDA DOS RAIOS X

Nos sistemas de análise por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, normalmente são empregados os detectores proporcional e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) na detecção dos raios X característicos.

Deve ser notado que nestes sistemas a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

Já no sistema por dispersão de energia, emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X.

Neste caso, os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) são os mais usados. A escolha entre os dois deve ser feita em função da faixa de energia de interesse, sendo normalmente o primeiro utilizado na faixa de 1 a 50 keV, e o segundo acima de 30 keV, por apresentar uma maior eficiência de detecção.

Na figura 2 pode-se observar a eficiência de detecção para os semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) em função da energia dos raios X, e na figura 3 a resolução para os detectores proporcional à gás, cintilador sólido de NaI(Tl) e semicondutor de Si(Li), para os raios X emitidos pela prata.

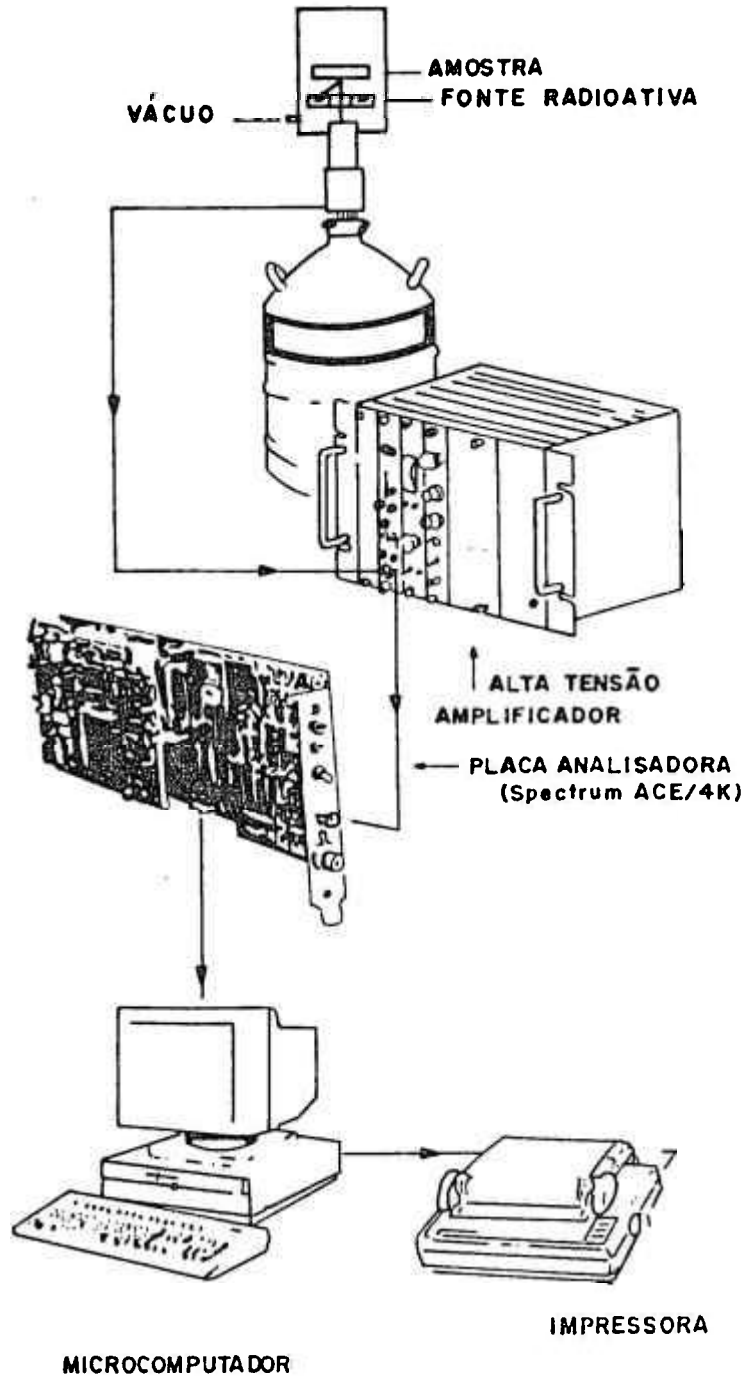


Figura 1. Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.

Na figura 4 pode ser observada a resolução destes detectores, incluindo a obtida por difração com cristal de LiF, em função da energia dos raios X. Pode-se observar por esta figura que o detector de Si(Li) apresenta uma melhor resolução para raios X acima de 15 keV (Zr) em relação à difração.

O detector de Si(Li) é empregado na detecção de raios X K emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para os raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13.

Para os raios X de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ( $Z > 50$ ) é mais aconselhável o uso do detector de Ge(Li), devido a sua maior eficiência nesta região em relação ao detector de Si(Li).

A eficiência, segundo KNEIP e LAURER (1972), aumenta com o aumento do tamanho do detector, enquanto que a resolução decresce com o mesmo. Por exemplo, para o detector de Si(Li) com área de  $300 \text{ mm}^2$  pode-se obter resoluções menores que 350 eV para uma energia de 5,9 keV, enquanto que para a mesma energia com um detector de  $10 \text{ mm}^2$ , a resolução é menor do que 170 eV.

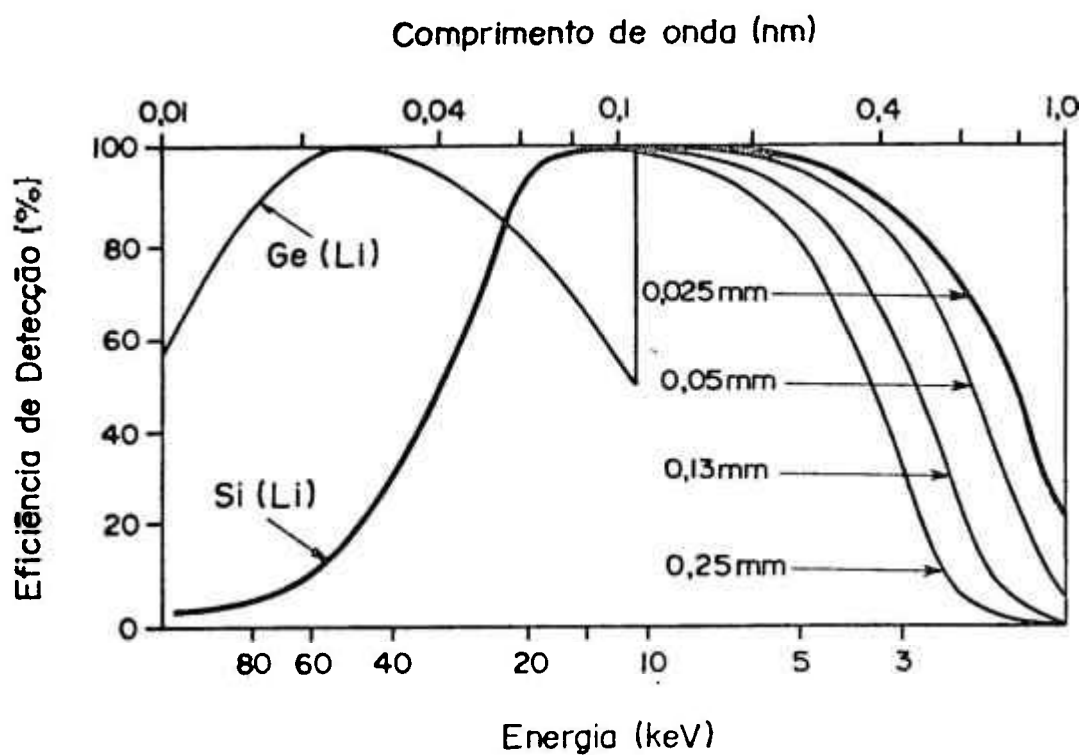


Figura 2. Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25 mm) (IAEA, 1970).

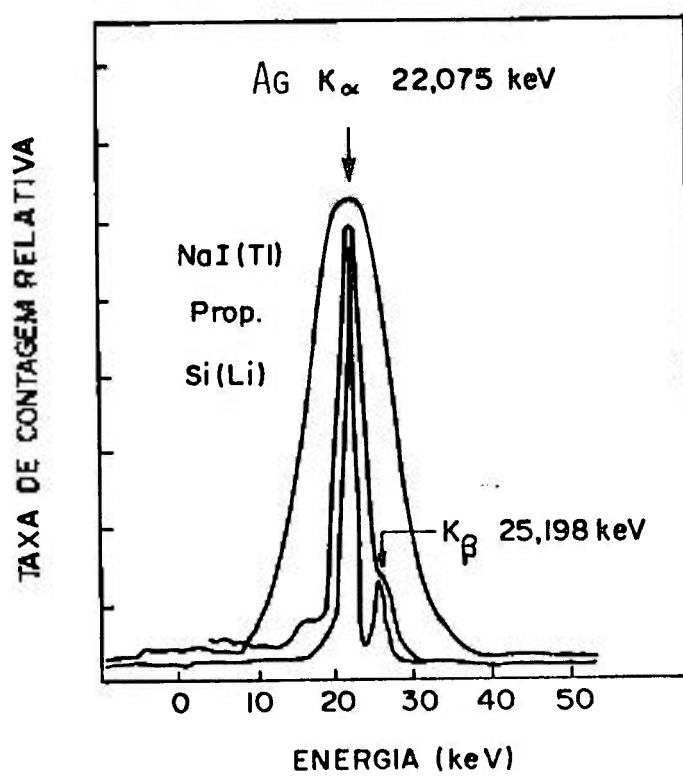


Figura 3. Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata (BERTIN, 1975).

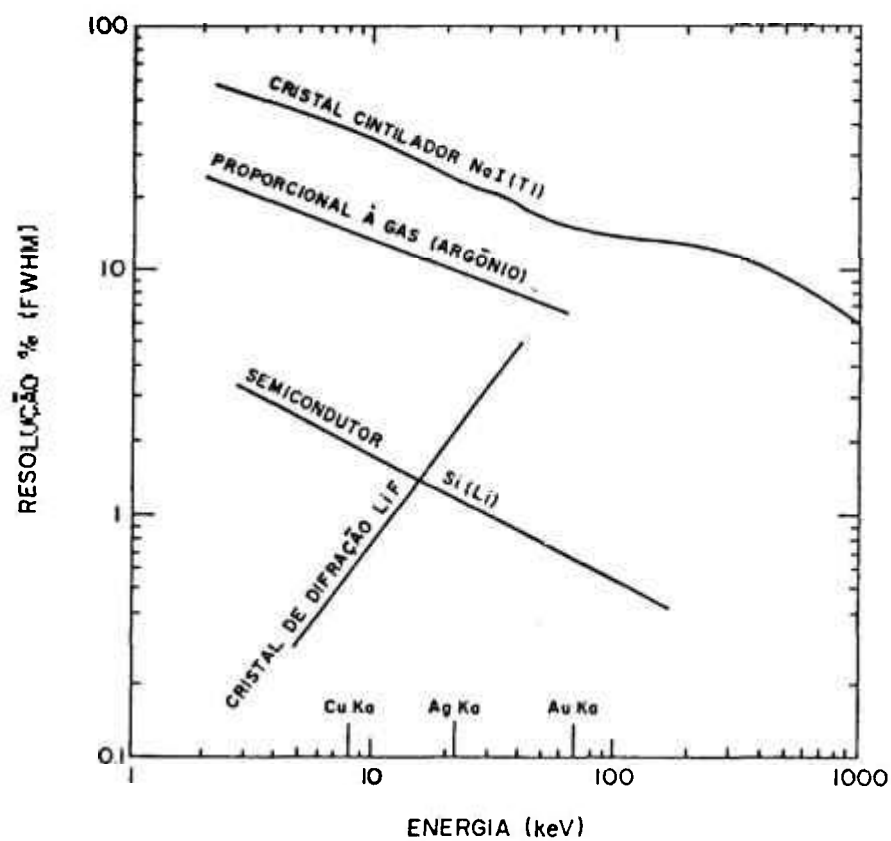


Figura 4. Comparação da resolução dos detectores cintilador de NaI(Tl), proporcional à gás (Ar), semicondutor de Si(Li) e cristal de difração (LiF) (IAEA, 1970).

#### IV. REVISÃO DE LITERATURA

##### 1. ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Pelo fato de permitir a análise de uma amostra sólida sem pré-tratamento químico, a fluorescência de raios X é essencialmente uma técnica analítica não-destrutiva e quase nunca é afetada pela espécie química do elemento.

Com equipamentos de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda, os quais utilizam um cristal de difração, pode-se obter uma alta resolução. Entretanto deve-se salientar que devido a necessidade de um rigoroso sistema de colimação e de difração, este método apresenta baixa eficiência de excitação, a qual depende principalmente das características do cristal, do colimador e do detector utilizados, e portanto requer a utilização de tubo de raios X de alta potência na excitação.

As aplicações da análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação por tubo de raios X de baixa potência e por fontes radioativas tiveram um grande avanço com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, por permitirem a análise simultânea de elementos dentro de uma ou outra faixa de energia.

### 1.1. DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO POR TUBO DE RAIOS X.

A seletividade, a precisão e a simplicidade da espectrometria de raios X por dispersão de energia são definidas principalmente pelas características dos detectores de Si(Li), embora apresente vantagens inerentes e eficiência de detecção multielementar quando comparado ao método da dispersão por comprimento de onda.

Sendo a fluorescência de raios X por dispersão de energia predominantemente usada para análise multielementar, uma precisão de 5 a 10% é satisfatória. Esta técnica é aconselhada para monitoramento de poluição ambiental, levantamento geológico, e aplicações industriais (metalurgia, cimento, etc).

As vantagens da fluorescência de raios X com dispersão por energia em relação à dispersão por comprimento de onda tem sido descrita por vários autores, entre os quais destacam-se os trabalhos de KNEIP e LAURER (1972) e van GRIEKEN et al. (1986).

O rápido desenvolvimento dos detectores semicondutores de Si e Ge, capazes de separar raios X K de elementos adjacentes, abaixo do sódio, tem contribuído para aumentar o número de aplicações. Com o uso destes detectores é possível fazer determinações não-destrutivas e multielementares na faixa de ppm, em um único período de excitação do material.

Embora o fluxo de excitação com tubos de raios X permita obter um maior sensibilidade que a obtida com fontes radioativas emissoras de radiação  $\gamma$  ou X, a radiação de freamento (*bremstrahlung*) destes tubos dão origem a uma alta taxa de contagem sob a região dos picos dos raios X característicos (*background* ou *continuum*), o que não acontece com a excitação com fontes radioativas. Quando se utiliza tubo de raios

X, a eliminação desse *continuum* pode ser feita através do uso de filtros ou alvos secundários; com isto o fluxo de excitação diminui sensivelmente, e há então necessidade de se empregar tubos de alta potência.

A determinação de 16 elementos, do K ao Th, em amostras de solo de  $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$  de espessura foi realizada por van GRIEKEN *et al.* (1979), utilizando um tubo de raios X com anodo de W, alvo secundário de Mo e filtro.

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

Amostras de solos e sedimentos, com uma densidade superficial de aproximadamente  $390 \text{ mg.cm}^{-2}$  e em forma de pastilhas, foram analisadas por PAREK (1981), usando um tubo de raios X com alvo de Mo. Nestas amostras foram determinadas quantitativamente a concentração de K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr e Pb.

Vários elementos também foram determinados por KNUDSEN *et al.* (1981) em amostras de tecido vegetal, usando um tubo de raios X com anodo de Ag e filtros de Al e Ag. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com 13 e 32 mm de diâmetro, respectivamente, com massas variando de 350 a 650 mg para as pastilhas com 32 mm de diâmetros e de 50 a 300 mg para as pastilhas com 13 mm de diâmetro.

Van GRIEKEN *et al.* (1986) descrevem que os tubos de raios X ainda são as mais importantes fontes de radiação primária na espectrometria de raios X, além do uso de alvos secundários entre o tubo e a amostra para a transformação do

feixe policromático em monocromático, embora o custo destes equipamentos seja ainda elevado.

Segundo JANSSENS e ADAMS (1989), a utilização de um detector convencional de Si(Li) na região de baixa energia (abaixo de 3 keV) é severamente limitada pela absorção significativa dos raios X pela janela de berílio do criostato. Além disso a determinação precisa da eficiência de um detector de Si(Li) nesta região também apresenta sérios problemas devido a falta de padrões radioativos de baixa energia e a descontinuidade da eficiência causada pelo corte (*edge*) de absorção do Si a 1,84 keV.

Para a detecção de elementos leves, abaixo do carbono, segundo Van GRIEKEN *et al.* (1986), pode-se usar detectores de Si(Li) com janela de alumínio de 0,15 - 0,30  $\mu\text{m}$ , ao invés das janelas de berílio convencionais de 7  $\mu\text{m}$  de espessura. Estes detectores transmitem cerca de 10% do feixe incidente para os raios X do carbono e 40% dos raios X do oxigênio.

Utilizando excitação com tubo de raios X e detecção com semiconductor de Si(Li), NASCIMENTO F<sup>o</sup> *et al.* (1986) estudaram a possibilidade de emprego da fluorescência de raios X na determinação de contaminação por solo na operação da colheita da cana-de-açúcar. Para isto verificaram a presença de Fe e Ti, que ocorrem em altas concentrações no solo e em baixos teores na cana sem contaminação.

## 1.2. DISPERSÃO POR ENERGIA COM EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA

As fontes radioativas, apesar de proporcionarem uma menor sensibilidade, oferecem simplicidade, são portáteis e menos dispendiosas que os tubos de raios X.

Segundo KNEIP e LAURER (1972) o método da dispersão por energia proporciona um ganho na eficiência de excitação simplesmente pela eliminação do cristal de difração.

Desse modo, utilizando Fe-55 e detector de Si(Li), CHAN e JONES (1970) determinaram quantitativamente o conteúdo de S, Cl, K, Ca, Sc e Ti em soluções aquosas, ao passo que HAVRANEK *et al.* (1982) analisaram o conteúdo de Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn em águas residuárias de indústria produtora de ácido cítrico, através da excitação com Pu-238.

SIMABUCO (1984) e NASCIMENTO F<sup>o</sup> e SIMABUCO (1985/86), utilizando uma fonte de Am-241 em forma de pastilha e detecção com Si(Li), determinaram quantitativamente teores de I e Ba em amostras de suplemento mineral para animais, sendo possível, também uma análise qualitativa de Ca, Fe, Cu e Zn em algumas amostras.

Utilizando fontes radioativas de Fe-55, Pu-238 e Am-241, em forma de pastilha, NASCIMENTO F<sup>o</sup> *et al.* (1991) determinaram a composição elementar em amostras de interesse agrônomico, tais como: sedimentos de lago, sangue, músculo, osso calcinado de animais, homogeneizado de peixes, folhas de tomateiro e farinha de trigo.

### 1.3. ANÁLISE QUANTITATIVA

A obtenção das intensidades dos picos característicos podem ser obtidas pela análise do espectro de pulsos, e para isto são utilizados métodos que empregam ajustes lineares ou não-lineares de funções analíticas (algoritmos).

Os parâmetros do ajuste se referem à área, posição e largura das funções, que são basicamente gaussianas e que descrevem os picos característicos e a função do modelo do

BG (*background*). Dependendo da complexidade do modelo e do algoritmo empregado para otimizar os parâmetros, as intensidades espectrais são obtidas com precisão diferente. Um destes algoritmos é descrito por MARGUARD e foi utilizado na elaboração do software AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), conforme citação de JANSSENS e ADAMS (1989).

### 1.3.1. CALIBRAÇÃO

A relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento em uma amostra, depende de vários fatores que serão descritos mais adiante. Um destes fatores está relacionado a calibração do sistema de fluorescência de raios X e depende da geometria do sistema fonte-amostra-detector, sendo por isso denominado de fator de geometria.

Segundo ORLIC *et al.* (1987), o fator de geometria não é uma função constante da forma e dimensões do colimador, mas sim da matriz analisada. Para amostras espessas e transparentes, como soluções aquosas e amostras biológicas, a contribuição para a medida da intensidade das linhas características para diferentes camadas da amostra decrescerá com o aumento da profundidade da camada, não somente devido aos efeitos de absorção, mas também devido a diminuição da área efetiva da amostra.

Usando um tubo de raios X com anodo de Mo e excitação secundária com folhas de alta pureza de Zr, Mo e Ag, e detecção com um semicondutor de Si(Li) de 30 mm<sup>2</sup> e janela de 0,012 mm de Be, acoplado a um multicanal e a um computador pessoal, foi possível determinar as concentrações elementares de amostras espessas, com um erro de cerca de 3%, enquanto que considerando-se o fator de geometria constante o erro pode chegar a mais de 20%.

A calibração de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia com fonte anelar de Cd-109 e detector de Si(Li), utilizando padrões espessos e padrões finos de um único elemento é apresentada por YAP et al. (1987), onde os dados espectrais analisados com o programa AXIL.

Para a calibração das linhas  $K_{\alpha}$  eles utilizaram padrões espessos de 9 elementos (Fe, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Nb e Mo) em forma de pastilhas de 25 mm de diâmetro e prensados hidráulicamente a 44.000 psi durante aproximadamente 10 minutos. Padrões finos de 6 elementos (Mn, Cu, Zn, Se, Sr e Mo) preparados pela deposição de padrões comercialmente disponíveis em filtro de papel Whatman ou Milipore de 47 mm de diâmetro, também foram utilizados para a calibração das linhas  $K_{\alpha}$ , para a calibração das linhas  $L_{\alpha}$  usaram padrões espessos de 5 elementos (Ba, Ta, W, Pt e Pb) e padrões finos de 5 elementos (Mn, Cu, Zn, Se, Sr e Mo).

De acordo com os autores citados acima os erros observados para o fator de geometria para padrões finos e espessos foram de cerca de 10%. Esses desvios são atribuídos a erros no cálculo da absorção efetiva média nos padrões espessos, erros sistemáticos nos valores das seções de choque obtidas de dados tabulados e erros sistemáticos na massa por unidade de área para os padrões finos.

### 1.3.2. CORREÇÃO DOS EFEITOS DA ABSORÇÃO

Dois métodos para o cálculo das correções da matriz são comuns. O primeiro método é baseado nos coeficientes de influência que podem ser avaliados teoricamente ou experimentalmente. Estes procedimentos de correção empírica tem sido usados para minimizar as interações interelementares desde 1950. Em princípio, este método consiste na correção da inten-

sidade do elemento para a influência de um elemento interferente, usando o produto da intensidade do elemento interferente (ou sua concentração) e um fator de correção constante.

O segundo é o método dos parâmetros fundamentais desenvolvido por CRISS e BIRKS (1968) a uns 25 anos atrás. O método se baseia na solução analítica de equações teóricas, que descrevem a dependência da intensidade dos raios X característicos do elemento de interesse na amostra, em uma dada geometria de excitação-deteção.

Este método tem a vantagem de não necessitar de um número muito grande de padrões, pois depende essencialmente de constantes físicas fundamentais conhecidas, como o rendimento de fluorescência, a eficiência do detector, a intensidade relativa das linhas  $K_{\alpha}$ , etc.

Já no método empírico, para a análise de  $n$  elementos, há a necessidade de preparar  $2^{n-1}$  padrões, sendo que cada padrão deve conter todos os elementos, englobando a faixa de concentração de interesse.

#### 1.3.2.1. MÉTODO DA RADIAÇÃO ESPALHADA

Quando os fótons de energia  $E_0$  incidem na amostra, uma fração deles interage pelo processo fotoelétrico, produzindo vacâncias nos átomos com conseqüente emissão de radiação fluorescente. Uma outra fração pode sofrer espalhamento elástico ou inelástico, produzindo dois picos no espectro. Um de energia  $E_0$ , chamado pico de espalhamento coerente ou Rayleigh, e outro com uma energia  $E' < E_0$ , chamado de incoerente ou Compton, cuja energia depende dos ângulos de incidência e de emergência.

Recentemente, progressos significativos tem sido obtidos com o uso dos picos de radiação de excitação espalhados coerente e incoerentemente, pois as intensidades destas radiações podem ser usadas para obter informações sobre a composição e a massa da amostra.

Este método inclui, segundo van GRIEKEN *et al.* (1986), cálculos do coeficiente de absorção de massa, fatores de correção da intensidade, massa ou espessura da amostra, número atômico médio e concentração de elementos leves representativos para as correções da matriz pelos parâmetros fundamentais.

O espalhamento coerente dos raios X primários na espectrometria fluorescente é determinado qualitativamente pelo número atômico efetivo da matriz, pela energia do feixe incidente e pela geometria do sistema fonte-amostra-detector.

A energia do pico de espalhamento Compton é dependente da energia da radiação primária e da geometria do sistema, mas independe da natureza do material. Portanto, as intensidades relativas dos espalhamentos incoerente (Compton) e coerente (Rayleigh) são determinadas por 3 fatores: o número atômico efetivo da matriz, a energia dos raios X primários e o ângulo entre o feixe incidente e o emergente (geometria do sistema).

O espalhamento Compton é mais pronunciado quando a matriz é dominada por elementos de baixo número atômico e portanto a razão do espalhamento incoerente/coerente é maior para matrizes de baixo número atômico e altos valores de energia e mínimo para matrizes de alto número atômico e energias mais baixas.

JOHNSON e STOUT (1958) apresentam espectros da radiação espalhada para 4 matrizes diferentes (parafina, ácido bórico, sulfato de cálcio e sulfato de bário), cada uma

com três diferentes alvos de tubos de raios X, usado para excitar os raios X fluorescentes.

Matrizes orgânicas, compostas principalmente de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, apresentam uma vantagem para a espectrometria de raios X: a profunda penetração da radiação de excitação e emergência dos raios X fluorescentes. Então, pode-se medir baixas concentrações de elementos pesados contidos na amostra, por exemplo, Cu, Zn, Mn e Fe.

GIAUQUE *et al.* (1979) descreveram um método para a determinação direta de elementos traços em matrizes leves, baseando-se no fato de que o coeficiente de absorção de massa para o espalhamento incoerente de energia 17,4 keV (Mo  $K_{\alpha}$ ) é relativamente constante para os elementos desde o Li ( $Z = 3$ ) até o Ca ( $Z = 20$ ). Conseqüentemente a radiação  $K_{\alpha}$  do Mo, espalhada incoerentemente, corrigida para a absorção da matriz, pode servir como um padrão interno, que compensa variações na massa da amostra, corrente e tensão do tubo, e geometria da amostra.

Amostras padrões de 200 a 250 mg de carvão (SRM 1632 coal) foram pulverizadas e o pó distribuído entre 2 discos, que foram então prensados e analisados. Além destas amostras, foram ainda analisados padrões de folhas de árvores de pomar (SRM 1571 orchard leaves) e fígado bovino (SRM 1577 bovine liver) com massa de aproximadamente 250 a 350 mg, prensadas em forma de discos de 2,5 cm de diâmetro. Cerca de 20 amostras contendo aproximadamente 0,5 ml de petróleo (SRM 1634 fuel oil EA) também foram analisadas. A padronização para a maioria dos elementos foi feita com soluções aquosas diluídas de até aproximadamente 100 ppm.

### 1.3.2.2. MÉTODO DA TRANSMISSÃO

O método da transmissão utilizado para a correção da absorção, baseia-se na medida da intensidade dos raios X de um alvo, colocado em uma posição adjacente à amostra. Desta forma a atenuação pela amostra para os raios X produzidos pelos elementos presentes no alvo pode ser determinada pela razão entre as intensidades dos raios X dos elementos do alvo, medidas com e sem a amostra.

O efeito da matriz determinado experimentalmente pelo método da transmissão tem se mostrado preciso para amostras numa faixa ampla de valores do coeficiente de absorção. Este método se aplica a qualquer tipo de amostra, independente do estado físico, desde que os elementos estejam dispersos homoganeamente e a amostra não absorva muito a radiação fluorescente.

Um método que permite a determinação quantitativa de elementos com uma precisão de  $\pm 10\%$  sem o uso de padronização interna foi desenvolvido por LEROUX e MAHMUD (1966). Foram feitas pastilhas com ácido bórico e celulose, misturadas em proporções apropriadas com a amostra e verificou-se que a mistura de ácido bórico com a amostra em proporções adequadas aumenta a transmissão e diminui o *enhancement*.

GIAUQUE *et al.* (1973) utilizaram excitação monoenergética, correção para os efeitos da absorção, calibração da geometria com padrões de filme fino, para o qual os efeitos de absorção são desprezíveis e seção de choque e rendimento de fluorescência teóricos, para a análise de amostras biológicas (NBS SRM 1571 *orchard leaves*) preparadas na forma de pastilhas de 2,54 cm de diâmetro e massa de  $30 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os valores certificados.

Além destas amostras, outras de origem geológica e de cerâmica foram preparadas em filtro Millipore com massa de  $5 \text{ mg.cm}^{-2}$  e os resultados comparados com os obtidos por ativação neutrônica. Neste trabalho ainda foram analisadas amostras de particulados de ar com massa de  $5 \text{ mg.cm}^{-2}$ .

Um outro trabalho onde os fatores de correção da absorção são determinados pelo método da transmissão é o apresentado por HALLAK e SALEH (1983). Estes autores desenvolveram um método que permite calcular os fatores de correção da absorção na faixa de 1,0 - 5,0 keV usando uma fonte de excitação de Fe-55. Através de um processo iterativo e dos fatores de absorção medidos experimentalmente entre 6,0 e 20,0 keV com fonte de Cd-109, pode-se obter os coeficientes de absorção para energias mais baixas associados aos saltos de absorção.

O método proposto foi verificado analisando-se amostras padrões de solo (Soil-5) distribuídas pela IAEA, diluídas primeiramente com celulose na proporção de 1:10 e prensadas na forma de pastilhas com cerca de  $100 \text{ mg.cm}^{-2}$  de espessura. Os resultados obtidos mostram uma boa concordância com os valores certificados para elementos desde o Al até o Ti.

Já a seleção da espessura da amostra, com a finalidade de se obter um bom limite de detecção para diferentes elementos em amostras biológicas foi discutida por KUMAR et al. (1989). A determinação experimental da correção da absorção devido a matriz foi comparada com estimativas teóricas para uma matriz de celulose, que é mais ou menos idêntica à matriz biológica.

A validade do método foi primeiramente verificada comparando-se valores experimentais com valores teóricos para amostras de matriz conhecida e segundo pela análise de padrões biológicos NBS SRM 1573, na forma de pastilhas com espessura variando de 30 a  $682 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Em todas as amostras foi

possível a determinação de oito elementos (K, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb e Sr).

Os autores concluem que o método da emissão-transmissão para a avaliação do fator de correção da absorção, pode ser usado com confiança para todos os elementos com número atômico igual ou maior a 25, em amostras biológicas em forma de pastilhas, de espessura igual ou menor do que  $70 \text{ mg.cm}^{-2}$  e excitação com fonte anelar de Cd-109.

Uma modificação do método da emissão-transmissão desenvolvido por GIAUQUE *et al.* (1979) para a determinação do fator de correção da absorção com alvo multielementar, para análise de elementos traços foi proposta por MARKOWICZ e HASELBERGER (1992).

Segundo estes autores na análise de materiais contendo elementos em baixa concentração e/ou elementos em alta concentração, o método proposto por GIAUQUE *et al.* (1979) pode levar a resultados imprecisos, devido as descontinuidades na relação entre o coeficiente de absorção de massa e a energia.

Cerca de 0,5 g de amostras de carvão foram moídas e prensadas em forma de pastilhas de 2,5 cm de diâmetro sem qualquer material ligante. Para a excitação dos raios X característicos foi usada uma fonte radioisotópica de Cd-109 (9 mCi) e a detecção realizada com um semiconductor de Si(Li), acoplado a um analisador multicanal.

Os espectros obtidos foram avaliados com o programa AXIL e para a correção da concentração dos elementos em alta concentração foi utilizado um processo iterativo aplicado aos cortes (*edges*) de absorção, de forma a obter uma curva que melhor relacione a energia com as medidas realizadas pelo método da transmissão. Para tais medidas foi utilizado um alvo multielementar espesso, contendo Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Zr e Pb, foi usado para as medidas da transmissão e o material a ser

analisado continha alguns elementos em alta concentração, como Fe e Ca.

### 1.3.2.3. OUTROS MÉTODOS

REUTER (1975) determinou simultaneamente dez elementos: P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn e Br, usando uma técnica numérica para correção dos efeitos de absorção pela matriz de celulose pura de amostras de plantas. O limite de detecção obtido está na faixa de poucos ppm para elementos do Mn ao Sr e a precisão em torno de  $\pm 13\%$  para S e P.

Os padrões foram preparados pela deposição de 100  $\mu\text{l}$  de solução em papel de filtro Whatman nº 1, de 3,33 cm de diâmetro, sendo que as soluções padrões continham 1000 ppm para elementos mais pesados que o Ca e 10.000 ppm para elementos mais leves e as amostras com aproximadamente 37  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , foram excitadas com tubo de Rh e detectadas por um semicondutor de Si(Li).

Para a correção da absorção, o método utiliza um processo iterativo, assumindo inicialmente que a amostra seja constituída de celulose pura. As concentrações dos elementos são então calculadas e a fração da celulose obtida por diferença.

Padrões certificados NBS *orchard leaves* foram analisados e apresentaram um precisão de 5 a 10% para elementos acima do Ca, porém a porcentagem de precisão diminui com o decréscimo do número atômico.

HULLET *et al.* (1978) usaram um monocromador de grafite pirolítica para isolar a linha  $K_{\alpha}$  da Ag com tubo de Mo, como fonte de excitação e um detector semicondutor de Si(Li) para a análise de várias amostras de aço inoxidável. Pa-

ra a calibração usaram padrões metálicos puros de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb e Mo.

A correção dos efeitos da absorção e do *enhancement* foi efetuada através de um processo iterativo. Tais efeitos são muito mais severos para amostras de aço inoxidável do que para amostras biológicas, porque a radiação de excitação tem menor poder de penetração e ainda porque elementos de maior número atômico podem excitar os mais leves.

Van DYCK et al. (1980) desenvolveram um método que permite calcular os coeficientes de absorção para qualquer energia e para qualquer amostra, sem qualquer medida adicional. Para isto utilizam a razão dos sinais característicos dos raios X de um fio de Zr colocado em frente da amostra e uma folha de Pd colocada atrás da amostra, ambos em uma geometria fixa.

A partir das medidas experimentais do coeficiente de absorção para a energia da linha L do Pd (2,9 keV), os coeficientes para energias mais altas são calculados. A correção para o *enhancement* da folha de Pd pela amostra é realizada através de um processo iterativo, obtendo-se uma precisão de 2% ou melhor na determinação do coeficiente de absorção para amostras homogêneas em uma única medida.

## 2. UTILIZAÇÃO DA VINHAÇA COMO ÁGUA DE IRRIGAÇÃO E FERTILIZANTE

A vinhaça também chamada de vinhoto, calda, restilo, garapão, caxixi, etc. é uma água residuária proveniente das destilarias de álcool. Este subproduto tem causado grandes controvérsias devido aos efeitos poluidores que provoca nos cursos de água quando dispostos sem tratamento conveniente, conforme descrito por CAMHI (1979).

Os primeiros estudos referentes à composição química da vinhaça foram realizados por ALMEIDA (1952), ficando evidenciado, tratar-se de um líquido residuário contendo em média, mais de 93% de água. Dos constituintes sólidos 75% são de origem predominantemente orgânica, segundo CENTURIÓN et al. (1980).

A vinhaça também é rica em potássio e sulfato (0,1 a 4%) e contém teores menores de nitrogênio, cálcio e magnésio de acordo com estudos realizados por GLÓRIA et al. (1972, 1973); RODELLA et al. (1980); BITTENCOURT et al. (1978) e MEDEIROS (1981).

O efeito da aplicação da vinhaça no solo a longo prazo tem sido objeto de estudos mais recentes, tal como o realizado por RIBEIRO e SENGIK (1983), no qual foram estudados as alterações em algumas propriedades de dois solos submetidos à aplicação de vinhaça. Verificou-se que os cátions  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$  adicionados ao solo pela aplicação da vinhaça mantiveram-se em forma extraível, aumentando linearmente com a dose de vinhaça aplicada.

A importância do K no deslocamento dos íons  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ , tornando-os mais susceptíveis à lixiviação, é apresentada por CASARINI et al. (1985), que também ressalta a influência deste íon nas funções da microflora ativa (bactérias e fungos) contida nos solos.

Segundo CAMARGO et al. (1983) algumas características que sofreram influência sensível pela aplicação de vinhaça por longo tempo foram: saturação de K, capacidade de troca catiônica (CTC), micronutrientes (Zn, Cu, Fe e Mn), pH, condutividade elétrica, carbono orgânico e nitrogênio.

Em outro trabalho desenvolvido por RIBEIRO et al. (1983) foi verificado que o efeito da vinhaça sobre sobre a dispersão da argila em amostras de Latossolos depende da

concentração e do balanço de cátions na vinhaça, além da natureza da fração argila.

Na década de 80 surgiu a preocupação científica em relação à poluição de solos. Tendo o solo recuperado a sua capacidade de adsorção e de degradação de resíduos, passarão estes a poluir não apenas as águas superficiais, mas também as águas subterrâneas e ainda causar a salinização do solo (CENTURIÓN *et al.*, 1983).

NASCIMENTO F<sup>o</sup> (1978) e ANDRIOLI (1982) tem discutido aspectos básicos tais como a lixiviação, retenção e deslocamento dos solutos contidos na água e na vinhaça, respectivamente.

As alterações físico-químicas que podem ocorrer, vem sendo estudadas por vários pesquisadores, dentre os quais NUNES *et al.* (1981/82), que verificaram a ocorrência de lixiviação de K, Ca e Mg como efeito da aplicação de vinhaça em colunas de solo Podzólico Vermelho Amarelo, além de um decréscimo nos teores de alumínio trocável, de fósforo assimilável e de nitrato em um solo terciário.

A lixiviação de fosfato pela vinhaça foi estudada por LEAL *et al.* (1982), em um solo terciário representativo da região canavieira de Campos - RJ, através da incubação deste solo com doses crescentes de vinhaça e lixiviação com água. Foi verificado que os teores de fosfato lixiviados tendem a decrescer à medida que a dose de vinhaça aplicada aumenta. Esta redução parece decorrer do aumento da fixação biológica estimulada pela vinhaça.

Os efeitos da vinhaça sobre o pH do solo, a germinação e o acúmulo de potássio em milho foi estudado por SANTOS *et al.* (1981), verificando-se um decréscimo de 50 - 65% na taxa de germinação à medida que a dose de vinhaça aplicada

aumenta, houve ainda a elevação do pH e um aumento da porcentagem de potássio nos tecidos como resposta à aplicação de elevadas doses de vinhaça rica em potássio.

A aplicação prolongada da vinhaça em dois Latossolos foi também estudada por ORLANDO F<sup>o</sup> et al. (1983), onde de maneira geral observaram elevação do pH e dos teores de K, Ca e Mg, além da soma de bases e da capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva do solo.

## V. MATERIAIS

### 1. INSTRUMENTAÇÃO NUCLEAR

A instrumentação nuclear para a realização da fluorescência de raios X por dispersão de energia, consiste de um detector semicondutor de Si(Li), com janela de berílio de 25,4  $\mu\text{m}$  de espessura, com uma camada de ouro de 20 nm, com um diâmetro sensível de 5,1 mm e uma "camada morta" (*dead layer*) de 0,1  $\mu\text{m}$ , fabricado pela ORTEC, mod. SLP-06165-P, polarizado com -2 kV (módulo fonte de alta tensão ORTEC, mod. 459), acoplado a um módulo amplificador ORTEC, mod. 572, e placa analisadora de pulsos multicanal (ORTEC, mod. Spectrum ACE-4K), inserida dentro de um microcomputador da linha IBM PC AT 286.

### 2. CARACTERÍSTICAS DAS FONTES RADIOATIVAS

Para a excitação das amostras foram utilizadas fontes radioativas anelares de Fe-55 e Cd-109. A configuração dessas fontes radioativas pode ser observada na figura 5.

Com a utilização destas duas fontes, pode-se excitar as linhas  $K_{\alpha}$  dos raios X característicos na faixa de energia de 1,487 keV (Al) até 17,443 keV (Mo).

### 2.1 FONTE DE Fe-55

A fonte de Fe-55 utilizada neste trabalho é de formato anelar e tem um diâmetro interno de 12,6 mm e externo de 50,5 mm. A fonte, modelo NER-461, é encapsulada em aço inoxidável, e foi fabricada pela E. I. du Pont de Nemours & Co - Billerica - Massachusetts - USA, a atividade desta fonte é de 3,7 GBq (100 mCi) em 05/10/90.

Este radionuclídeo tem meia-vida de 2,7 anos e decai por captura eletrônica para Mn-55, emitindo raios X  $K_{\alpha}$  de 5,895 keV e raios X  $K_{\beta}$  de 6,491 keV, com intensidades relativas de 0,8819 e 0,1181, respectivamente.

### 2.2. FONTE DE Cd-109

A fonte de Cd-109 também tem formato anelar e é encapsulada em aço inoxidável, porém seu diâmetro interno é de 22,5 mm e o externo de 38,0 mm. Esta fonte foi fabricada pela Amersham International plc Amersham Laboratories - Amersham - Buckinghamshire - Inglaterra, e sua atividade em 26/04/90 era de 370 MBq (100mCi).

Este radionuclídeo tem uma meia vida de 1,27 anos, decai por captura eletrônica para Ag-109, emitindo raios X  $K_{\alpha}$  com energia de 22,103 keV e  $K_{\beta}$  de 25,008 keV, com intensidades relativas de 0,8277 e 0,1723, respectivamente. Além destes raios X, esta fonte também emite raios  $\gamma$  de 88 keV.

## 3. SISTEMA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR

A figura 6 apresenta um esquema do suporte confeccionado em acrílico transparente para o acondicionamento da amostra e da fonte radioativa de Fe-55.

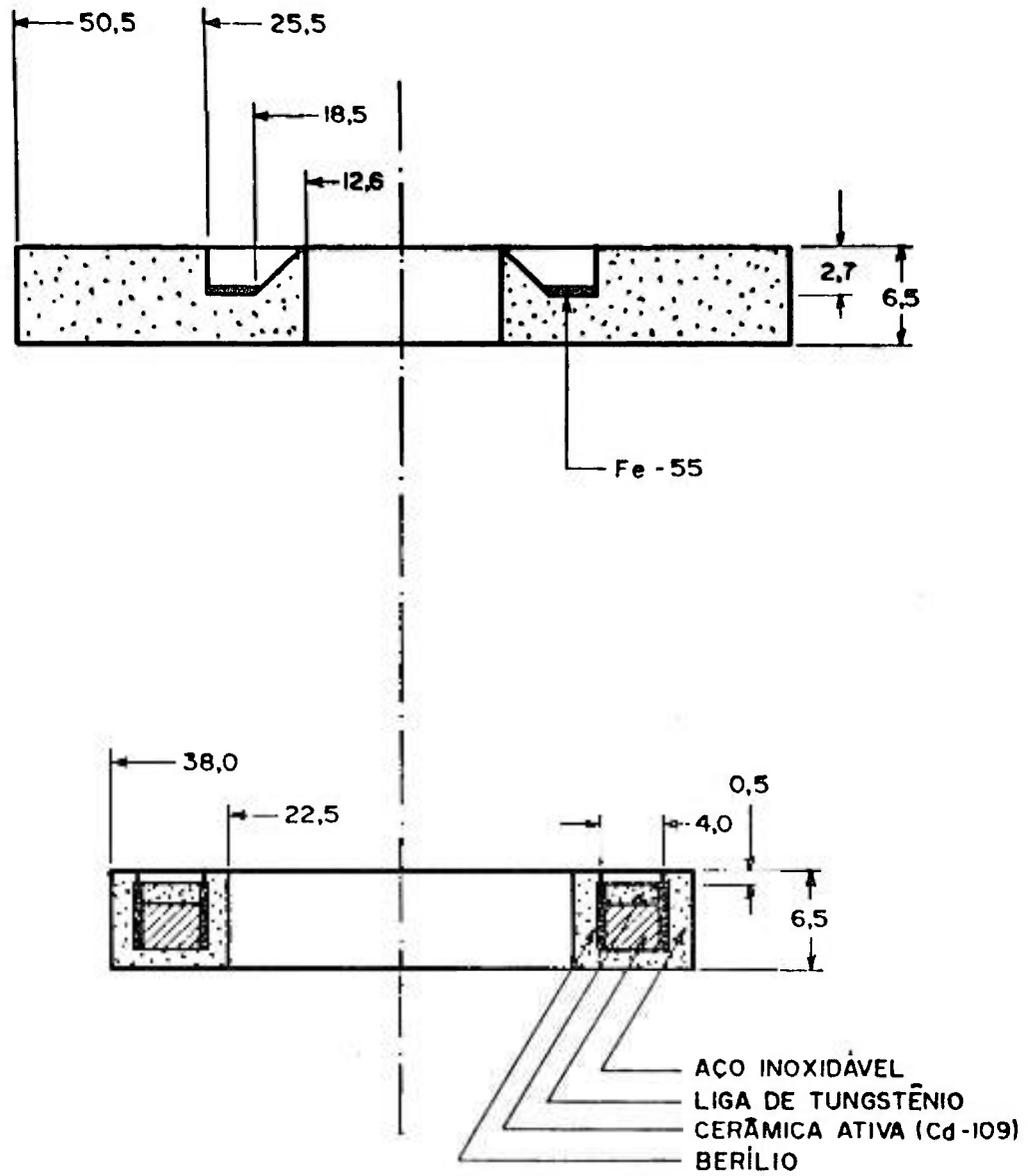


Figura 5. Configuração das fontes radioativas anelares de Fe-55 e Cd-109 (dimensões em milímetros).

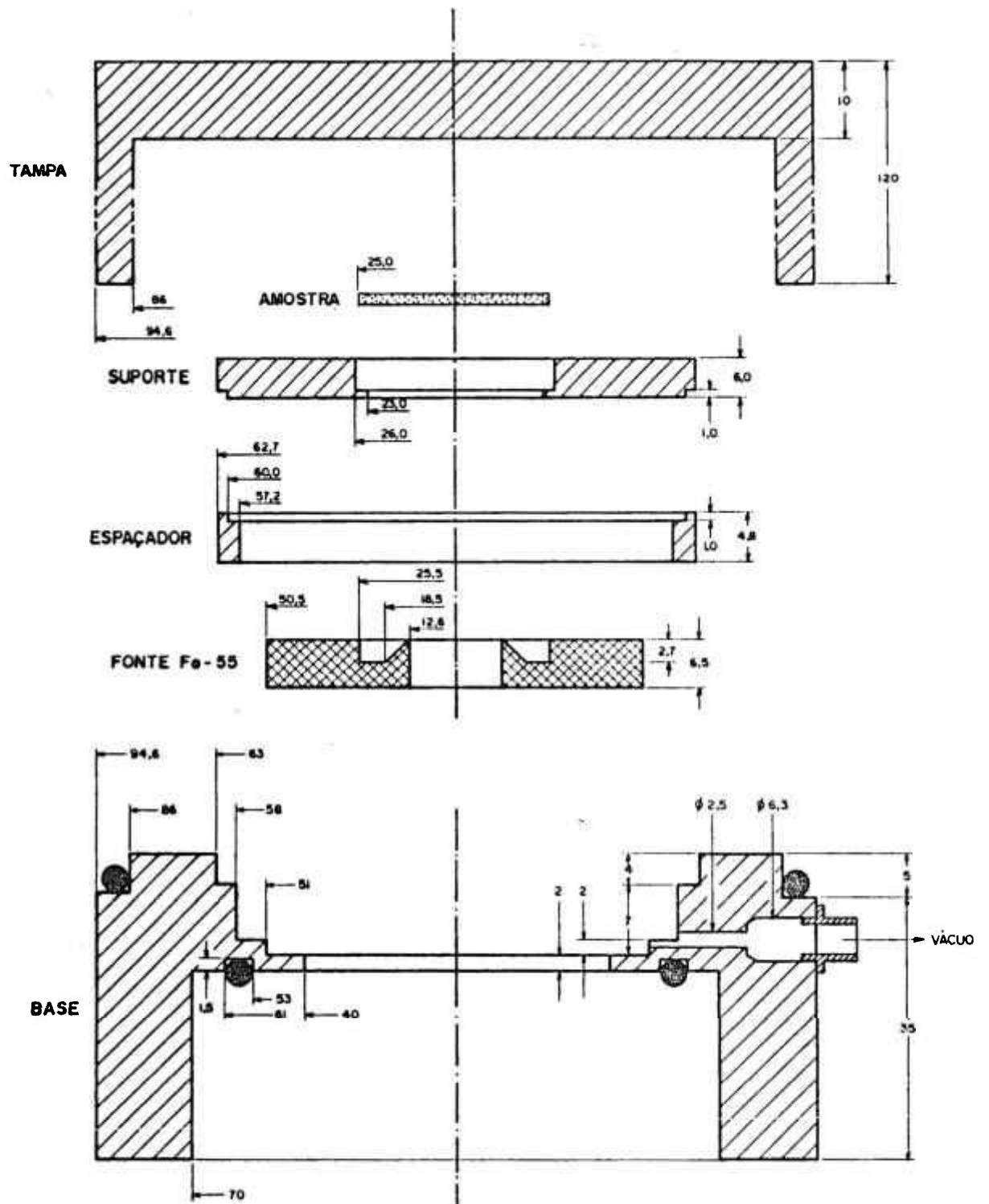


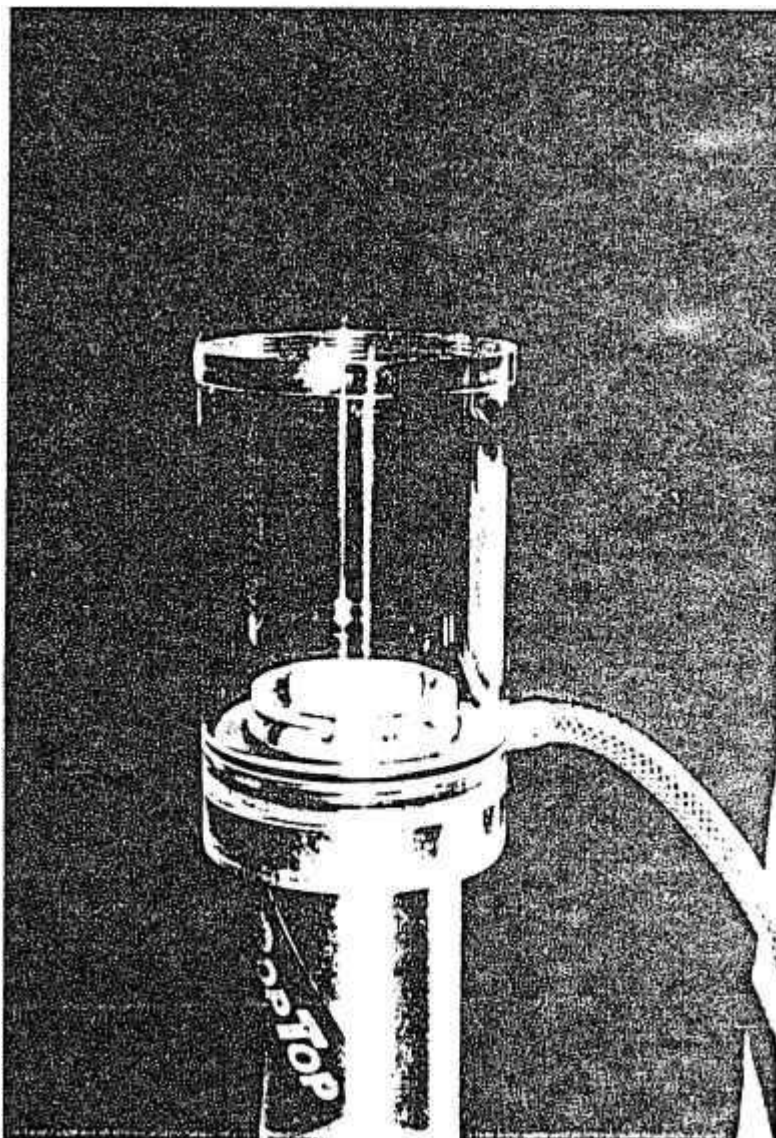
Figura 6. Esquema representando o suporte para a fonte radioativa de Fe-55 e amostra.

Este suporte consiste de uma base onde é acondicionada a fonte radioativa e a amostra, e uma tampa, a qual funciona também como uma proteção radiológica aos raios X oriundos da fonte. Para que se possa trabalhar sob vácuo, existe uma saída na parte inferior da base, ligada a uma bomba de vácuo. O conjunto é colocado diretamente na parte superior do criostato, sobre a janela de berílio do detector (fotografia 1).

A distância entre a amostra e o detector pode ser variada através do uso de espaçadores confeccionados também em acrílico transparente.

Para a excitação com Cd-109 foi colocado uma folha de Cd de 0,75 mm de espessura e diâmetro externo de 5,6 cm, com um orifício central de 9 mm de diâmetro, entre o detector e o suporte, a fim de se evitar que a radiação de 88 keV emitida por este radionuclídeo, interagisse por efeito Compton, diretamente com o detector, resultando em uma linha de base (*continuum*) muito alta.

Ainda para excitação com Cd-109, foi utilizado um colimador cônico de Al, entre a fonte e a amostra, com a finalidade de obter um feixe estreito de radiação incidente. Este colimador tem um diâmetro externo de 22,45 mm, compatível com o diâmetro interno da fonte radioativa (22,5 mm), 10 mm de altura e diâmetros internos superior e inferior iguais a 13,0 e 9,5 mm, respectivamente.



**Fotografia 1.** Suporte composto de base e tampa para o acondicionamento da fonte radioativa de Fe-55 e amostra.

#### 4. PREPARAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO TRATADOS COM VINHAÇA

##### 4.1. SOLOS UTILIZADOS

Para o estudo da movimentação de alguns elementos em colunas de solo tratados com vinhaça, foram utilizados dois tipos de solos de diferentes texturas: Latossolo Vermelho Escuro - série "Iracema", coletados no distrito de Tupi (solo argiloso) e Podzólico Vermelho Amarelo - Ribeirão Claro, distrito de Anhembi (solo arenoso), do município de Piracicaba, SP. Os solos foram coletados até a profundidade de 30 cm, secos ao ar, destorroados e passados em peneira de 2 mm.

##### 4.2. MONTAGEM DAS COLUNAS

As colunas de solo utilizadas são de acrílico transparente, com um diâmetro interno de 5,7 cm e 5 e 30 cm de altura. Para evitar o rompimento da coluna durante o acondicionamento do solo, foi colado na extremidade inferior da coluna um papel de filtro nº 589 (faixa azul) da Carl Schleicher & Schüll.

À parte inferior da coluna foi acoplada uma base com diâmetro interno igual a 6,4 cm e externo igual a 9,7 cm, com um orifício central de 3 mm de diâmetro, para o escoamento da vinhaça. Na parte superior desta base foi inserida uma tela de nylon, para assegurar que não ocorra o bloqueio da percolação da vinhaça pelas partículas do solo.

Com a finalidade de se evitar a compactação ou adensamento do solo durante a sua colocação nas colunas, foi utilizado um funil com um tubo de PVC, de comprimento igual ao das colunas, de forma que o solo seja colocado sempre da mesma altura. A acomodação do solo foi feita com o auxílio de um martelo de borracha, através de pancadas leves no sentido da base

para o topo da coluna, até que o nível de solo atinja a altura desejada (IAEA, 1976).

#### 4.3. TRATAMENTOS

Na primeira coluna o solo utilizado foi o Podzólico Vermelho Amarelo (classe textural arenoso) e na segunda e terceira colunas o Latossolo Vermelho Escuro (classe textural argiloso). Todas as colunas, com 30 cm de altura de solo, foram saturadas lentamente com água destilada e após isso adicionou-se uma dose de um litro de vinhaça nas de nº 1 e 2, dose esta equivalente a uma  $3920 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ . Já a coluna 3, recebeu uma dose de 1,5 litros, equivalente a  $5878 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ .

Uma quarta coluna, contendo apenas 5 cm de solo argiloso (LE) foi preparada e a ela adicionou-se uma dose de um litro de vinhaça ( $3920 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ).

A densidade média dos dois tipos de solo utilizados, foram de  $1,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para o solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo e de  $1,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para o solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro.

Quanto a definição da altura das colunas, testes preliminares, indicaram a percolação da vinhaça, nos primeiros 10 cm, desta forma utilizando-se colunas de 5 e 30 cm de altura, estaria assegurada a presença da vinhaça.

O teor de K na vinhaça proveniente da Usina Iracema - Iracemápolis (SP), determinado por fotometria de chama, no laboratório de Química Analítica do CENA foi de 0,24%.

Além destes solos, foram coletadas três amostras superficiais (5 cm de profundidade) de solo Latossolo

Roxo (classe textural argiloso) na Usina Iracema - Iracemópolis (SP), sendo a primeira delas o solo que não recebeu vinhaça (testemunha), a segunda coletada em um local onde adicionou-se vinhaça em pequena concentração (baixa concentração) e a última na borda de uma lagoa de deposição de vinhaça (alta concentração).

## 5. PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

Os padrões utilizados para se efetuar a calibração do sistema foram preparados em forma de pastilhas, pela diluição de elementos puros ou compostos simples, em ácido bórico, na proporção de 1:4. O ácido bórico foi escolhido como material ligante devido principalmente a pureza e número atômico baixo, além de apresentar um custo reduzido.

Desta forma, 100 mg do elemento puro ou composto foram diluídos com 400 mg de ácido bórico e prensados na forma de pastilhas a 10 toneladas ou  $2,03 \times 10^8$  Pa ( $2,9 \times 10^4$  psi) por aproximadamente 5 minutos, obtendo-se assim, uma densidade superficial de cerca de  $100 \text{ mg.cm}^{-2}$ .

Para a preparação das pastilhas, foi confeccionado um pelletizador em aço inoxidável especial (SAE 8620), o qual recebeu um tratamento especial, a fim de suportar as altas pressões aplicadas. O tratamento constou de uma camada de cementação de 0,6 - 0,8 mm, em seguida ele foi temperado, revenido e retificado até se obter as dimensões desejadas. Desta forma, pode-se obter pastilhas com um diâmetro de 2,5 cm.

Na confecção das pastilhas, usou-se uma prensa elétrica modelo Versa-Tester, fabricada pela Soil Test, EUA, com capacidade máxima de 15 toneladas.

## 6. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a percolação da vinhaça as colunas foram seccionadas em camadas de 1 cm de espessura e secas em estufa a 60°C por aproximadamente 24 horas.

As amostras secas de solo e também o ácido bórico (usado como ligante para a confecção das pastilhas) foram moídos em moinho de esteira, até se obter uma granulometria de 270 mesh (0,053 mm), e em seguida preparadas de forma idêntica à descrita para os padrões.

A fim de se verificar a validade do método proposto, amostras padrões de origem biológica, geológica e agronômica, tais como: sedimento de lago SL-1/AIEA, solo SOIL-5/AIEA e norita SARM-4/SABS foram também preparadas em forma de pastilhas e diluídas com ácido bórico. Convém ressaltar que estas amostras padrões foram utilizadas como recebidas em laboratório, não recebendo tratamentos adicionais de moagem ou peneiragem.

Para as medidas de transmissão um alvo espesso multielementar, contendo V, Mn, Cu, As, Br, Sr e Zr, foi preparado também em forma de pastilha.

## VI. METODOLOGIA

### 1. ESCOLHA DAS FONTES RADIATIVAS

As fontes radioativas, apesar de proporcionarem uma menor sensibilidade, oferecem simplicidade, são portáteis e de baixo custo.

Os radionuclídeos devem ser avaliados quanto a forma física e química disponível, pureza, meia-vida, atividade específica, toxicidade e custo. O problema da proteção geralmente limita a atividade das fontes em 3,7 GBq (100 mCi), com um fluxo de fótons na faixa de  $10^7$  a  $10^8$  fótons. $s^{-1}$ .

Os principais parâmetros que devem ser considerados no desenvolvimento de sistemas de raios X com fontes radioativas são:

- propriedades físicas e químicas da amostra;
- características da fonte radioativa;
- resolução e eficiência do detector;
- geometria fonte-amostra-detector.

### 2. GEOMETRIA FONTE-AMOSTRA-DETECTOR

A fim de se obter um limite mínimo de detecção com um dado fluxo, a geometria do sistema fonte-amostra-detector deve ser otimizada. Isto significa colocar a fonte tão

próxima quanto possível da amostra para aumentar a eficiência de excitação e ao mesmo tempo, colocar a amostra tão próxima quanto possível do detector para aumentar a eficiência de detecção.

Mesmo nos melhores sistemas, os fótons primários espalhados são responsáveis pela maior fração do *background* e a energia e a intensidade do espalhamento estão relacionadas ao ângulo de espalhamento. Por exemplo, para energias primárias menores que 50 keV o mínimo de energia retroespalhada ocorre a um ângulo de  $180^\circ$ , enquanto que o fluxo mínimo ocorre a  $90^\circ$ , segundo KNEIP e LAURER (1972).

O arranjo fonte-amostra-detector deve também minimizar o número de raios X diretamente transmitidos da fonte para o detector, minimizar o espalhamento e a fluorescência dos materiais do suporte da fonte, incluindo aqueles do próprio instrumento e também aumentar a razão fluorescência-espalhamento da amostra.

As duas configurações de fontes radioativas mais usadas são as em forma de disco e a anelar. A fonte em eficiente com detector de janela larga e se aplica a detectores cintiladores e proporcionais, enquanto que a anelar é geralmente usada para detectores de janela pequena e também quando a baixa atividade específica superficial da fonte necessita de uma grande área.

### 3. RELAÇÕES FUNDAMENTAIS ENTRE INTENSIDADE FLUORESCENTE E CONCENTRAÇÃO

Para excitação monoenergética, como as obtidas com alvos secundários e fontes radioativas, existe uma relação simples observada entre a intensidade de uma linha característica ( $K_\alpha$  e  $L_\alpha$ ) e a concentração de um elemento na

amostra. Assumindo uma amostra homogênea com espessura uniforme  $D$  e desprezando os efeitos de *enhancement*, a intensidade da linha  $K_\alpha$  de um elemento  $i$  produzida numa camada  $dx$  a uma profundidade  $x$  abaixo da superfície (figura 7) é produto de três probabilidades:

1. A probabilidade  $P_1$  de que a radiação de excitação com uma energia  $E_0$  alcance a profundidade  $x$  é dada por:

$$P_1 = \exp [-\mu_M(E_0) \rho_M x / \text{sen } \phi_1] \dots\dots\dots (2)$$

onde:

$\mu_M(E_0)$  = coeficiente de absorção de massa da matriz para fótons de energia  $E_0$ ,

$\rho_M$  = densidade da matriz e

$\phi_1$  = ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra), sendo que  $\mu_M$  pode ser calculado como a somatória do produto dos coeficientes de absorção de massa pela fração de peso de todos os elementos presentes na amostra, ou seja:

$$\mu_M(E) = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i(E) \dots\dots\dots (3)$$

onde:

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

$\mu_i$  = coeficiente de absorção de massa do elemento  $i$ .

2. A probabilidade  $P_2$  de que a radiação de excitação produza uma vacância nos átomos  $i$  na camada  $dx$  e que esta vacância ocasione a emissão de um fóton  $K_\alpha$  é dada por:

$$P_2 = \tau_i(E_0) \omega_{k_1} \left( 1 - \frac{1}{J_{k_1}} \right) f_i \rho_i dx \dots\dots\dots (4)$$

onde:

$\tau_i(E_0)$  = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento  $i$  na energia de excitação,

- $\omega_{k_1}$  = rendimento de fluorescência da camada K,
- $J_{k_1}$  = razão do salto (*jump*) K→L,
- $f_1$  = fração de fótons K emitidos como fótons  $K_\alpha$  e
- $\rho_1 dx$  = densidade superficial ( $g.cm^{-2}$ ) do elemento  $i$  na camada  $dx$ .

A tabela 2 apresenta os valores da energia da linha  $K_\alpha$  ( $E_1$ ), a energia de absorção da linha  $K_\alpha$  ( $E_{K_{abs}}$ ), a fração de fótons K emitidos como fótons  $K_\alpha$  ( $f_1$ ), o rendimento de fluorescência da camada K ( $\omega_{k_1}$ ) e a razão do salto K → L ( $1-1/J_{k_1}$ ) para alguns elementos passíveis de serem excitados com as fontes de Fe-55 e Cd-109.

Se os parâmetros fundamentais que dependem do elemento para uma dada energia de excitação ( $E_0$ ) forem agrupados em um termo  $K_1$ , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, a equação 4 pode ser reescrita como:

$$K_1 \rho_1 dx \dots\dots\dots (5)$$

onde:

$$K_1 = \tau_1 (E_0) \omega_{k_1} \left[ 1 - \frac{1}{J_{k_1}} \right] f_1 \dots\dots\dots (6)$$

3. A probabilidade  $P_3$  de que a radiação fluorescente da camada  $dx$  atinja o detector e produza um pulso eletrônico é dada por:

$$P_3 = \epsilon (E_1) \exp [-\mu_M (E_1) \rho_M x / \text{sen } \phi_2] \dots\dots\dots (7)$$

onde:

- $\epsilon(E_1)$  = eficiência do detector,
- $\mu_M(E_1)$  = coeficiente de absorção de massa da matriz, ambos na energia  $E_1$  dos fótons característicos e
- $\phi_2$  = ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente).

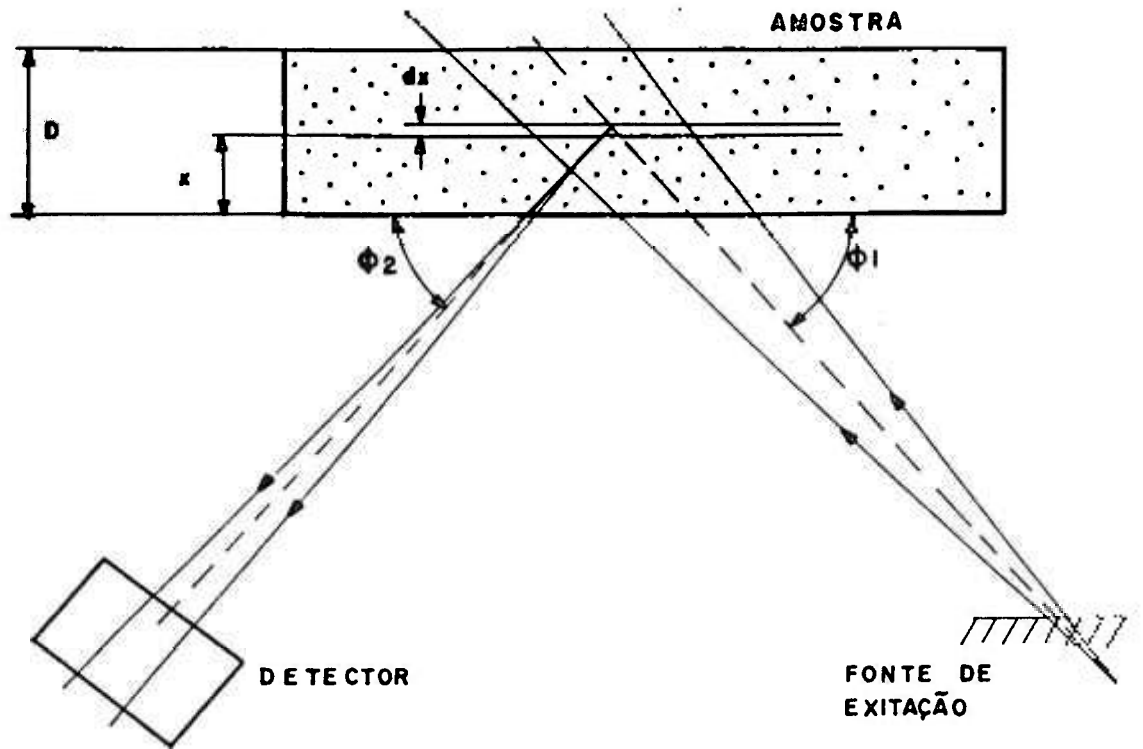


Figura 7. Esquema simplificado de produção dos raios X em uma amostra.

Tabela 2. Constantes físicas fundamentais para alguns elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV, segundo BERTIN, 1975 (variáveis definidas no texto).

El.	$E_1$ (keV)	$E (K_{abs})$ (keV)	$f_1$	$\omega_{k_1}$	$(1-1/J_{k_1})$
Al	1,487	1,559	1,0000	0,026	0,921
Si	1,740	1,838	1,0000	0,036	0,916
P	2,013	2,142	1,0000	0,047	0,911
S	2,307	2,470	0,9419	0,061	0,903
Cl	2,622	2,819	0,9253	0,078	0,895
K	3,313	3,607	0,8964	0,118	0,887
Ca	3,691	4,038	0,8883	0,142	0,890
Ti	4,509	4,964	0,8850	0,197	0,883
V	4,950	5,463	0,8835	0,227	0,886
Mn	5,895	6,537	0,8819	0,291	0,884
Fe	6,399	7,111	0,8816	0,324	0,878
Cu	8,041	8,980	0,8820	0,425	0,874
Zn	8,631	9,660	0,8796	0,458	0,868
As	10,532	11,863	0,8723	0,549	0,861
Br	11,908	13,475	0,8561	0,604	0,857
Rb	13,375	15,201	0,8523	0,653	0,854
Sr	14,142	16,106	0,8486	0,675	0,858
Y	14,932	17,037	0,8455	0,695	0,854
Zr	15,746	17,998	0,8426	0,715	0,852
Nb	16,583	18,987	0,8401	0,732	0,860

Desse modo a intensidade fluorescente do elemento  $i$  na camada  $dx$  pode então ser escrita como:

$$dI_i = G \left[ \exp \left( -\mu_H(E_0) \rho_H x / \sin \phi_1 \right) \right] \cdot \\ \left[ \tau_i(E_0) \omega_{k_1} \left( 1 - 1/J_{k_1} \right) f_i \rho_1 dx \right] \cdot \\ \left[ \varepsilon(E_i) \exp \left( -\mu_H(E_i) \rho_H x / \sin \phi_2 \right) \right] \dots \dots \dots (8)$$

que pode ser reescrita como:

$$dI_i = G \left[ \exp - \left( \mu_H(E_0) / \sin \phi_1 + \mu_H(E_i) / \sin \phi_2 \right) \rho_H x \right] \\ \left[ \tau_i(E_0) \omega_{k_1} \left( 1 - 1/J_{k_1} \right) f_i \right] \cdot \left[ \varepsilon(E_i) \right] dx \dots \dots \dots (9)$$

Pode-se definir o coeficiente de absorção de massa total ( $\chi_i$ ) como:

$$\chi_i = \mu_H(E_0) / \sin \phi_1 + \mu_H(E_i) / \sin \phi_2 \dots \dots \dots (10)$$

sendo:

$$K_i = \tau_i(E_0) \omega_{k_1} \left( 1 - \frac{1}{J_{k_1}} \right) f_i$$

A equação 9 pode ser reescrita então como:

$$dI_i = G \varepsilon(E_i) K_i \exp \left( -\chi_i \cdot \rho_H x \right) \rho_1 dx \dots \dots \dots (11)$$

onde a variável  $G$ , denominada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do instrumento, da corrente do tubo aplicada ou da atividade da fonte, etc., mas não do próprio elemento.

Integrando a equação acima sob a espessura  $D$  da amostra, obtém-se a intensidade fluorescente para um dado elemento  $i$ .

$$I_i = G \varepsilon(E_i) K_i \rho_i \frac{1}{\chi_i \rho_M} [1 - \exp(-\chi_i \rho_M D)] \dots\dots(12)$$

A razão  $\rho_i/\rho_M$  é a fração de peso do elemento  $i$  ( $W_i$ ), então:

$$I_i = G \cdot \varepsilon(E_i) \cdot K_i \cdot W_i \frac{1 - \exp[-\chi_i \rho_M D]}{\chi_i} \dots\dots(13)$$

Tomando:

$$S_i = G \cdot \varepsilon(E_i) \cdot K_i \dots\dots\dots(14)$$

a qual é denominada de sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento  $i$ , a equação 13 pode ser escrita como:

$$I_i = S_i W_i \frac{1 - \exp[-\chi_i \rho_M D]}{\chi_i} \dots\dots(15)$$

Se  $I_i$  é expressa em contagens por segundo e por mA,  $S_i$  tem as dimensões de contagens  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$ , considerando que a densidade superficial da amostra  $\rho_M D$  é expressa em  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Para amostras muito finas o produto  $\chi_i \rho_M D$  será tão pequeno em relação a unidade que a seguinte expansão em série pode ser usada:

$$\exp(-\chi_i \rho_M D) \approx 1 - \chi_i \rho_M D \dots\dots\dots(16)$$

podendo-se reescrever a equação 15 como:

$$I_i = S_i W_i \rho_M D = S_i m_i \dots\dots\dots(17)$$

onde:

$m_i = W_i \rho_M D =$  massa do elemento  $i$  por unidade de área ( $\text{g.cm}^{-2}$ ).

Para amostras infinitamente espessas o produto  $\chi_i \rho_M D \rightarrow \infty$  e a equação 15 torna-se:

$$I_i = S_i W_i / \chi_i \dots \dots \dots (18)$$

De maneira análoga, as mesmas equações podem ser obtidas para as linhas  $L_\alpha$ , onde logicamente, os parâmetros fundamentais terão outros valores.

#### 4. OBTENÇÃO DA INTENSIDADE FLUORESCENTE

Após a obtenção dos espectros de pulsos é feito um ajuste matemático a fim de se obter as áreas líquidas sob os fotopicos das linhas  $K_\alpha$ .

A análise dos espectros dos raios X característicos é bastante complexa, visto que na determinação da área líquida de uma determinada linha característica pode haver uma contribuição de outra linha característica de raios X L de elementos mais pesados, sobre os raios X K dos elementos leves (*enhancement*).

Além disso, deve-se também considerar os picos-soma e os picos-escape, que podem surgir, sobrepondo-se às linhas características dos raios X e contribuindo para uma deformação na forma do pico.

O pico-escape ocorre quando os raios X de um elemento qualquer presente em uma amostra, interagem por efeito fotoelétrico com os átomos de Si do cristal detector e ocasionalmente os raios X característicos do Si podem escapar do cristal, produzindo um pulso eletrônico cuja energia é igual

à diferença entre a energia do raio X  $K_{\alpha}$  característico do elemento constituinte da amostra e a energia do raio X  $K_{\alpha}$  do Si.

Já o pico-soma, ocorre quando dois fótons interagem simultaneamente com o detector, produzindo um pulso elétrico de amplitude correspondente à soma de suas energias. Assim em uma amostra com alta concentração de Fe, pode ocorrer a produção de pulsos elétricos proporcionais à energia de 6,399 keV (raio X  $K_{\alpha}$ ), 7,057 keV (raio X  $K_{\beta}$ ) e também às dos picos soma de 12,798 keV ( $K_{\alpha} + K_{\alpha}$ ), 14,114 keV ( $K_{\beta} + K_{\beta}$ ) e 13,456 ( $K_{\alpha} + K_{\beta}$ ).

Um programa aplicativo para microcomputador (software), denominado AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), desenvolvido por um grupo de pesquisadores da Universidade da Antuérpia, Bélgica, foi utilizado neste trabalho para o ajuste dos espectros dos raios X característicos.

Os parâmetros do ajuste se referem a área, posição e largura das funções que são basicamente gaussianas e que descrevem os picos característicos e a função do modelo do *background*. Um resumo do modelo de ajuste utilizado neste software é apresentado a seguir:

1. nos espectros de raios X,  $y_i$  é o conteúdo do canal e  $x_i$  é o número do canal (ou energia dos raios X);
2. para um certo número de dados de pontos  $(x_i, y_i)$  pode-se ajustar uma função, por exemplo uma função linear;
3. as linhas de raios X podem ser representadas por gaussianas e o *background* por uma linha contínua ou polinomial;
4. no método dos mínimos quadrados o ajuste é feito de forma que a soma dos quadrados da diferença entre o

valor medido e o calculado seja mínimo, esta diferença é chamada de qui-quadrado ( $\chi^2$ );

5. para funções não-lineares é necessário minimizar  $\chi^2$  por um processo iterativo, alterando os parâmetros da função e avaliando  $\chi^2$  até encontrar um valor mínimo, e

6. o processo iterativo termina quando a diferença percentual entre dois valores consecutivos de  $\chi^2$  for menor que 0,1%.

Após o término do ajuste do espectro de raios X, o programa fornece um relatório contendo as informações referentes à energia, área líquida do pico, os desvios padrões e o valor de  $\chi^2$ , para cada linha característica dos elementos selecionados no espectro de pulsos.

## 5. CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

A calibração pode ser feita com alvos espessos de elementos puros ou compostos simples, usando a equação 18, ou no caso mais geral a equação 15.

A sensibilidade  $S_1$  é relacionada aos parâmetros fundamentais  $K_1$  e a eficiência de detecção  $\epsilon(E_1)$  através de uma constante elementar independente, chamada de fator de geometria  $G$ , usando a equação 14.

Nesta equação a eficiência  $\epsilon(E_1)$  é dada por:

$$\epsilon(E_1) = \exp [-\mu_{ar}(\rho D)_{ar} - \mu_{Be}(\rho D)_{Be} - \mu_{Au}(\rho D)_{Au} - \mu_{SI}(\rho D)_{SI,DL}] \cdot [1 - \exp(-\tau_{SI}(\rho D)_{SI,CR})] \dots \dots \dots (19)$$

O primeiro termo entre colchetes considera a absorção dos raios X característicos com energia  $E_i$  no caminho percorrido. ou seja, a absorção pela camada de ar, pela janela de berílio do detector, pela camada de ouro e a camada morta de silício (*dead layer*).

O segundo termo descreve a eficiência intrínseca do detector para os raios X de energia  $E_i$ ; nesta equação,  $D_{Si,CR}$  é a espessura do cristal do detector.

Nesta equação  $\mu_{ar}$ ,  $\mu_{Be}$ ,  $\mu_{Au}$  e  $\mu_{Si}$  representam os coeficientes de absorção de massa total do ar, do berílio, do ouro e do silício, para a energia  $E_i$  de cada elemento  $i$ , e  $\tau_{Si}$  o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício na energia  $E_i$  do elemento. Os valores destes coeficientes são apresentados na tabela 3.

Usando os valores especificados da espessura dos absorvedores, o fator de geometria  $G_i$  é calculado para cada elemento, através da equação:

$$G_i = S_i / \epsilon(E_i) K_i \dots\dots\dots (20)$$

Este fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias e desse modo pode-se obter um fator de geometria médio dado por:

$$\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_i G_i \dots\dots\dots (21)$$

o qual é usado para calcular a sensibilidade para cada elemento, incluindo aqueles não medidos.

**Tabela 3.** Coeficientes de absorção de massa total ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) do berílio, do ouro, do silício e do ar ( $\mu_{Be}$ ,  $\mu_{Au}$ ,  $\mu_{Si}$ ,  $\mu_{ar}$  respectivamente, e coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do silício ( $\tau_{Si}$ ) para os elementos de interesse (BERGER e HUBBEL, 1987).

Elemento	$E_i$ (keV)	$\mu_{Be}$	$\mu_{Au}$	$\mu_{Si}$	$\mu_{ar}$	$\tau_{Si}$
Al	1,487	184,0	2129	548	1230,0	546
Si	1,740	114,0	1530	359	778,0	357
P	2,013	73,2	1120	2740	513,0	2740
S	2,307	48,1	2350	2020	346,0	2020
Cl	2,622	32,3	2240	1430	239,0	1430
Ar	2,957	22,3	2120	1020	168,0	1020
K	3,313	15,6	1710	747	120,0	745
Ca	3,691	11,2	1380	561	86,8	559
Sc	4,089	8,11	1080	427	63,9	425
Ti	4,509	6,00	855	327	47,7	325
V	4,950	4,50	683	252	36,0	251
Cr	5,412	3,44	548	196	27,5	195
Mn	5,895	2,66	444	154	21,2	153
Fe	6,399	2,09	362	123	16,5	121
Co	6,915	1,67	297	98	13,0	97
Ni	7,472	1,35	246	79	10,3	78
Cu	8,041	1,11	205	64	8,3	63
Zn	8,631	0,92	171	52	6,7	51
Ga	9,246	0,78	144	43	5,5	42
Ge	9,875	0,67	122	35	4,5	34
As	10,532	0,58	104	29	3,7	28
Se	11,208	0,51	89	24	3,1	24
Br	11,908	0,45	76	20	2,6	20
Rb	13,375	0,37	138	15	1,9	14
Sr	14,142	0,33	165	12	1,6	12
Y	14,932	0,31	166	11	1,4	10
Zr	15,746	0,29	145	9	1,2	9
Nb	16,583	0,27	127	8	1,1	7

## 6. CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO DA TRANSMISSÃO

Os efeitos de absorção são mais significativos para raios X fluorescentes do que para a radiação incidente, visto que os raios X característicos tem energia menor que a incidente, e o efeito fotoelétrico, responsável pela absorção na matriz, é inversamente proporcional à energia.

Desse modo, a sensibilidade da técnica de fluorescência de raios X decresce quando a espessura da amostra aproxima-se da espessura crítica (espessura além da qual não corresponde um aumento na intensidade dos raios X fluorescentes). É óbvio então que, mesmo em amostras finas, a sensibilidade analítica máxima é atingida para elementos emissores de raios X de baixa energia, ou seja, elementos de baixo número atômico ( $Z < 22$ ).

Para matrizes de baixo número atômico médio, altas sensibilidades analíticas são obtidas, visto que os efeitos da absorção são consideravelmente menores do que em matrizes de alto número atômico médio.

Dois processos de absorção pela amostra podem ocorrer, um da radiação de excitação e outro dos raios X dos elementos que constituem a amostra.

A absorção líquida considera estes dois efeitos de absorção na massa total da amostra. Integrando estes efeitos sob a espessura total de uma amostra homogênea, o fator de correção da absorção  $t_1$  pode ser escrito como:

$$t_1 = \frac{\chi_1 \rho_H D}{[1 - \exp(-\chi_1 \rho_H D)]} \dots \dots \dots (22)$$

Na análise de pastilhas finas (espessura abaixo do valor crítico) de matrizes de diferentes origens, a absorção da matriz pode ser estimada através do método da transmissão.

Este método baseia-se na medida da intensidade dos raios X emitidos por um alvo colocado em uma posição adjacente à amostra. Inicialmente mede-se o alvo (irradiador) emitindo radiação fluorescente a várias energias, e depois mede-se novamente colocando-se a amostra entre a fonte excitadora e o alvo. A atenuação da amostra para os raios X produzidos pelos elementos presentes no alvo é dada por:

$$R_1 = \frac{I_1^{S+T} - I_1^S}{I_1^T} = \exp(-\chi_1 \rho_H D) \dots \dots \dots (23)$$

onde:

$R_1$  = atenuação total da amostra para os raios X produzidos pelos elementos do alvo,

$\rho_H D$  = densidade superficial da amostra,

$\chi_1$  = coeficiente de absorção de massa da amostra total (equação 10) e

$I_1^{S+T}$ ,  $I_1^S$  e  $I_1^T$  = intensidade dos raios X da amostra com o alvo, da amostra e do alvo, respectivamente.

Para diminuir o erro no cálculo dos  $R_1$  é bastante conveniente que o alvo não contenha elementos presentes na amostra, e desse modo  $I_1^S = 0$ .

A relação entre  $\chi_1$  e a energia  $E_1$  dos raios X não é uma função matemática simples, e o seu uso para estimar os valores de  $\chi_1$  para os outros elementos não constituintes do alvo, mas presentes na amostra, torna-se bastante trabalhoso.

Entretanto, a função matemática entre o coeficiente de absorção de massa  $\mu_H$  e a energia E dos raios X dos diferentes elementos é bastante simples:

$$\mu_H(E) = \alpha E^\beta \dots\dots\dots(24)$$

Assim, procura-se estimar os valores de  $\mu_H$  para os elementos contidos no alvo e depois intrapolar por esta função os contidos na amostra. Esta estimativa pode ser feita através da seguinte maneira:

1. o coeficiente de absorção de massa total  $\chi_1$  é obtido experimentalmente para diferentes energias  $E_1$ , através das medidas de transmissão (equação 23).

$$\chi_1 = \frac{-\ln R_1}{\rho_H D} \dots\dots\dots(25)$$

onde a densidade superficial  $\rho_H D$  da amostra é medida com o auxílio de uma balança analítica;

2. usando inicialmente os valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , obtidos por uma regressão linear de  $\ln \chi_1$  vs  $\ln E$ , uma primeira estimativa de  $\mu_H(E_0)$ , equação 10, é obtida como a média de todos os pontos experimentais, ou seja:

$$\mu_H(E_0) = \frac{1}{n} \sum (\chi_1 - \alpha E_1^\beta / \text{sen } \phi_2) \text{sen } \phi_1 \dots\dots(26)$$

3. o próximo valor de  $\mu_H(E_1)$  é calculado usando a estimativa de  $\mu_H(E_0)$  através da equação 10;

4. com estes valores é feita uma regressão linear entre  $\ln \mu_H(E_1)$  vs  $\ln E_1$ , fornecendo uma nova estimativa de  $\alpha$  e  $\beta$ , e

5. através de um processo iterativo, o procedimento é então repetido a partir do item 2, até que a diferença entre dois valores sucessivos de  $\mu_H(E_0)$  seja menor que 1%.

Este processo permite determinar a correção da absorção para a faixa de energia de 5,0 a 20,0 keV, com excitação por Cd-109, e logo após a concentração elementar  $W_1$ , pode então ser obtida pela equação 15.

Entretanto para a faixa de energia de 1,0 a 5,0 keV, a determinação do coeficiente de absorção se torna difícil, visto que para esta faixa de energia a amostra não é transparente aos raios X, e o método do irradiador não pode ser aplicado. Além disso, a energia de excitação do Cd-109 é muito elevada em relação aos cortes de absorção dos elementos de número atômico menor que 24 (Cr).

Um outro método foi então desenvolvido a fim de se obter o coeficiente de absorção total para elementos de número atômico entre 13 e 23 (Al ao V).

Através das medidas experimentais dos coeficientes de absorção com Cd-109, para a faixa de energia de 5,0 a 20,0 keV, pelo método da transmissão, pode-se determinar o coeficiente de absorção total para o Fe-55, usando a equação 27, obtida a partir da equação 10, aplicada as duas fontes de excitação (Fe-55 e Cd-109).

$$\begin{aligned} \chi_{Fe}(E_1) = & \chi_{Cd}(E_1) \frac{\text{cosec } \phi'_2}{\text{cosec } \phi_2} + \chi_{Cd}(6,0\text{keV}) \frac{\text{cosec } \phi'_1}{\text{cosec } \phi_2} \\ & - \chi_{Cd}(22,6\text{keV}) \frac{\text{cosec } \phi_1}{\text{cosec } \phi_2} \left[ \frac{\text{cosec } \phi'_1 + \text{cosec } \phi'_2}{\text{cosec } \phi_1 + \text{cosec } \phi_2} \right] \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

onde:

$\phi'_1$  e  $\phi'_2$  = ângulos de incidência e de emergência para a excitação com Fe-55 e

$\phi_1$  e  $\phi_2$  = idem, para excitação com Cd-109.

Os valores dos coeficientes de absorção total para o Fe-55,  $\chi_{Fe}(E_1)$ , podem ser obtidos através da equação 27, para a faixa de energia de 1,0 a 5,0 keV. De maneira análoga à excitação com Cd-109, o coeficiente de absorção total para excitação com Fe-55 pode ser descrito por:

$$\chi_{Fe}(E_1) = \psi E_1^\delta \dots \dots \dots (28)$$

onde os valores de  $\psi$  e  $\delta$  são determinados por uma regressão linear entre  $\ln \chi_{Fe}(E_1)$  e  $\ln E_1$ .

A determinação da concentração elementar para esta faixa de energia (1,0 a 5,0 keV), através da excitação com Fe-55 pode então ser obtida através de um processo iterativo, onde são levados em consideração os valores dos coeficientes de absorção de massa total, associados aos saltos de absorção. Um resumo deste processo é apresentado a seguir:

1. o valor do  $\chi_{Fe}(EK_{abs})$  do elemento  $i$  é determinado pela equação 28; este valor corresponde ao corte superior do salto de absorção,  $\sigma_u$ ;

2. o valor do  $\chi_1(E_1)$  do elemento  $i$  é determinado pela equação 28 e o valor de  $t_1(E_1)$  é calculado usando a equação (22);

3. a concentração não corrigida  $W_{01}$  do elemento  $i$  é calculada pela equação 29 e a concentração  $W_{11}$  corrigida determinada pela equação 30:

$$W_{01} = \frac{I_1}{S_1 (\rho_M D)} \dots\dots\dots (29)$$

$$W_{11} = W_{01} t_1(E_1) \dots\dots\dots (30)$$

4. o corte inferior do salto de absorção  $\sigma_{L1}$  é determinado usando a equação:

$$\sigma_{L1} = \sigma_u [1 - W_{11} (1 - 1/J_{k_1})] \dots\dots\dots (31)$$

5. uma relação semelhante a da equação 28 é obtida, tendo a mesma inclinação  $\delta$  e passando por  $\sigma_{L1}$ ;

6. novos valores de  $\chi_2(E_1)$  e  $t_2(E_1)$  são determinados como no passo 2, e os passos 3 e 4 repetidos para determinar  $\sigma_{L2}$ ;

7. no processo iterativo, os passos de 2 a 5 são repetidos até que dois valores sucessivos de  $\sigma_L$  não difiram em mais de 1%, e

8. os valores de  $t_1$  e  $W_1$  são então calculados e o procedimento é repetido para o próximo elemento  $i$ .

A figura 8 apresenta um esquema simplificado dos passos do processo iterativo, usado para calcular os cortes de absorção e os fatores de correção da absorção, a fim de se determinar a concentração elementar das amostras excitadas com Fe-55.

Dois programas em linguagem Basic foram desenvolvidos com a finalidade de se agilizar os processos iterativos descritos acima e se encontram nos apêndices I e II, respectivamente, para as fontes de Cd-109 e Fe-55.

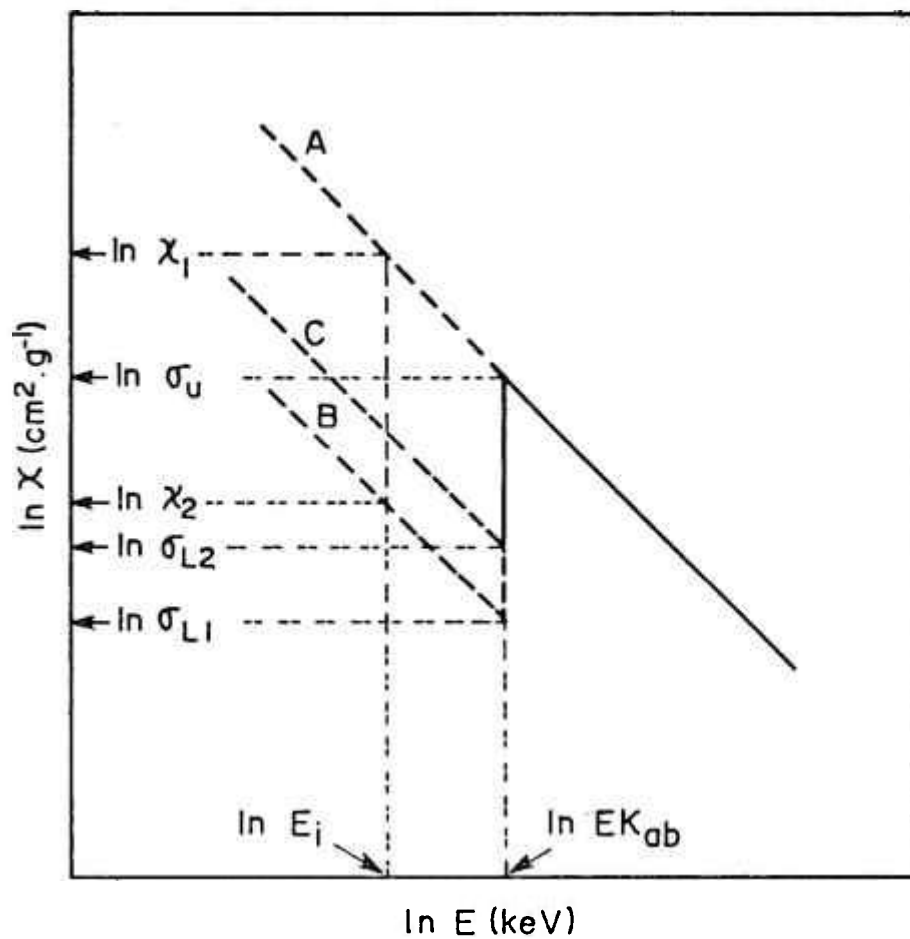


Figura 8. Representação esquemática do processo iterativo, para excitação com Fe-55, utilizado para o cálculo dos cortes de absorção e dos fatores de correção da absorção.

## VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. CALIBRAÇÃO COM PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Com a finalidade de se obter o fator de geometria médio, através da equação 20, foi determinada experimentalmente a sensibilidade (equação 15) através da medida dos padrões preparados como descrito no item V.4., para as faixas de energia de interesse, com excitação por Fe-55 e Cd-109.

O tempo de medida dos padrões varia de 300 a 600 s, para excitação com Fe-55 e de 300 a 1200 s para excitação com Cd-109. Deve-se ressaltar que este tempo pode ser bastante reduzido se os padrões não forem diluídos em ácido bórico.

A tabela 4 apresenta os valores experimentais obtidos para a sensibilidade e o fator de geometria individual para sete elementos excitados com Fe-55.

O ângulo de incidência foi determinado através da equação do espalhamento Compton, medindo-se as energias dos raios X emitidos pela fonte radioativa, espalhados de forma coerente e incoerente pela amostra. Conhecendo-se o ângulo de espalhamento, e considerando-se que com o uso do colimador o ângulo de emergência é de  $90^{\circ}$ , pode-se então determinar o ângulo de incidência; para o qual obteve-se o valor de  $45^{\circ}$ , para excitação com Cd-109. O mesmo valor foi utilizado para exci-

tação com Fe-55, pois a geometria do sistema fonte-amostra-detector foi a mesma.

Tabela 4. Sensibilidade experimental  $S_1^{exp}$  ( $cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ ) e fator de geometria  $G_1$  ( $s^{-1}$ ) para os padrões medidos com Fe-55.

Elemento	$S_1^{exp}$	$G_1$
Al	$4,23 \times 10^4$	37015
Si	$9,74 \times 10^4$	34351
S	$4,56 \times 10^5$	54907
K	$1,18 \times 10^6$	42737
Ca	$2,32 \times 10^6$	58249
Ti	$3,95 \times 10^6$	59510
V	$4,06 \times 10^6$	48797

A equação que descreve a relação entre a sensibilidade experimental  $S_1^{exp}$  e o número atômico  $Z$ , para excitação com Fe-55 foi determinada através de uma correlação polinomial linear de quarta ordem, obtendo-se a seguinte expressão:

$$S_1^{exp} = - 2,9970 \times 10^7 - 5,2366 \times 10^6 Z + 3,0373 \times 10^5 Z^2 - 6,4709 \times 10^3 Z^3 + 46,5291 Z^4 \dots \dots \dots (32)$$

O coeficiente de correlação  $R$  obtido foi de 0,9883, mostrando um bom ajuste dos dados experimentais obtidos, significativo ao nível de 1%.

O fator de geometria médio  $\bar{G}$ , obtido como a média dos fatores de geometria individuais  $G_1$  listados na tabela 5 foi de  $4,79 \times 10^4 s^{-1}$  para excitação com Fe-55.

A partir disto pode-se então calcular a sensibilidade para todos os elementos na faixa de interesse, incluindo aqueles não medidos.

A eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$  foi calculada através da equação 19, usando os valores dos coeficientes de absorção de massa total e para o efeito fotoelétrico listados na tabela 3, e os valores das espessuras dos absorvedores fornecidos pelo fabricante (ítem V.1.).

A tabela 5 apresenta os valores da eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$ , a constante dos parâmetros fundamentais  $K_1$  e a sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$  para os elementos na faixa de energia de 1,487 keV (Al) a 4,950 keV (V) e excitação com Fe-55.

Tabela 5. Eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$ , constante dos parâmetros fundamentais  $K_1$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e a sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para excitação com Fe-55.

Elemento	$\epsilon(E_1)$	$K_1$	$S_1^{calc}$
Al	0,3977	2,8735	$5,47 \times 10^4$
Si	0,5620	5,0453	$1,36 \times 10^5$
P	0,6496	7,7071	$2,40 \times 10^5$
S	0,7243	11,4661	$3,98 \times 10^5$
Cl	0,7918	16,0842	$6,11 \times 10^5$
K	0,8811	31,3367	$1,32 \times 10^6$
Ca	0,9097	43,7827	$1,91 \times 10^6$
Sc	0,9317	54,0554	$2,41 \times 10^6$
Ti	0,9476	70,0457	$3,18 \times 10^6$
V	0,9595	86,7133	$3,99 \times 10^6$

Uma correlação polinomial linear dos dados da sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$  e do número atômico  $Z$ , também para excitação com Fe-55 foi encontrada, obtendo-se a equação 33, com um coeficiente de correlação  $R$  igual a 0,9999, significativo a 1%.

$$S_1^{calc} = - 6,7559 \times 10^7 + 1,5837 Z - 1,3697 \times 10^6 Z^2 + 5,1399 \times 10^4 Z^3 - 691,6246 Z^4 \dots (33)$$

A relação entre a eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$  e o número atômico  $Z$ , para excitação com Fe-55, foi obtida através de uma correlação linear de terceira ordem, descrita pela equação 34, com um coeficiente de correlação igual a 0,9990, também significativo ao nível de 1%.

$$\epsilon(E_1) = - 5,1788 + 0,8057 Z - 3,6057 \times 10^{-2} Z^2 + 5,4936 \times 10^{-4} Z^3 \dots (34)$$

A figura 9 mostra a relação entre o número atômico do elemento  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{exp}$  e também com a sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$ , quando se utiliza excitação com fonte de Fe-55, enquanto que a figura 10 apresenta a relação entre o número atômico  $Z$  e a eficiência  $\epsilon(E_1)$  do detector de Si(Li), com a mesma fonte de excitação.

De maneira análoga os mesmos dados foram determinados para excitação com Cd-109. Os valores da sensibilidade obtidos experimentalmente pela medida de padrões na faixa de energia de 3 a 17 keV, e também os fatores de geometria individuais são apresentados na tabela 6.

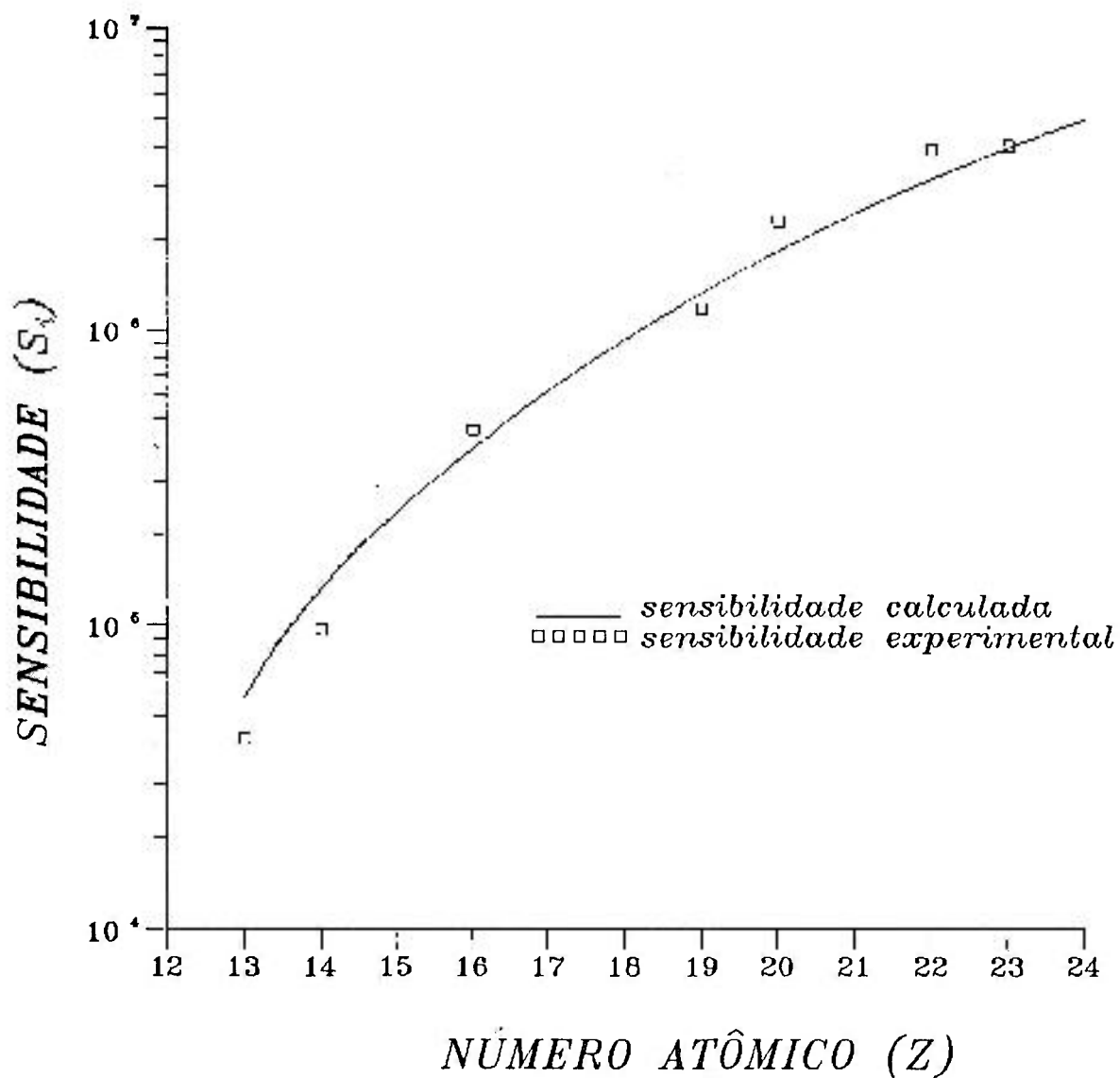


Figura 9. Relação entre o número atômico  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{exp}$  e calculada  $S_1^{calc}$ , para excitação com Fe-55.

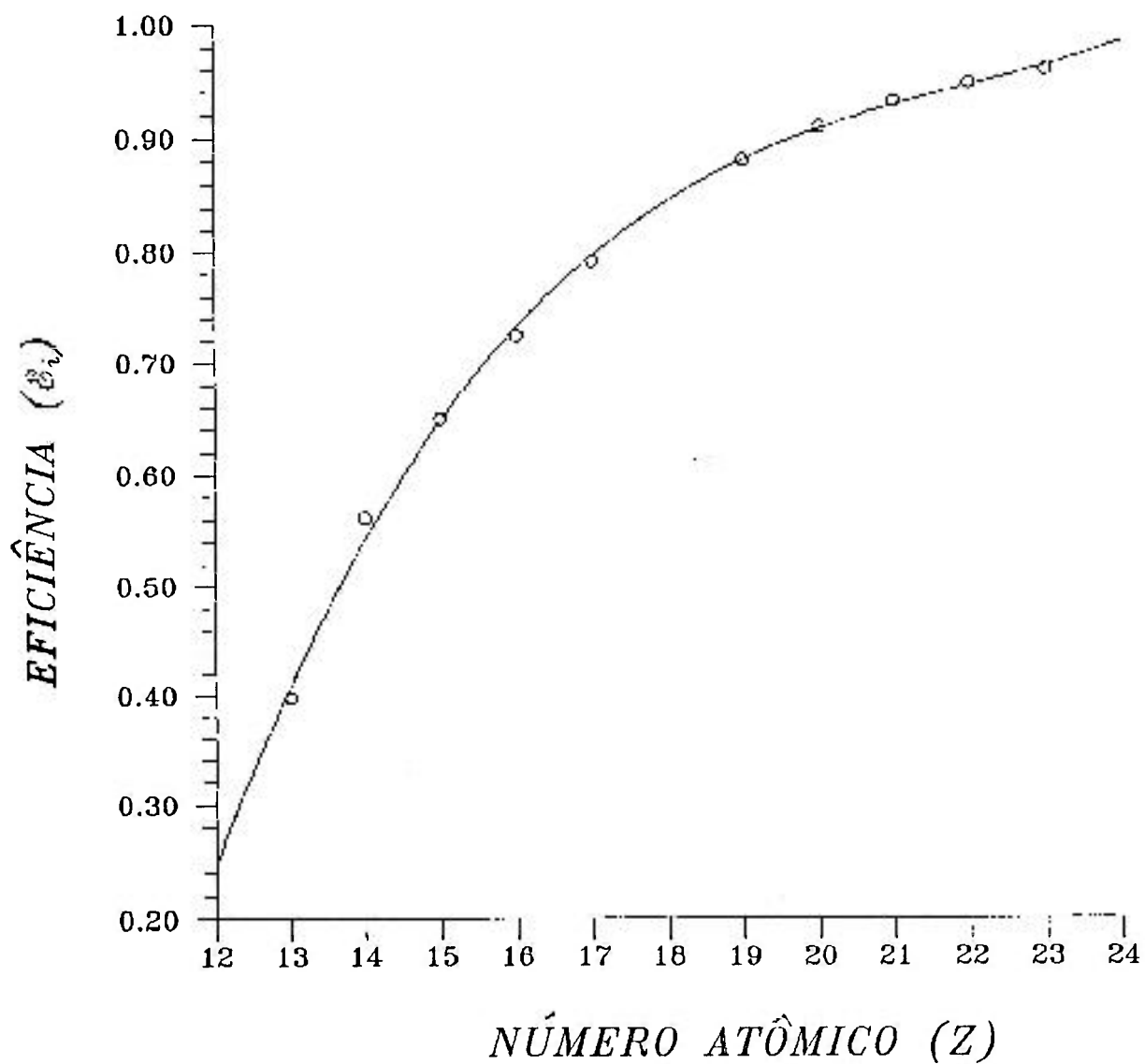


Figura 10. Relação entre o número atômico  $Z$  e a eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$  para excitação com Fe-55.

Tabela 6. Sensibilidade experimental  $S_1^{\text{exp}}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e fator de geometria  $G_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) para os padrões medidos com Cd-109.

Elemento	$S_1^{\text{exp}}$	$G_1$
K	$4,87 \times 10^3$	10004
Ca	$7,81 \times 10^3$	10009
Ti	$1,81 \times 10^4$	12145
V	$2,26 \times 10^4$	11251
Mn	$4,13 \times 10^4$	11883
Cu	$9,30 \times 10^4$	11701
Zn	$1,23 \times 10^5$	13062
Sr	$2,72 \times 10^5$	11563
Zr	$3,12 \times 10^5$	11133

A equação que descreve a relação entre o número atômico do elemento  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{\text{exp}}$ , para excitação com Cd-109 foi obtida da mesma forma que a descrita para excitação com Fe-55 e é dada por:

$$S_1^{\text{exp}} = - 5,9165 \times 10^5 - 6,9636 \times 10^4 Z + 2,4751 \times 10^3 Z^2 - 22,7266 Z^3 \dots \dots \dots (35)$$

com um coeficiente de correlação  $R$  igual a 0,9996, significativo ao nível de 1%.

O fator de geometria médio, obtido pela média de todos os valores individuais foi de  $1,14 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . A partir deste valor a sensibilidade pode então ser calculada para todos os elementos da faixa de interesse.

A tabela 7 apresenta os mesmos parâmetros da tabela 5, só que agora para excitação com Cd-109. A eficiên-

cia do detector  $\varepsilon(E_1)$ , para esta fonte de excitação, foi determinada pela equação 19, sendo os valores dos coeficientes encontrados na tabela 3 e as espessuras dos absorvedores descritas no item V.1.

A equação que descreve a relação entre a sensibilidade calculada  $S_1^{calc}$  e o número atômico do elemento  $Z$ , para excitação com Cd-109 apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9978, significativo ao nível de 1%, e pode ser descrita por:

$$S_1^{calc} = 2,2023 \times 10^5 + 2,3529 \times 10^4 Z - 9,7765 \times 10^2 Z^2 + 18,3844 Z^3 \dots \dots \dots (36)$$

Para excitação com Cd-109, a correlação obtida entre a eficiência do detector  $\varepsilon(E_1)$  e o número atômico  $Z$  é dada por:

$$\varepsilon(E_1) = 0,8262 + 0,1476 Z - 4,0042 \times 10^{-3} Z^2 + 3,6270 \times 10^{-5} Z^3 \dots \dots \dots (37)$$

com coeficiente de correlação  $R$  igual a 0,9996, significativo ao nível de 1%.

A figura 11 apresenta a relação entre o número atômico do elemento  $Z$  e as sensibilidade experimental e calculada, para excitação com Cd-109, enquanto que a figura 12 mostra a relação entre o número atômico do elemento  $Z$  e a eficiência do detector  $\varepsilon(E_1)$ .

Tabela 7. Eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$ , constante dos parâmetros fundamentais  $K_1$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e a sensibilidade calculada  $S_1^{\text{calc}}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para excitação com Cd-109.

Elemento	$\epsilon(E_1)$	$K_1$	$S_1^{\text{calc}}$
K	0,6686	0,7281	$5,55 \times 10^3$
Ca	0,7450	1,0474	$8,90 \times 10^3$
Sc	0,8044	1,3284	$1,22 \times 10^4$
Ti	0,8492	1,7550	$1,70 \times 10^4$
V	0,8832	2,2744	$2,29 \times 10^4$
Cr	0,9089	2,9974	$3,11 \times 10^4$
Mn	0,9285	3,7432	$3,96 \times 10^4$
Fe	0,9434	4,7149	$5,07 \times 10^4$
Co	0,9548	5,7247	$6,23 \times 10^4$
Ni	0,9636	7,1731	$7,88 \times 10^4$
Cu	0,9704	8,1905	$9,06 \times 10^4$
Zn	0,9757	9,6512	$1,07 \times 10^5$
Ga	0,9800	10,8332	$1,21 \times 10^5$
Ge	0,9833	12,3112	$1,38 \times 10^5$
As	0,9860	14,0603	$1,58 \times 10^5$
Se	0,9882	15,3340	$1,73 \times 10^5$
Br	0,9899	17,5654	$1,98 \times 10^5$
Rb	0,9908	21,4358	$2,42 \times 10^5$
Sr	0,9910	23,7378	$2,68 \times 10^5$
Y	0,9917	26,0951	$2,95 \times 10^5$
Zr	0,9927	28,2312	$3,19 \times 10^5$
Nb	0,9935	31,0970	$3,52 \times 10^5$
Mo	0,9942	38,1377	$4,32 \times 10^5$

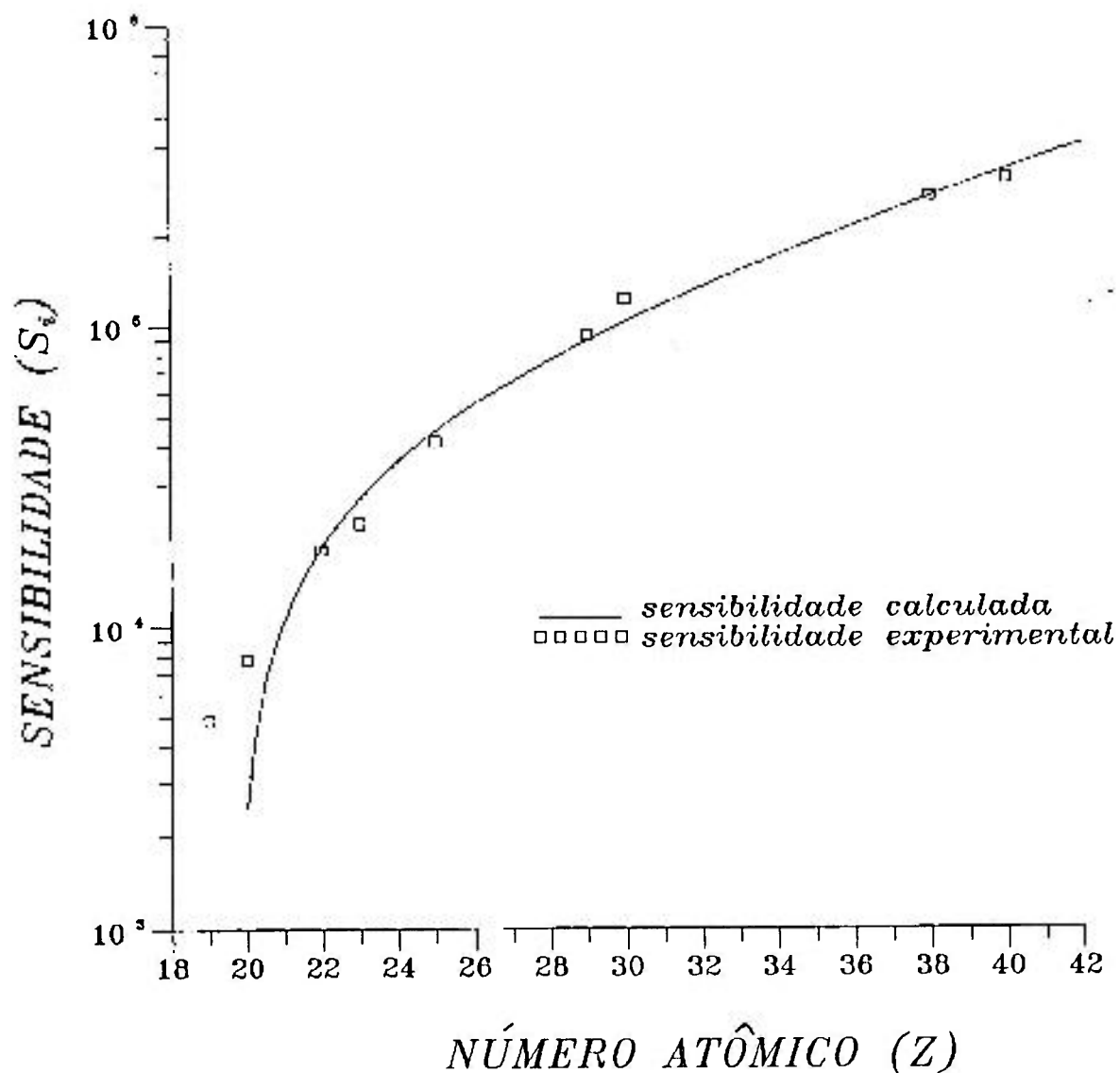


Figura 11. Relação entre o número atômico  $Z$  e a sensibilidade experimental  $S_1^{exp}$  e calculada  $S_1^{calc}$ , para excitação com Cd-109.

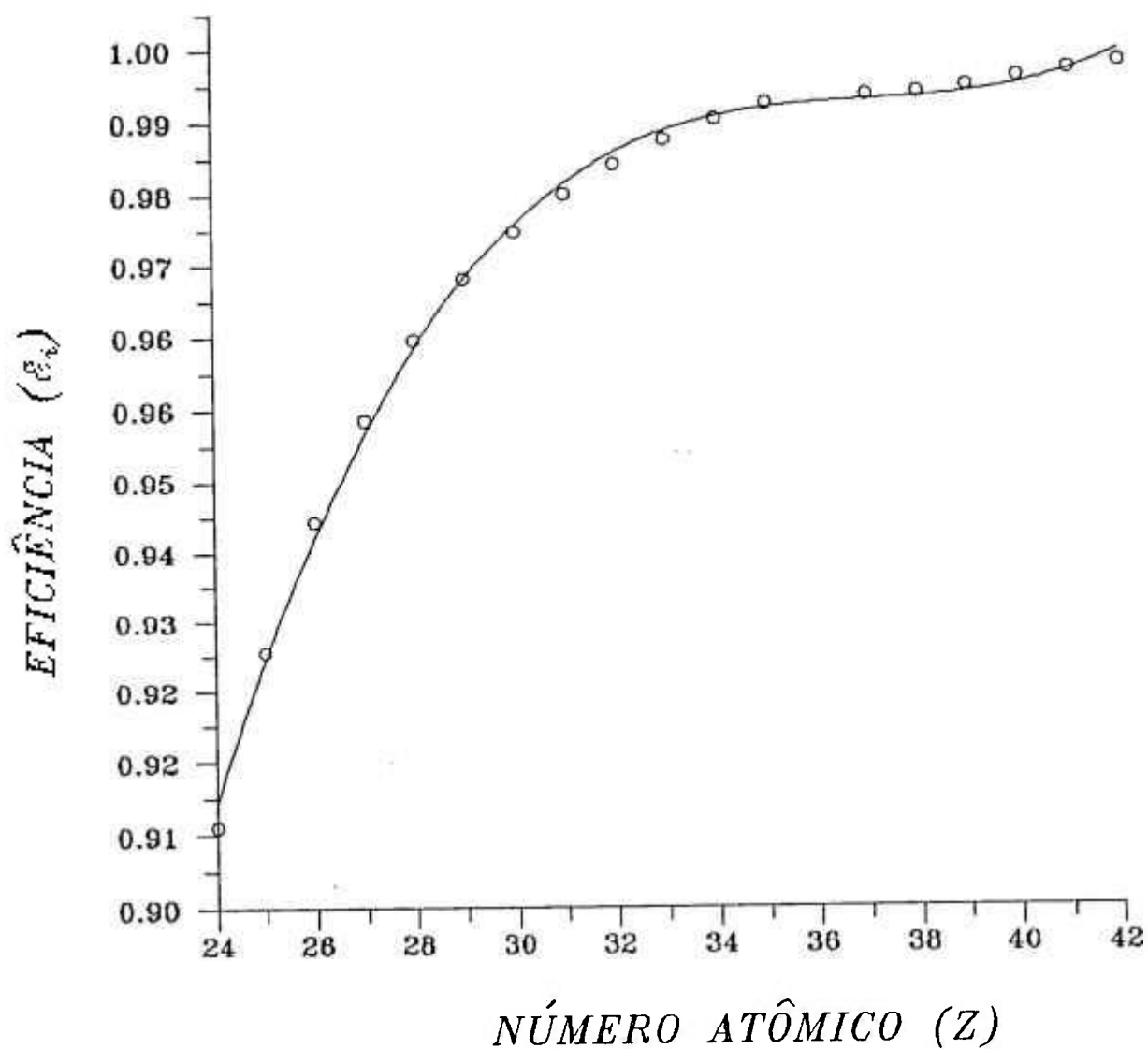


Figura 12. Relação entre o número atômico  $Z$  e a eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$  para excitação com Cd-109.

Pode-se observar que a eficiência do detector para as duas fontes de excitação diferem bastante. Tomando por exemplo o Ti, pode-se verificar que a eficiência para excitação com Fe-55 é de 0,9476, enquanto que para excitação com Cd-109 este valor é de 0,8492.

Essa diferença se deve principalmente ao fato de que quando se utilizou excitação com Fe-55 o sistema foi operado sob vácuo, a fim de se reduzir a absorção dos raios X característicos no caminho entre a amostra e o detector.

Quando se utiliza excitação com Cd-109, o sistema não é operado sob vácuo e portanto pode ocorrer a absorção dos raios X característicos no caminho percorrido entre a amostra e o detector, resultando em uma menor eficiência de detecção.

Para um mesmo elemento, a sensibilidade calculada também é maior para excitação com Fe-55 do que com excitação por Cd-109, como por ser visto pelas tabelas 5 e 7.

Para o Ti por exemplo, a sensibilidade com excitação por Fe-55 é de  $3,18 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  enquanto que para o Cd-109 o valor é de  $1,70 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Essa diferença se deve principalmente à eficiência do detector  $\epsilon(E_1)$  e ao valor da constante dos parâmetros fundamentais  $K_1$ , os quais por sua vez estão relacionados aos coeficientes de absorção, que dependem da energia de excitação  $E_0$ .

## 2. CORREÇÃO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO PELO MÉTODO DA TRANSMISSÃO

Após efetuar a calibração usando os parâmetros fundamentais, há a necessidade de determinar a correção da

absorção pela matriz, através das medidas de transmissão efetuadas com o irradiador.

Com as medidas realizadas da amostra sózinha, da amostra juntamente com o irradiador e do irradiador sózinho, pode-se obter os valores experimentais do coeficiente de absorção total  $\chi_{Cd}(E_1)$  para várias energias, através das equações 23 e 25, com excitação por Cd-109.

O tempo de medida foi determinado de forma a obter-se uma taxa de contagem significativa, minimizando assim os desvios nos cálculos das áreas sob os picos dos raios X característicos. Desta forma as amostras padrões, excitadas com Cd-109 foram medidas por 4 horas e as excitadas por Fe-55 por 1 hora.

A partir destes valores experimentais o processo iterativo é então realizado, a fim de se obter o coeficiente de absorção total, com excitação por Cd-109, para a faixa de energia de 5,0 a 17,0 keV. Desta forma é possível se efetuar a correção da absorção para elementos do Ti ao Mo.

Para agilizar o processo iterativo de determinação do coeficiente de absorção para os elementos excitados com Cd-109, foi utilizado um programa em linguagem Basic (apêndice I).

De posse dos valores do coeficiente de absorção total medidos com Cd-109, pode-se determinar o coeficiente de absorção total para o Fe-55, através de um outro processo iterativo associado aos cortes de absorção dos elementos na faixa de energia 1,5 a 5,0 keV, ou seja do Al ao V.

Para isto foi utilizado outro programa (apêndice II), também em linguagem Basic obtendo-se o coeficiente de absorção e a concentração dos elementos excitados com Fe-55.

A fim de se verificar a reprodutibilidade do método proposto, foi determinado o desvio padrão e o coeficiente de variação para as três repetições da amostra padrão Soil-5, distribuída pela IAEA, cujos resultados obtidos e valores certificados são apresentados na tabela 8.

Como pode se visto por esta tabela, os elementos que não apresentaram uma boa reprodutibilidade foram o Al, V e Cu, para os quais o coeficiente de variação apresentou valores superiores a 5%. Para os demais elementos o coeficiente de variação foi inferior a 5%, mostrando uma boa reprodutibilidade do método proposto.

Na figura 13 podemos visualizar melhor a reprodutibilidade da amostra padrão Soil-5, através da variação na concentração relativa das três repetições em relação a média, tomada como 100%.

Quanto a exatidão do método, pode-se verificar que o elemento que apresentou um erro relativo muito alto foi o Si. Isto pode ser devido a não homogeneidade no preparo da amostra, visto que este padrão não recebeu o mesmo tratamento das amostras das colunas tratadas com vinhaça, ou seja, o padrão distribuído pela IAEA, foi simplesmente misturado ao ácido bórico e prensado na forma de pastilha, não recebendo moagem e peneiragem adicionais.

Para os outros elementos, podemos dizer que o método apresenta um erro relativo na faixa de 20%, valores que se enquadram dentro dos erros citados na literatura.

A tabela 9 apresenta os valores da concentração de alguns elementos obtidos para uma amostra padrão de sedimento de lago (SL-1), enquanto que a tabela 10 mostra os valores obtidos para a amostra padrão de origem geológica (SARM-4).

Tabela 8. Concentração elementar da amostra Soil-5, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	1ª repetição	2ª repetição	3ª repetição	Média ± desvio	CV(%)	Certificado ± desvio	Erro(%)
Al	6,08%	5,98%	5,03%	5,70±0,58	10,18	8,19±0,28%	-30
Si	13,29%	13,30%	12,45%	13,01±0,49	3,75	33,00%*	-60
K	1,58%	1,59%	1,52%	1,56±0,04	2,44	1,86±0,15%	-16
Ca	1,91%	1,92%	1,83%	1,89±0,05	2,62	2,20%*	-14
Ti	0,41%	0,41%	0,40%	0,41±0,01	1,72	0,47%*	-13
V	179 ppm	216 ppm	269 ppm	221±45 ppm	20,4	151 ppm*	+46
Mn	1064 ppm	1079 ppm	1089 ppm	1077±13 ppm	1,21	852±37 ppm	+26
Fe	4,76%	4,85%	4,72%	4,78±0,07	1,40	4,45±0,19%	+7
Cu	86 ppm	93 ppm	76 ppm	85±8 ppm	10,05	77,1±4,7 ppm	+10
Zn	378 ppm	377 ppm	373 ppm	376±3 ppm	0,70	368±8,2 ppm	+2
As	76 ppm	80 ppm	81 ppm	79±3 ppm	3,35	93,9±7,5 ppm	+16
Rb	184 ppm	184 ppm	186 ppm	185±1 ppm	0,66	138±7,4 ppm	+34
Sr	439 ppm	438 ppm	422 ppm	430±10 ppm	2,38	330 ppm*	+31
Zr	255 ppm	257 ppm	277 ppm	263±12 ppm	4,63	221 ppm*	+19

(\*) valores não certificados

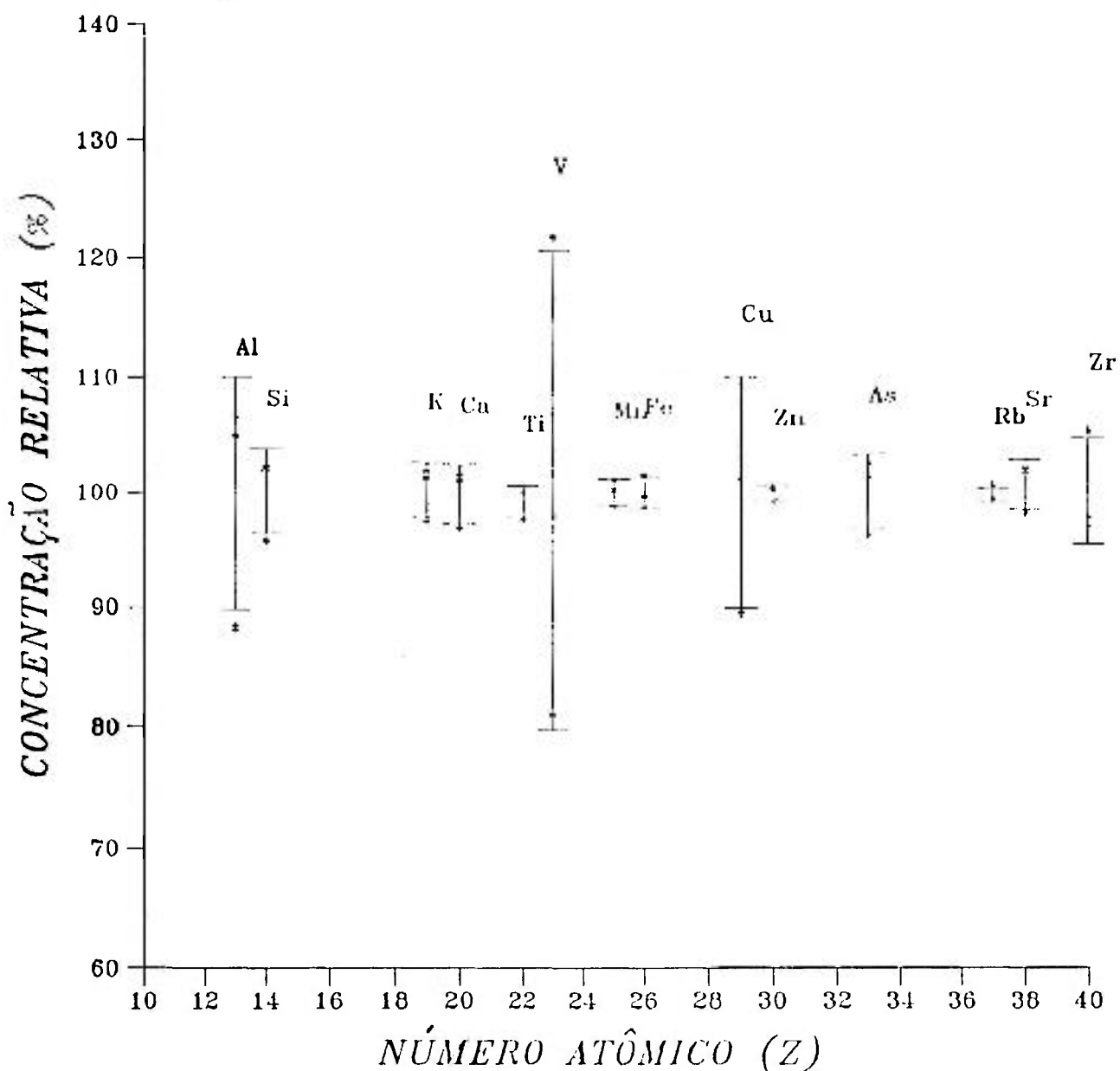


Figura 13. Concentração relativa das três repetições da amostra padrão Soil-5 em relação à média para os elementos na faixa de energia de 1,5 a 17,0 keV.

Tabela 9. Concentração elementar da amostra padrão SL-1, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	Valor medido	Valor Certificado	Erro(%)
Al	8,79%	8,9%**	+1
Si	13,47%	—	—
S	0,074%	1,2%*	-38
K	0,980%	1,5%*	-35
Ca	0,350%	0,25%*	+40
Ti	0,424%	0,517±0,037%	-18
Mn	0,328%	0,346±0,016%	-5
Fe	5,770%	6,74±0,17%	-14
Zn	260ppm	223±10ppm	+16
Rb	188ppm	133±11ppm	+41
Sr	55ppm	80ppm*	-31
Zr	205ppm	241ppm*	-15

OBS:(\*) Valor não-certificado

(\*\*) Dado de somente um laboratório

Pode-se verificar através dos dados obtidos para a amostra SL-1 que os elementos que apresentaram uma maior discrepância em relação aos valores certificados foram o S, K e Ca.

Deve-se salientar que a sensibilidade decresce exponencialmente com a diminuição do número atômico e que para a faixa de densidade superficial obtida para as pastilhas, a amostra se torna infinitamente espessa para os elementos abaixo do Ti ( $Z = 22$ ), este fato pode implicar nos erros obtidos para os elementos de baixo número atômico.

**Tabela 10.** Concentração elementar da amostra padrão SARM-4, obtida pelo método proposto, usando excitação com Fe-55 e Cd-109.

Elemento	Valor medido	Valor certificado	Erro(%)
Si	29,60%	24,61%	+20
K	0,16%	0,21%	-24
Ca	9,89%	8,22%	+20
Ti	0,12%	0,12%	0
V	346ppm	220ppm	+57
Mn	0,19%	0,14%	+36
Fe	6,22%	6,27%	-1
Ni	97ppm	120ppm	-19
Zn	65ppm	68ppm	-4
Sr	275ppm	260ppm	+6
Zr	29ppm	23ppm*	+26

OBS: (\*) Valor não-certificado

Para a amostra padrão de origem geológica (SARM-4) pode-se dizer que os elementos que apresentaram um erro significativo foram o V e Mn. Quanto ao V, pode-se atribuir este erro a interferência das linhas espectrais dos raios X  $K_{\beta}$  do Ti com os raios X  $K_{\alpha}$  do V, levando a um erro na obtenção da área líquida deste elemento e conseqüentemente na determinação da concentração elementar.

### 3. DINÂMICA DE ALGUNS ELEMENTOS DA VINHAÇA NO SOLO

Os resultados das concentrações elementares dos solos tratados com vinhaça foram obtidos pelo método desenvolvido para as amostras padrões e então comparados aos resultados obtidos para os solos que não receberam vinhaça.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos para as três repetições que foram preparadas para o solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo (coluna 1), com os respectivos desvios e os coeficientes de variação, enquanto que a tabela 12 apresenta os mesmos dados para o solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2), ambos sem adição de vinhaça.

O limite de detecção foi estabelecido como sendo igual a 3 vezes o desvio padrão da área sob os picos dos raios X característicos, fornecido pelo ajuste do espectro efetuado com o *software* AXI. Desta forma o limite de detecção para o S foi de 370 ppm, enquanto que para o Cl foi de 330 ppm.

Pode-se observar por esta tabela que os elementos que apresentaram altos valores de coeficiente de variação foram o Br, Rb, Sr e Nb. Estes altos valores podem ser explicados face as concentrações bastante baixas apresentadas por estes elementos (tabela 11).

Por outro lado, o limite de detecção, como definido anteriormente por este método, para o S no solo argiloso (tabela 12) foi de 300 ppm e para o Cl de 150 ppm.

Nesta tabela pode-se observar que os elementos que apresentaram altos valores de coeficientes de variação foram o V, Cu e Rb. Quanto ao V, pode-se afirmar que a alta concentração de Ti interfere na determinação da concentração deste elemento, causando então uma dispersão nos valores determinados.

Quanto ao Cu, pode haver a contaminação deste elemento no colimador de Al, fazendo com que a intensidade fluorescente deste elemento nas amostras seja superestimada. A determinação desta interferência é difícil de ser realizada porque depende das intensidades espalhadas de modo coerente e incoerente pelas amostras em análise, e portanto pode levar a

**Tabela 11.** Concentrações elementares da amostra de solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo, obtidas pelo método proposto, usando excitação por Fe-55 e Cd-109.

Elemento	1ª repetição	2ª repetição	3ª repetição	Média ± desvio	CV(%)
Al	10,72%	10,60%	11,55%	10,96±0,52	4,72
Si	19,89%	20,87%	24,02%	21,59±2,166	10,0
S	<370 ppm	<370 ppm	<370 ppm	<370 ppm	
Cl	<330 ppm	<330 ppm	<330 ppm	<330 ppm	
K	0,10%	0,10%	0,12%	0,11±0,01	11,13
Ca	0,10%	0,11%	0,11%	0,11±0,01%	6,43
Ti	0,70%	0,73%	0,78%	0,75±0,04%	5,81
Mn	693 ppm	692 ppm	724 ppm	703±18 ppm	2,59
Fe	3,90%	4,10%	417%	4,06±0,14%	3,45
Cu	43 ppm	38 ppm	38 ppm	40±3 ppm	7,29
Zn	236 ppm	244 ppm	233 ppm	238±6 ppm	2,40
Br	32 ppm	30 ppm	25 ppm	29±4 ppm	12,43
Rb	23 ppm	20 ppm	26 ppm	23±3 ppm	13,04
Sr	16 ppm	23 ppm	17 ppm	19±4 ppm	20,04
Zr	1079 ppm	1266 ppm	1184 ppm	1177±94 ppm	7,96
Nb	10 ppm	17 ppm	14 ppm	14±4 ppm	28,57

**Tabela 12.** Concentrações elementares da amostra de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro, obtidas pelo método proposto, usando excitação por Fe-55 e Cd-109.

Elemento	1ª repetição	2ª repetição	3ª repetição	Média ± desvio	CV(%)
Al	12,09%	13,22%	12,10%	12,47±0,65	5,21
Si	12,39%	13,51%	12,01%	12,64±0,78	6,17
S	303 ppm	479 ppm	<300 ppm	391±88 ppm	22,51
Cl	<150 ppm	198 ppm	169 ppm	184±15 ppm	8,15
K	0,20%	0,21%	0,20%	0,20±0,01%	3,54
Ca	0,12%	0,11%	0,12%	0,12±0,01%	5,89
Ti	2,28%	2,33%	2,23%	2,23±0,08%	3,55
V	0,15%	0,12%	0,14%	0,14±0,02%	11,29
Mn	0,15%	0,15%	0,13%	0,14±0,01%	8,75
Fe	13,01%	13,05%	12,99%	13,02±0,03%	0,24
Cu	36 ppm	30 ppm	38 ppm	35±4 ppm	11,95
Zn	275 ppm	257 ppm	265 ppm	266±9 ppm	3,39
Br	51 ppm	50 ppm	50 ppm	50±1 ppm	1,41
Rb	34 ppm	34 ppm	25 ppm	31±5 ppm	16,76
Sr	38 ppm	36 ppm	35 ppm	36±2 ppm	4,39
Y	16 ppm	14 ppm	16 ppm	15±1 ppm	8,16
Zr	902 ppm	880 ppm	875 ppm	886±4 ppm	1,62
Nb	41 ppm	41 ppm	40 ppm	41±1 ppm	1,72

erros na obtenção da concentração final obtida. Mesmo assim, as intensidades dos raios X característicos podem ser utilizadas para análises semi-quantitativa em amostras de mesma matriz.

As concentrações elementares de Al, Si, K, Ca, Mn, Ti e Fe, obtidas para os solos testemunhas arenoso Podzólico Vermelho Amarelo e argiloso Latossolo Vermelho Escuro, concordam com os valores citados por VERDADE (1972), para os solos Latossolo Vermelho Amarelo e Podzólico Vermelho Amarelo família Marília e orto, e ainda o solo Terra Roxa Legítima ou Latossolo Roxo.

A título de ilustração as figuras 14 e 15 apresentam os espectros de pulsos da primeira repetição da amostra testemunhada da coluna de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2), para excitação com Fe-55 e Cd-109, respectivamente.

Na figura 16 é apresentado o espectro de pulsos do irradiador, utilizado para as medidas de transmissão, onde pode ser identificado claramente a presença dos raios X característicos do V, Mn, Cu, As, Br, Sr e Zr.

A fim de se verificar a dinâmica de alguns íons da vinhaça no solo, determinou-se a concentração elementar desde o Al até o Nb em todas as amostras das colunas de solo que foram tratados com vinhaça. As amostras analisadas correspondem as profundidades de 0-1, 1-2, 2-3, 9-10, 14-16 e 28-30 cm e os resultados obtidos para as quatro colunas de solo são apresentados nas tabelas 13 a 16.

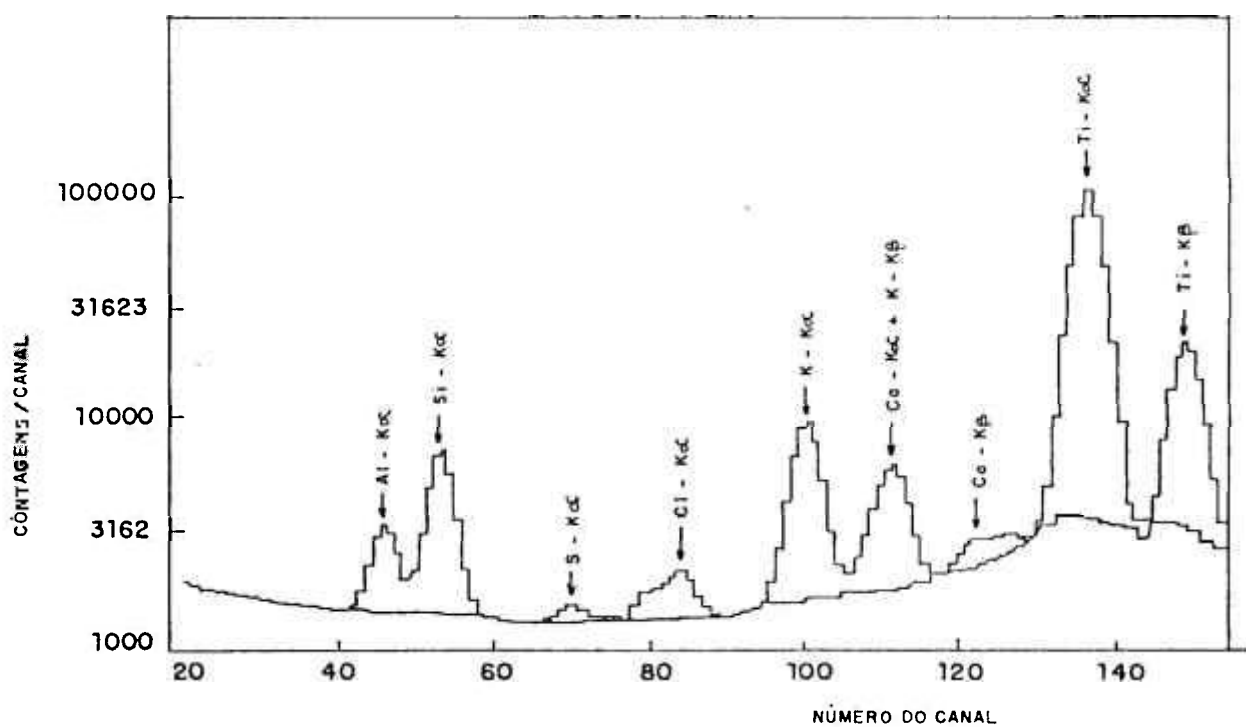


Figura 14. Espectro de pulsos dos raios X característicos da primeira repetição da amostra testemunha da coluna de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (2-0), sem adição de vinhaça e com excitação por Fe-55.

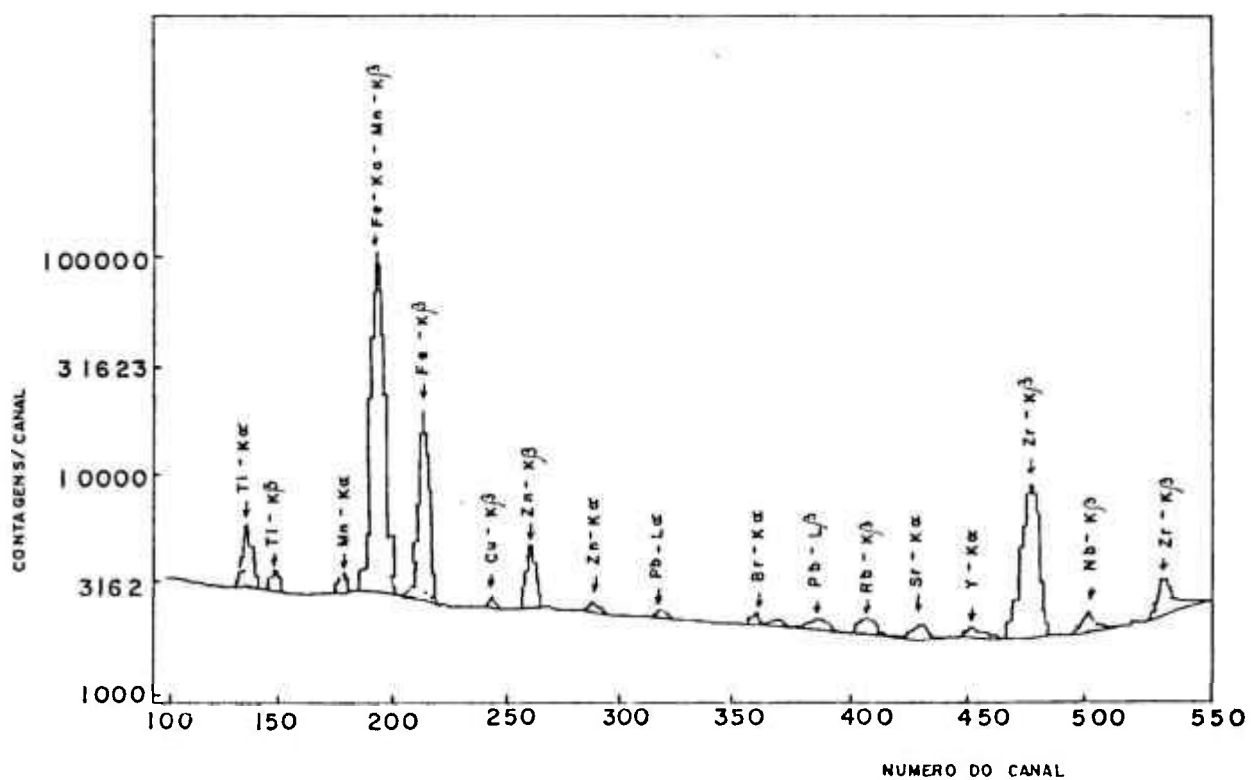


Figura 15. Espectro de pulsos dos raios X característicos da primeira repetição da amostra testemunha da coluna de solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (2-0), sem adição de vinhaça e com excitação por Cd-109.

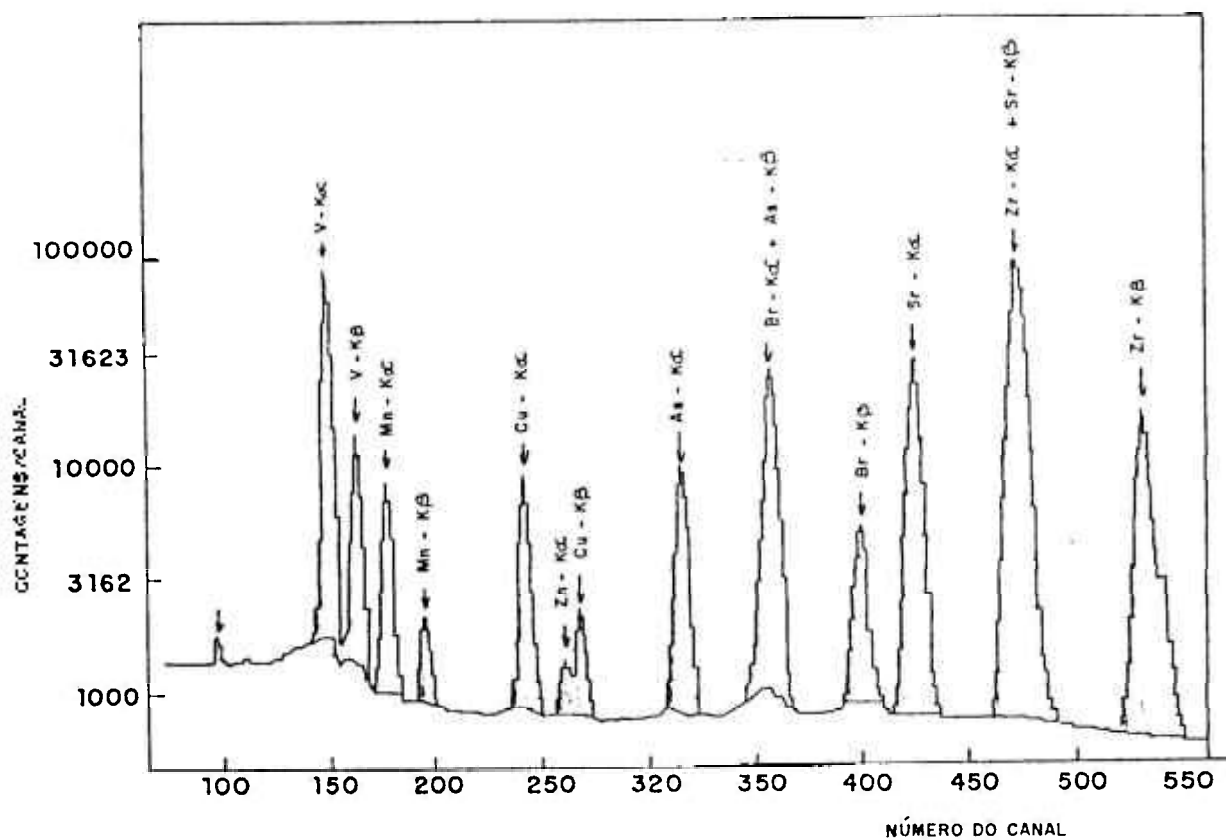


Figura 16. Espectro de pulsos dos raios X característicos do irradiador, com excitação por Cd-109, utilizado para as medidas de transmissão.

**Tabela 13.** Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 1, com solo arenoso Podzólico Vermelho Amarelo, tratados com vinhaça.

El.	PROFUNDIDADE (cm)					
	0-1	1-2	2-3	9-10	14-16	28-30
Al	11,36%	12,92%	12,63%	12,10%	12,45%	13,44%
Si	14,16%	18,32%	17,15%	20,44%	19,98%	18,24%
S	2224ppm	2069ppm	2053ppm	2505ppm	1893ppm	1269ppm
Cl	1886ppm	2295ppm	2365ppm	2321ppm	2004ppm	1704ppm
K	0,76%	0,80%	0,83%	0,94%	0,97%	0,79%
Ca	0,29%	0,31%	0,29%	0,35%	0,33%	0,23%
Ti	0,73%	0,76%	0,74%	0,74%	0,85%	0,82%
Mn	658ppm	701ppm	641ppm	558ppm	727ppm	639ppm
Fe	4,97%	5,16%	4,77%	4,40%	5,05%	5,78%
Cu	166ppm	155ppm	117ppm	151ppm	151ppm	116ppm
Zn	897ppm	870ppm	853ppm	865ppm	905ppm	876ppm
Br	46ppm	44ppm	46ppm	39ppm	51ppm	54ppm
Rb	41ppm	37ppm	33ppm	33ppm	35ppm	39ppm
Sr	37ppm	39ppm	28ppm	21ppm	25ppm	32ppm
Zr	529ppm	649ppm	591ppm	957ppm	934ppm	756ppm
Nb	11ppm	12ppm	13ppm	15ppm	14ppm	20ppm

As figuras 17 a 20 mostram as variações nas concentrações elementares do S, Cl, K e Ca, respectivamente, para as várias profundidades do solo arenoso (coluna 1), tratado com vinhaça.

Pela figura 17, pode-se verificar que o S determinado em todas as camadas desta coluna é proveniente da vinhaça adicionada ao solo, já que no solo testemunha a concentração de S está abaixo de 370 ppm e, na vinhaça *in natura* proveniente de mosto de melaço, segundo CAMHI (1979), pode variar de 0,12 a 0,27%.

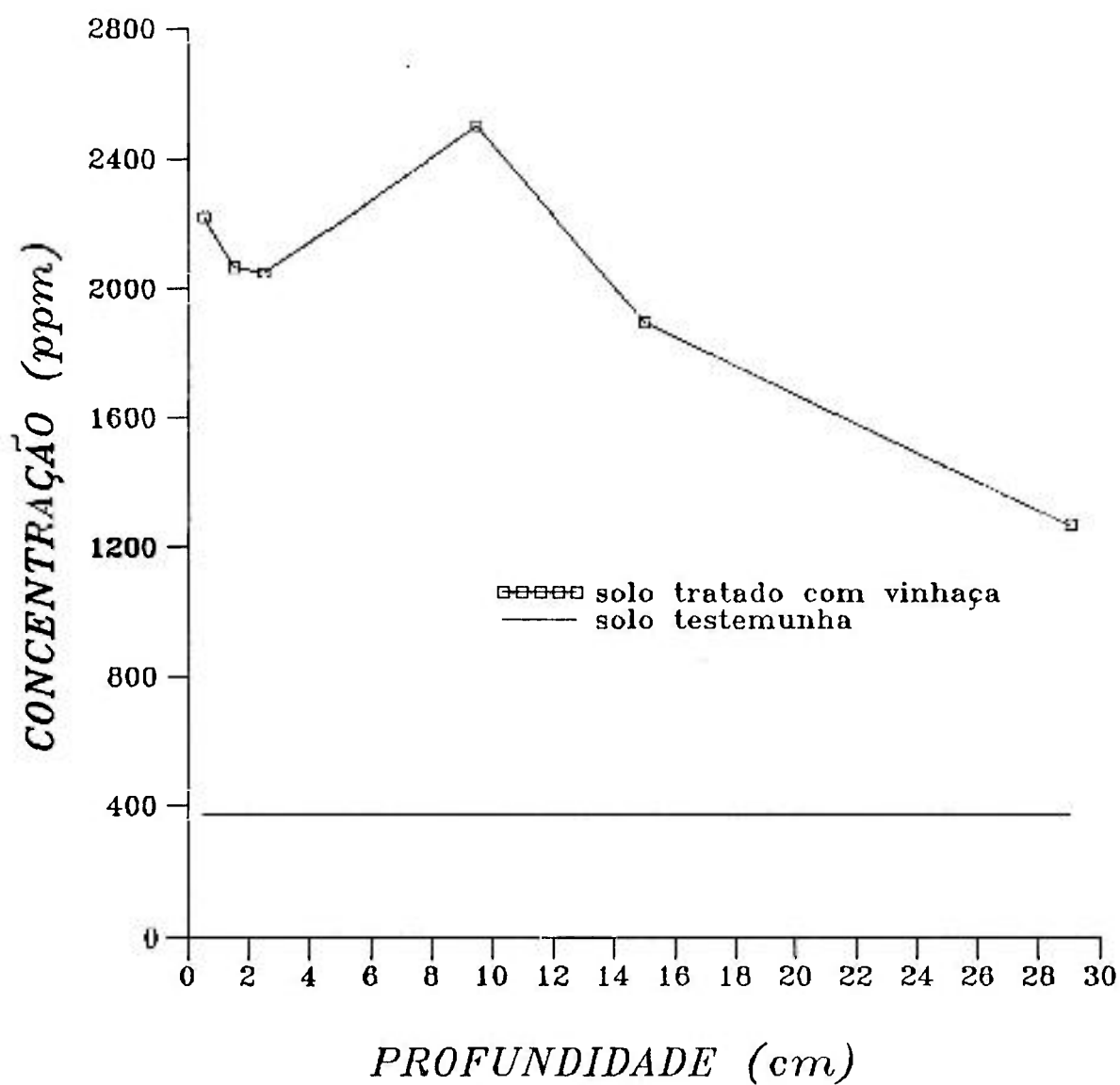


Figura 17. Distribuição do enxofre no solo arenoso (coluna 1).

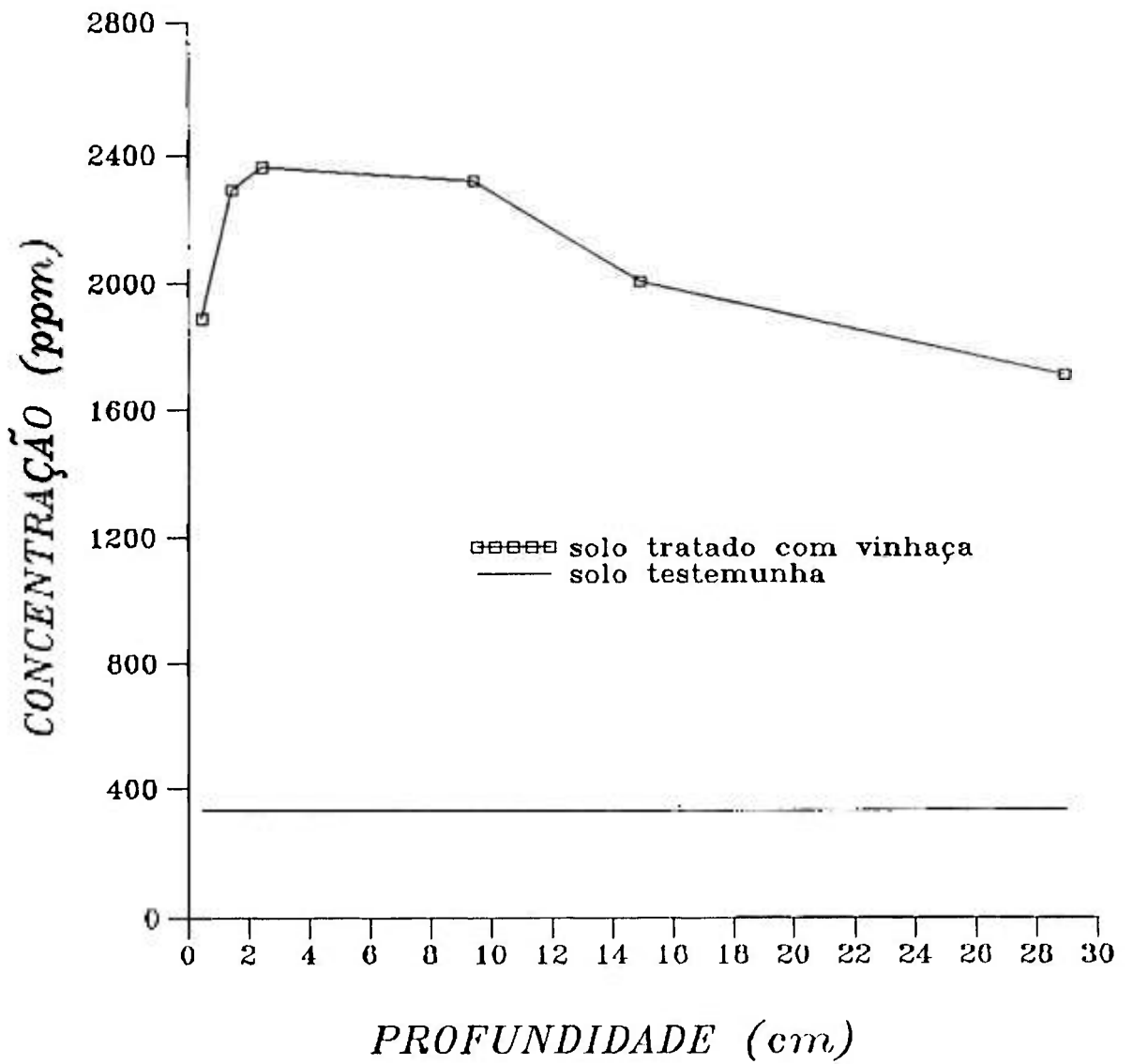


Figura 18. Distribuição do cloro no solo arenoso (coluna 1).

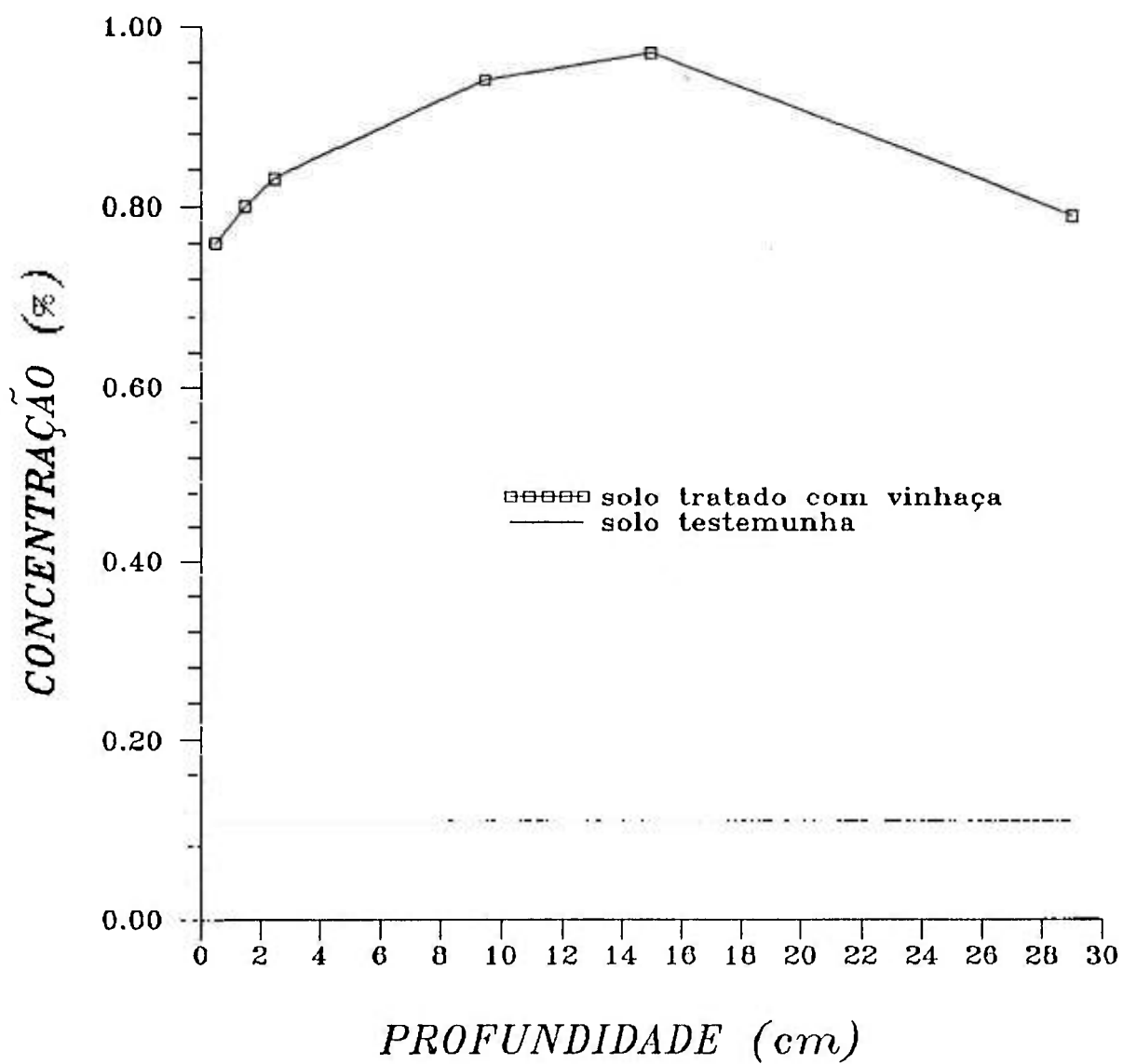


Figura 19. Distribuição do potássio no solo arenoso (coluna 1).

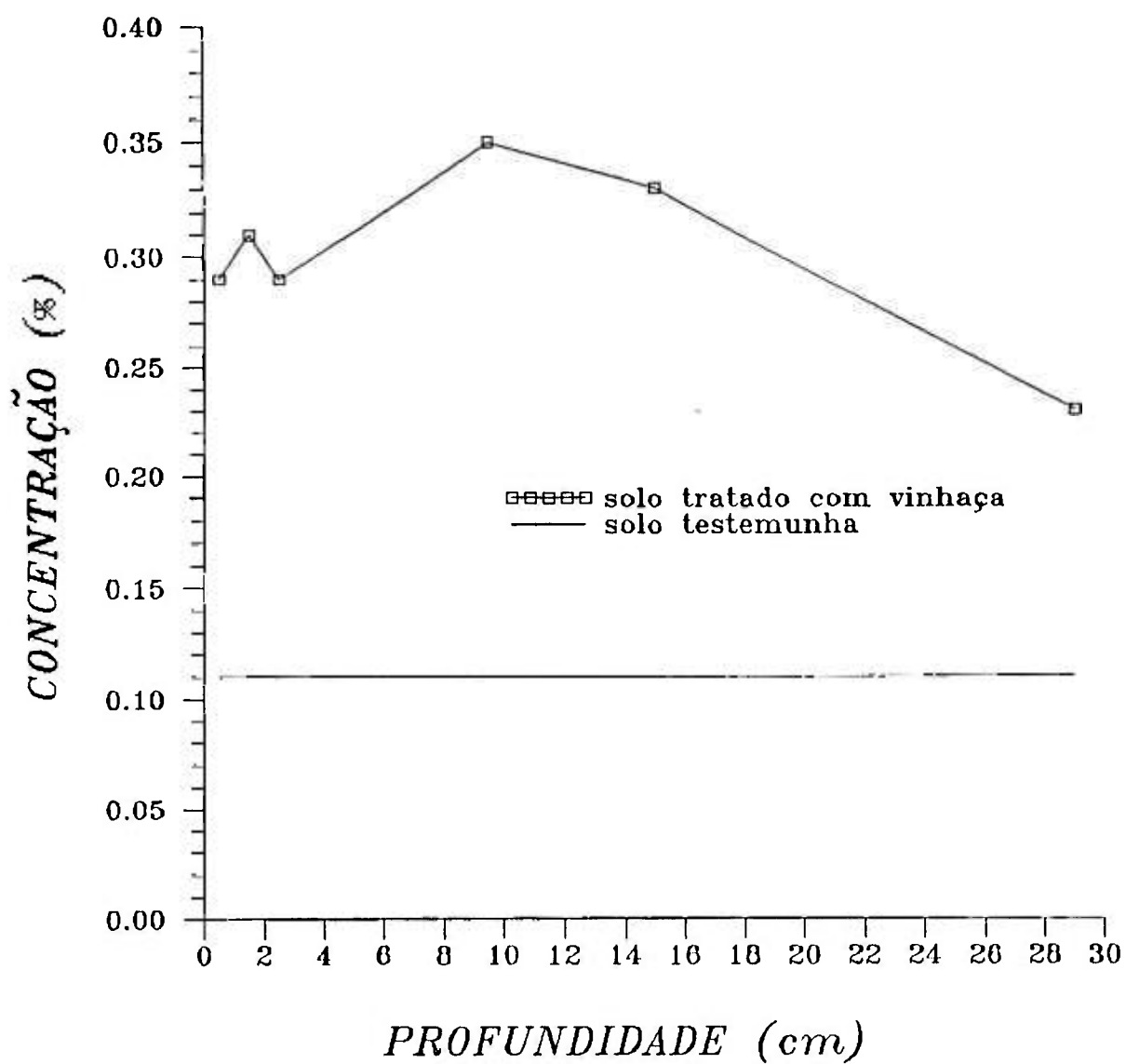


Figura 20. Distribuição do cálcio no solo arenoso (coluna 1).

Pode-se ainda observar que a concentração de S aumenta até a profundidade de 10 cm, começando a partir desta profundidade a decrescer. Porém mesmo na última camada a sua concentração ainda não chega a atingir os valores encontrados para o solo testemunha.

Quanto ao Cl, pode-se verificar que a sua concentração aumenta até a profundidade de 3 cm, quando alcança o valor de 2365 ppm, e a seguir sua concentração decresce até atingir o valor de 1700 ppm para uma profundidade de 30 cm.

Convém ressaltar que não foi possível determinar a concentração de Cl nas amostras que não receberam vinhaça, pois o limite de detecção para este elemento no método proposto é de 330 ppm, e então este valor foi tomado como o da testemunha. Já a média dos valores de concentração de Cl encontrados nas amostras que receberam vinhaça foi bastante alto, cerca de 2000 ppm.

Em relação à distribuição do K pode-se afirmar que a concentração deste elemento nos solos tratados com vinhaça aumentou cerca de 10 vezes quando comparado a concentração no solo testemunha (0,11%) e praticamente não variou ao longo da coluna.

Segundo CAMHI (1979), a concentração de K na vinhaça *in natura* de mosto de melão varia de 0,48 a 0,65 %, e portanto, o comportamento observado para este elemento concorda com o esperado, havendo uma concentração deste elemento da vinhaça para o solo.

Com referência ao Ca, pode-se afirmar que sua concentração nos solos tratados com vinhaça em relação ao solo testemunha triplicou até aproximadamente a profundidade de 16 cm e que mesmo a 30 cm de profundidade sua concentração não atingiu o valor da concentração obtida para o solo testemunha, que foi de 0,11%.

Na tabela 14 são mostrados os valores das concentrações elementares para as amostras do solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro (coluna 2), submetidas ao mesmo tratamento da coluna 1, enquanto que nas figuras 21 a 24 pode-se observar o comportamento do S, Cl, K e Ca, respectivamente, nas várias profundidades para esta coluna.

Tabela 14. Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 2, com solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro, tratados com vinhaça.

El.	PROFUNDIDADE (cm)					
	0-1	1-2	2-3	9-10	14-16	28-30
Al	11,96%	11,51%	13,00%	12,92%	11,90%	12,24%
Si	12,48%	12,20%	13,98%	13,75%	13,87	13,49%
S	1144ppm	493ppm	747ppm	806ppm	781ppm	909ppm
Cl	1107ppm	646ppm	696ppm	710ppm	815ppm	537ppm
K	0,68%	0,59%	0,62%	0,62%	0,56%	0,47%
Ca	0,21%	0,20%	0,21%	0,24%	0,18%	0,15%
Ti	2,20%	2,25%	2,28%	2,41%	2,33%	2,35%
V	0,16%	0,16%	0,13%	0,15%	0,15%	0,16%
Mn	0,13%	0,13%	0,11%	0,14%	0,15%	0,16%
Fe	13,04%	13,08%	12,73%	13,48%	12,39%	13,38%
Cu	130ppm	127ppm	108ppm	144ppm	99ppm	118ppm
Zn	981ppm	1000ppm	988ppm	1026ppm	1007ppm	1006ppm
Br	53ppm	57ppm	60ppm	44ppm	48ppm	63ppm
Rb	46ppm	45ppm	41ppm	49ppm	41ppm	39ppm
Sr	39ppm	48ppm	34ppm	42ppm	42ppm	44ppm
Y	19ppm	22ppm	12ppm	18ppm	21ppm	15ppm
Zr	857ppm	875ppm	800ppm	904ppm	1110ppm	1066ppm
Nb	39ppm	41ppm	40ppm	42ppm	44ppm	43ppm

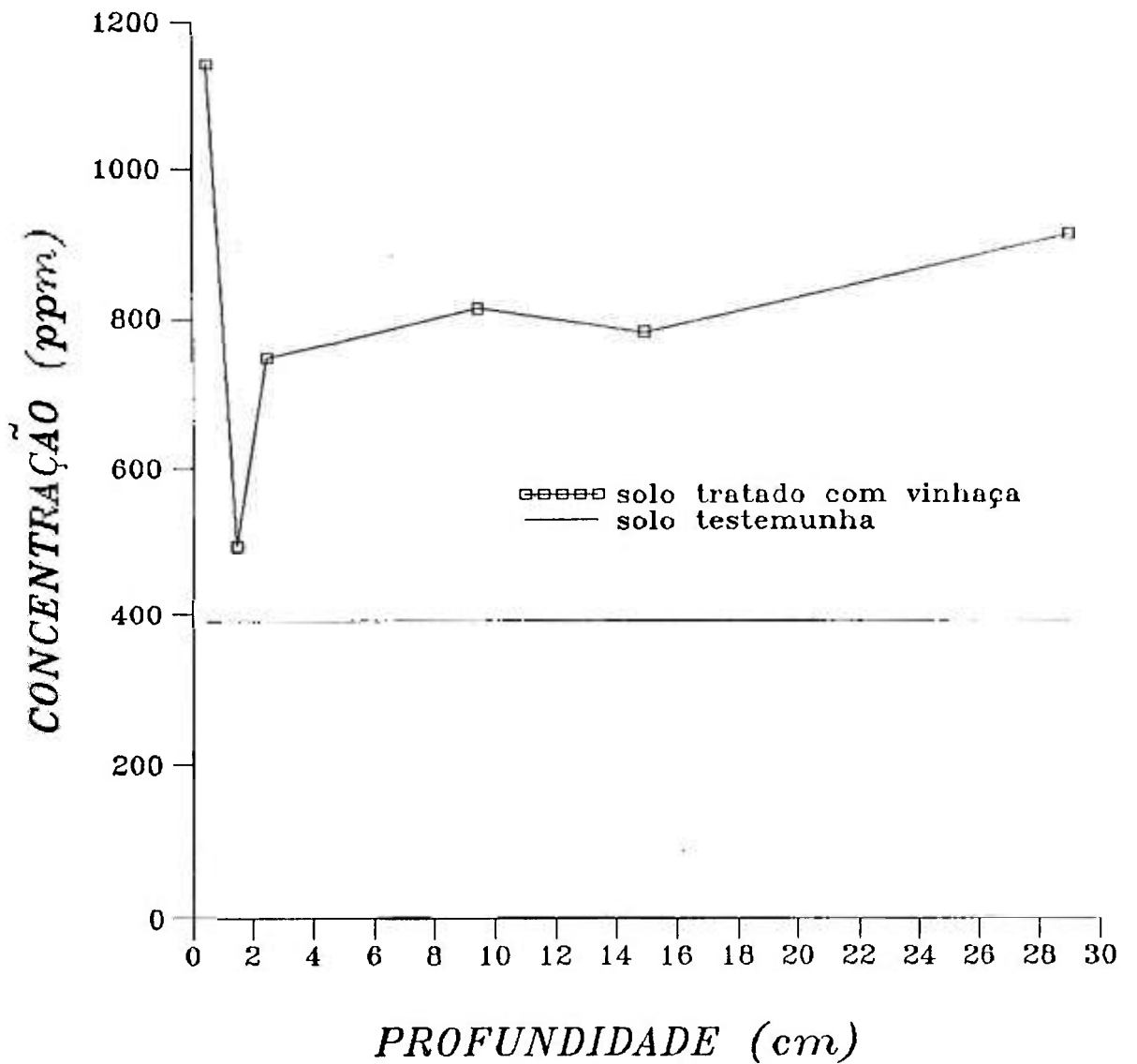


Figura 21. Distribuição do enxofre no solo argiloso (coluna 2).

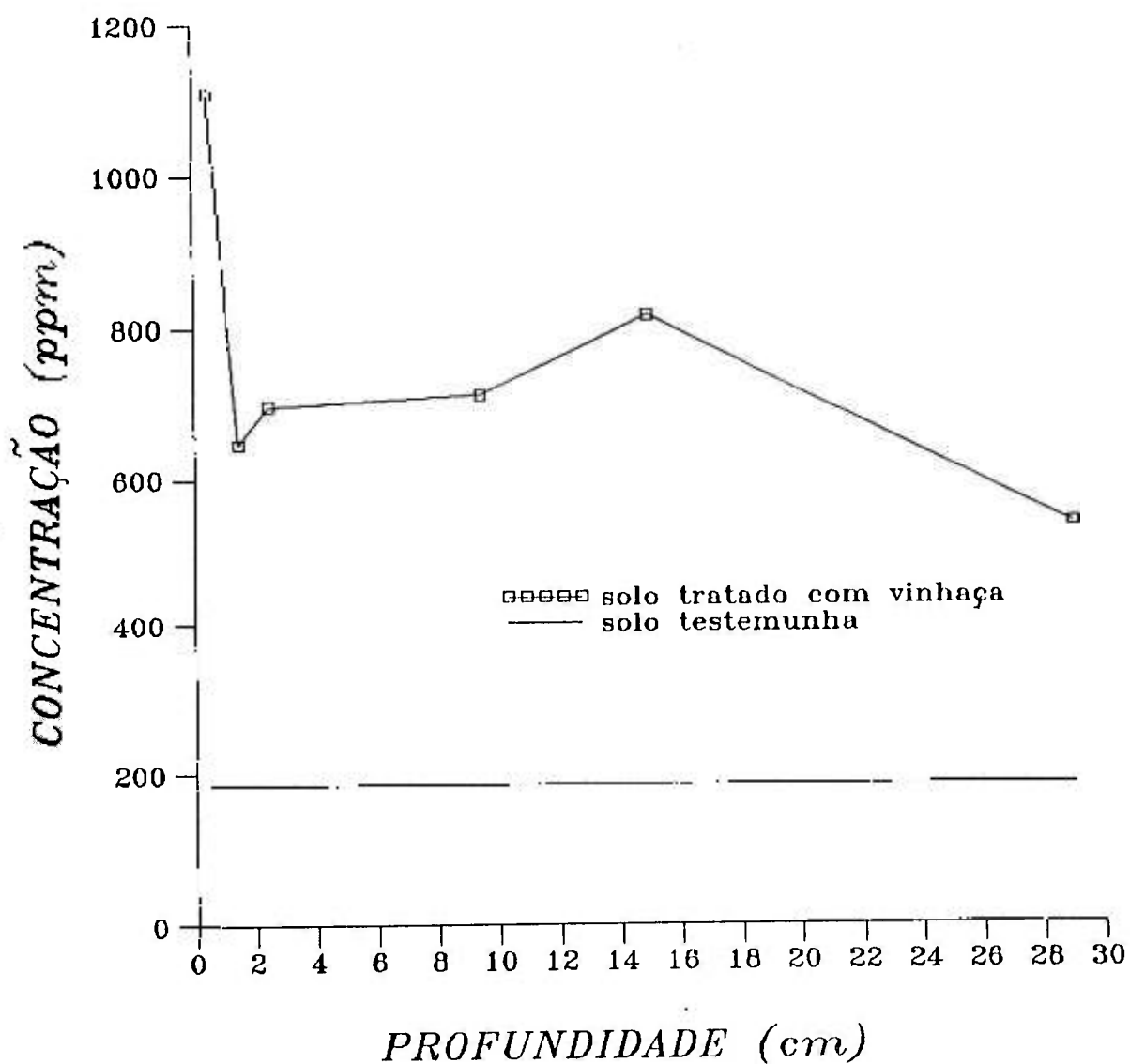


Figura 22. Distribuição do cloro no solo argiloso (coluna 2).

O comportamento do S no solo argiloso (coluna 2), foi um pouco diferente do solo arenoso (coluna 1). Embora as concentrações de S nos solos testemunha sejam praticamente as mesmas para os dois tipos de solos, pode-se verificar que no solo arenoso a concentração na primeira camada atingiu 2200 ppm, enquanto que no solo argiloso este valor foi de 1100 ppm, ou seja, praticamente a metade.

De modo geral pode-se afirmar que o S no solo arenoso (coluna 1) se concentrou nos 10 primeiros centímetros da coluna, enquanto que no solo argiloso este elemento se concentrou na primeira camada (0-1cm) e que a partir de 3 cm de profundidade sua concentração praticamente não se alterou.

Quanto a concentração de Cl, pode-se observar pela figura 22, que no solo testemunha seu valor foi de 184 ppm, enquanto que na primeira camada do solo que recebeu vinhaça, a sua concentração atingiu 1100 ppm.

Convém ainda salientar que a partir de 2 cm de profundidade, a concentração de Cl se manteve praticamente constante, e mesmo a 30 cm de profundidade não atingiu o valor do solo testemunha.

Comparando os valores obtidos para os dois tipos de solo, que foram tratados com a mesma quantidade de vinhaça, pode-se verificar que no solo arenoso a concentração de Cl alcançou valores superiores ao do solo argiloso em todas as profundidades e se manteve na faixa de 1700 a 2400 ppm, enquanto que para o solo argiloso esta faixa foi de 500 a 1100 ppm, porém com um queda acentuada já na primeira camada.

Quanto ao K pode-se notar inicialmente que a sua concentração no solo argiloso testemunha, que não recebeu vinhaça, é superior ao valor encontrado para o solo arenoso.

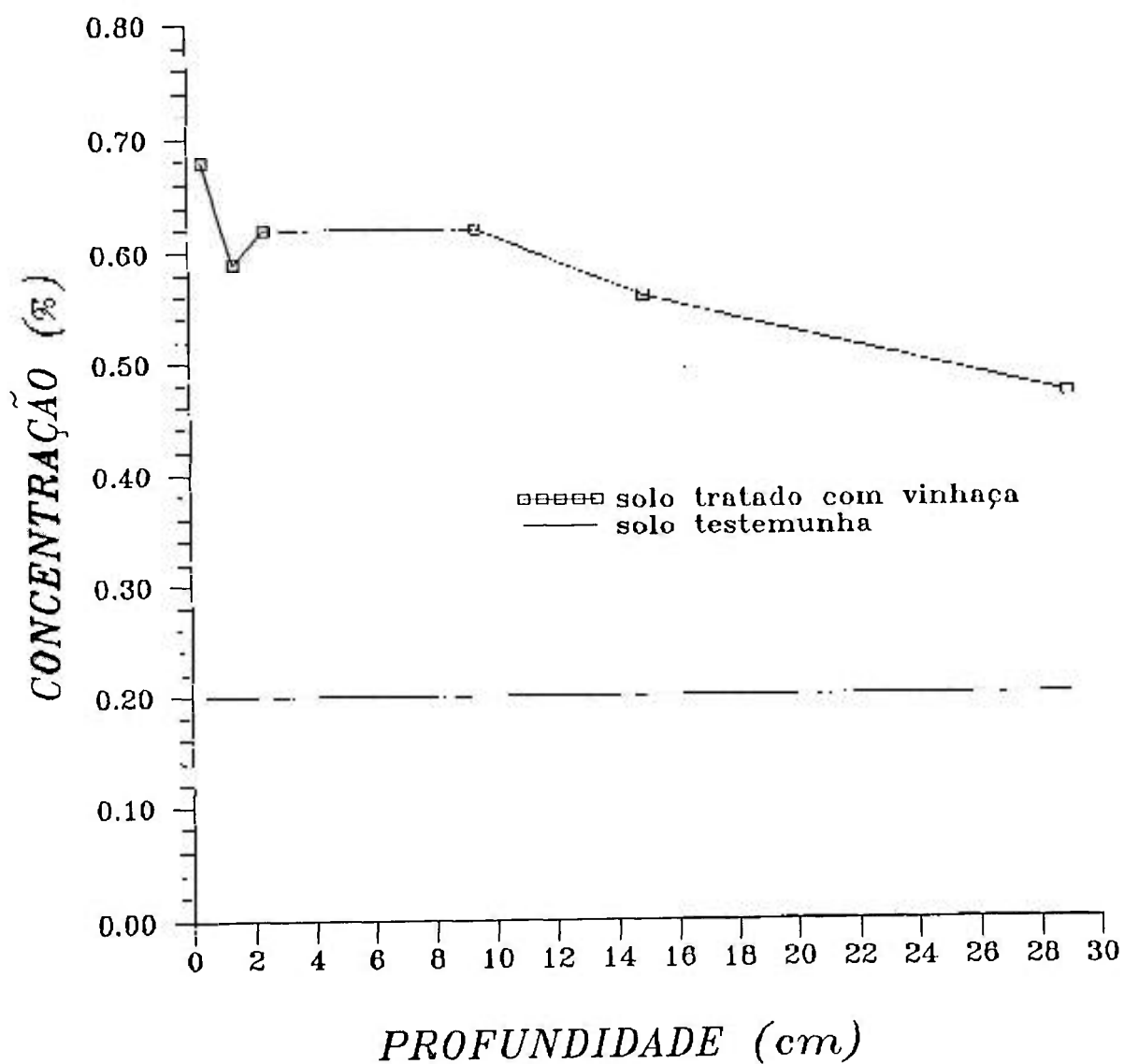


Figura 23. Distribuição do potássio no solo argiloso (coluna 2).

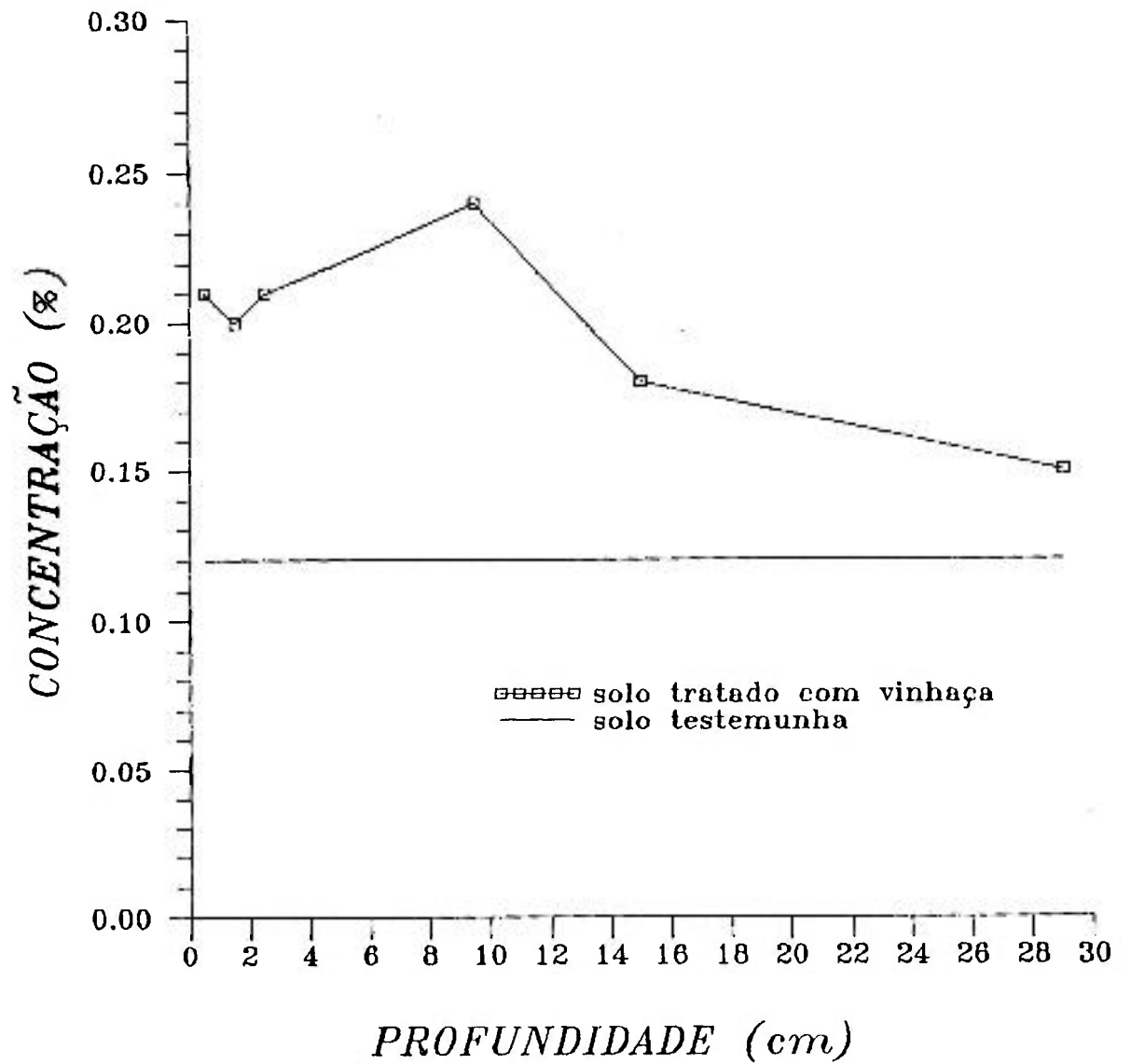


Figura 24. Distribuição do cálcio no solo argiloso (coluna 2).

Pela figura 23 pode-se verificar que a concentração de K no solo tetemunha é de 0,20%, enquanto que para todas as camadas da coluna que recebeu a vinhaça este valor sobe para cerca de 0,60%, havendo portanto um aumento de cerca de 3 vezes.

Quanto a distribuição da vinhaça nos dois solos de diferentes texturas, pode-se verificar que no solo arenoso a concentração de K após a adição da vinhaça é maior do que no solo argiloso e ainda que a razão entre a concentração de K com e sem a adição da vinhaça é maior também para este tipo de solo.

Com referência ao elemento Ca, pode-se afirmar, observando a figura 24, que no solo argiloso houve uma distribuição preferencial do Ca nos primeiros 10 cm da coluna e partir desta profundidade a concentração começa a decrescer, tentando atingir o valor do solo testemunha.

Assim como o K, a razão entre a concentração do solo com e sem a vinhaça para o Ca foi maior para o solo arenoso.

A tabela 15 apresenta os valores das concentrações elementares das camadas da coluna 3, a qual contém o mesmo tipo de solo da coluna 2 (Latossolo Vermelho Escuro - argiloso), porém tratada com uma dose maior de vinhaça (1,5 litros), equivalente a 5878 m<sup>3</sup>/ha.

Nas figuras 25 a 28 são apresentadas as distribuições do S, Cl, K e Ca, respectivamente, para esta coluna.

Tabela 15. Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 3, com solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro, tratados com vinhaça.

El.	PROFUNDIDADE (cm)					
	0-1	1-2	2-3	9-10	14-16	28-30
Al	11,16%	10,96%	11,62%	12,67%	11,73%	11,13%
Si	11,91%	11,06%	12,37%	13,41%	13,31	12,67%
S	876ppm	732ppm	791ppm	699ppm	537ppm	523ppm
Cl	1010ppm	709pm	736ppm	604ppm	587ppm	632ppm
K	0,64%	0,58%	0,68%	0,60%	0,56%	0,51%
Ca	0,22%	0,19%	0,19%	0,18%	0,19%	0,17%
Ti	2,24%	2,22%	2,16%	2,29%	2,33%	2,37%
V	0,14%	0,16%	0,15%	0,17%	0,16%	0,15%
Mn	0,12%	0,11%	0,12%	0,14%	0,15%	0,13%
Fe	12,67%	13,15%	12,30%	13,01%	12,46%	13,11%
Cu	136ppm	147ppm	104ppm	115ppm	118ppm	99ppm
Zn	994ppm	959ppm	980ppm	1058ppm	978ppm	1006ppm
Br	49ppm	48ppm	43ppm	52ppm	56ppm	57ppm
Rb	48ppm	50ppm	40ppm	45ppm	38ppm	31ppm
Sr	43ppm	48ppm	42ppm	41ppm	45ppm	32ppm
Y	19ppm	18ppm	24ppm	22ppm	28ppm	11ppm
Zr	948ppm	838ppm	848ppm	913ppm	1067ppm	1131ppm
Nb	43ppm	38ppm	42ppm	38ppm	45ppm	42ppm

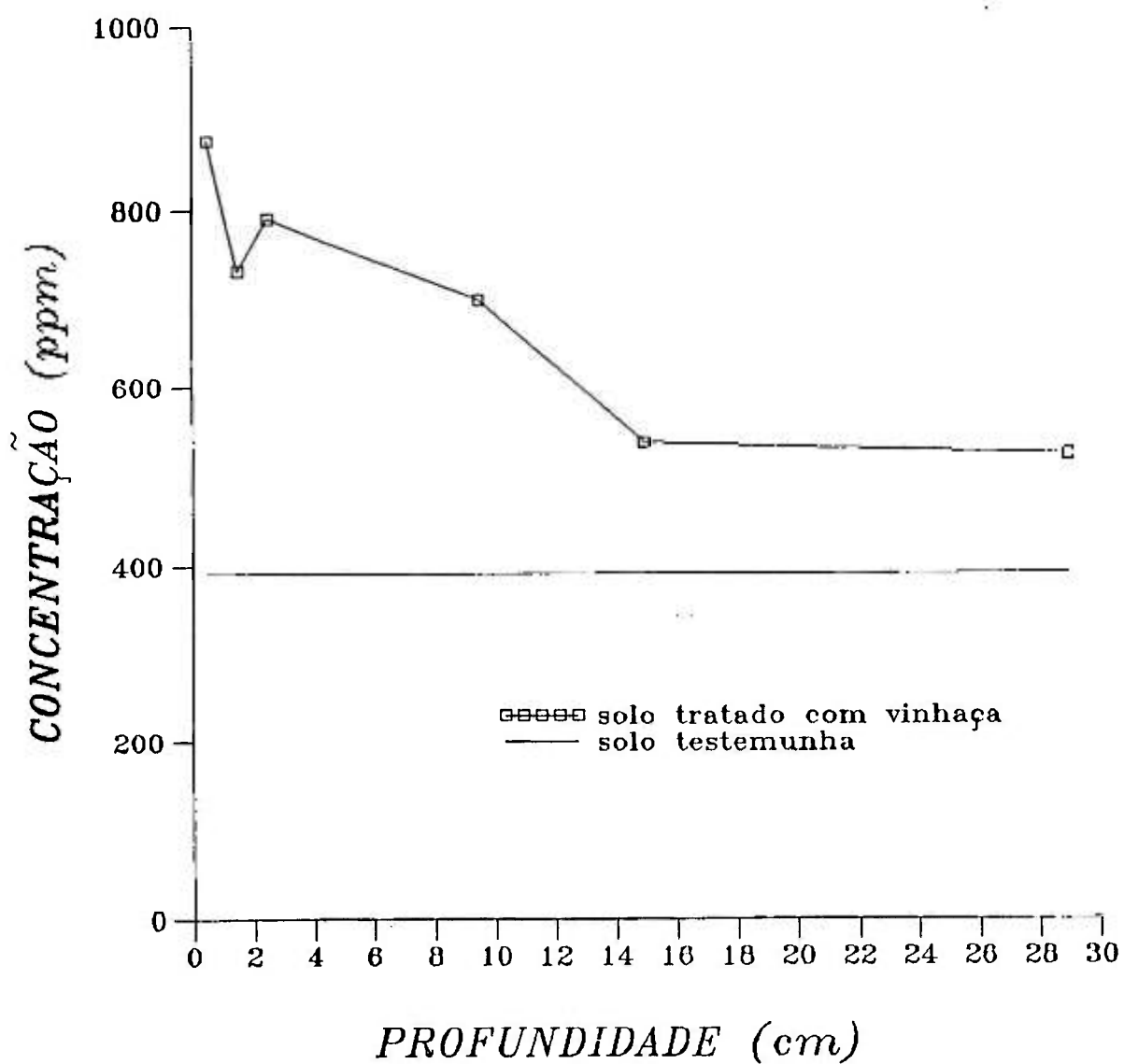


Figura 25. Distribuição do enxofre no solo argiloso (coluna 3).

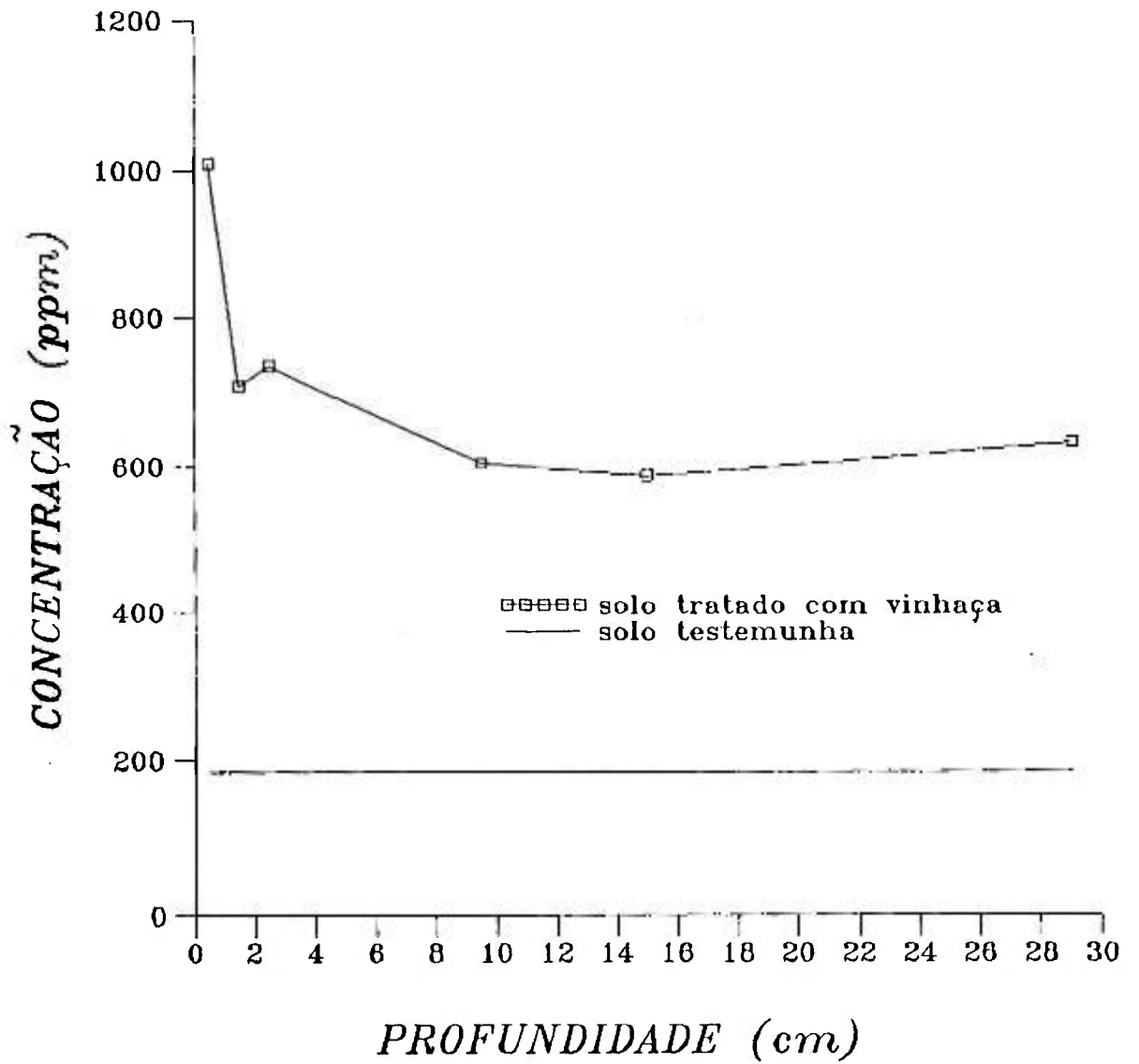


Figura 26. Distribuição do cloro no solo argiloso (coluna 3).

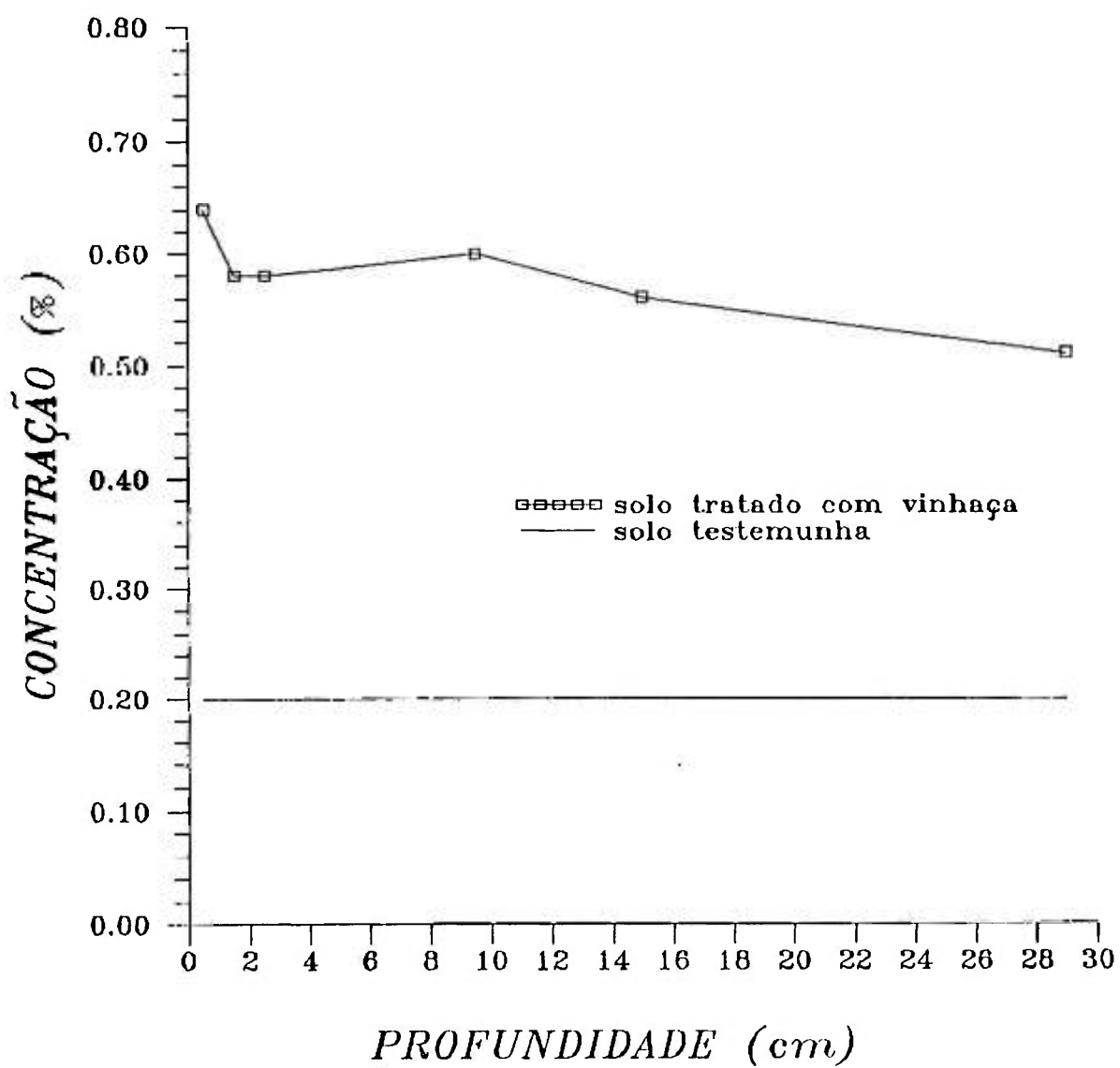


Figura 27. Distribuição do potássio no solo argiloso (coluna 3).

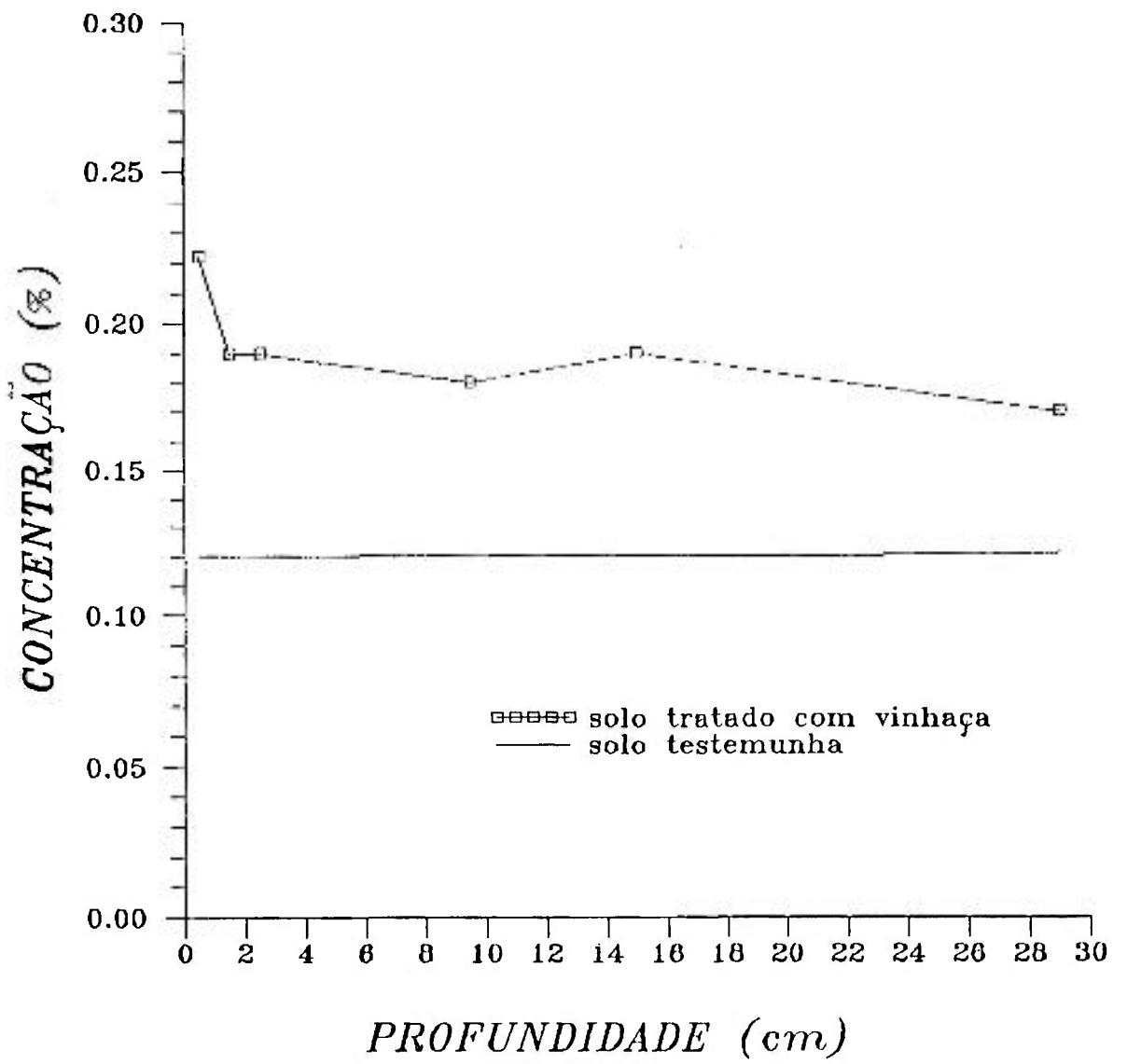


Figura 28. Distribuição do cálcio no solo argiloso (coluna 3).

Pode-se afirmar, observando as figuras de 25 a 28, que o comportamento do Cl, K e Ca não diferem do observado para a coluna 2. Somente quanto a concentração de S pode-se observar alguma diferença para estas duas colunas, notando que na coluna 3 a concentração de S até a profundidade de 2 cm diminuiu mais lentamente do que na coluna 2.

A tabela 16 apresenta os valores da concentrações elementares obtidas para a coluna 4, com o mesmo tipo de solo e o mesmo tratamento da coluna 2, porém para uma coluna mais curta, com apenas 5 cm de comprimento.

As figuras 29 a 32, apresentam a distribuição ao longo da coluna 4, para os elementos S, Cl, K e Ca, respectivamente.

Pode-se notar que nesta coluna a concentração de S e Cl caem rapidamente a partir dos 3 cm de profundidade, chegando, principalmente no caso do S a atingir o valor da concentração do solo testemunha.

Quanto à distribuição de K e Ca, pode-se notar que a concentração destes dois elementos praticamente manteve-se constante ao longo da coluna.

Deve ser salientado que, pelo fato da coluna ter apenas 5 cm, o movimento da vinhaça através deste solo foi muito rápido. Desse modo, não deve ter havido tempo suficiente para ocorrer a adsorção dos íons ao solo, levando a um acréscimo da concentração de S, Cl, K e Ca. Por outro lado como pode ser notado pelas figuras 21 a 24, com a dose de 1 litro de vinhaça e na coluna de 30 cm de solo, parece ter ocorrido a adsorção máxima destes íons nas primeiras camadas (0 - 5cm) do solo, e conseqüentemente, a mesma dose de vinhaça (1 litro) em apenas 5 cm de solo, não deveria acarretar um aumento da concentração.

Tabela 16. Concentrações elementares das amostras a várias profundidades da coluna 4, com solo argiloso Latossolo Vermelho Escuro, tratados com vinhaça.

El.	PROFUNDIDADE (cm)				
	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5
Al	13,50%	11,40%	11,95%	13,88%	10,92%
Si	14,76%	12,50%	12,73%	15,15%	11,61%
S	616ppm	667ppm	695ppm	544ppm	359ppm
Cl	676ppm	655ppm	517ppm	589ppm	370ppm
K	0,55%	0,52%	0,51%	0,56%	0,48%
Ca	0,16%	0,15%	0,15%	0,16%	0,14%
Ti	2,44%	2,29%	2,24%	2,41%	2,22%
V	0,14%	0,17%	0,14%	0,13%	0,15%
Mn	0,14%	0,14%	0,14%	0,14%	0,14%
Fe	13,86%	13,74%	12,88%	13,14%	12,75%
Cu	106ppm	102ppm	119ppm	102ppm	111ppm
Zn	986ppm	982ppm	969ppm	990ppm	1001ppm
Br	49ppm	54ppm	42ppm	62ppm	48ppm
Rb	49ppm	41ppm	39ppm	42ppm	40ppm
Sr	46ppm	39ppm	41ppm	42ppm	44ppm
Y	22ppm	25ppm	22ppm	24ppm	23ppm
Zr	954ppm	968ppm	861ppm	896ppm	900ppm
Nb	44ppm	45ppm	39ppm	57ppm	43ppm

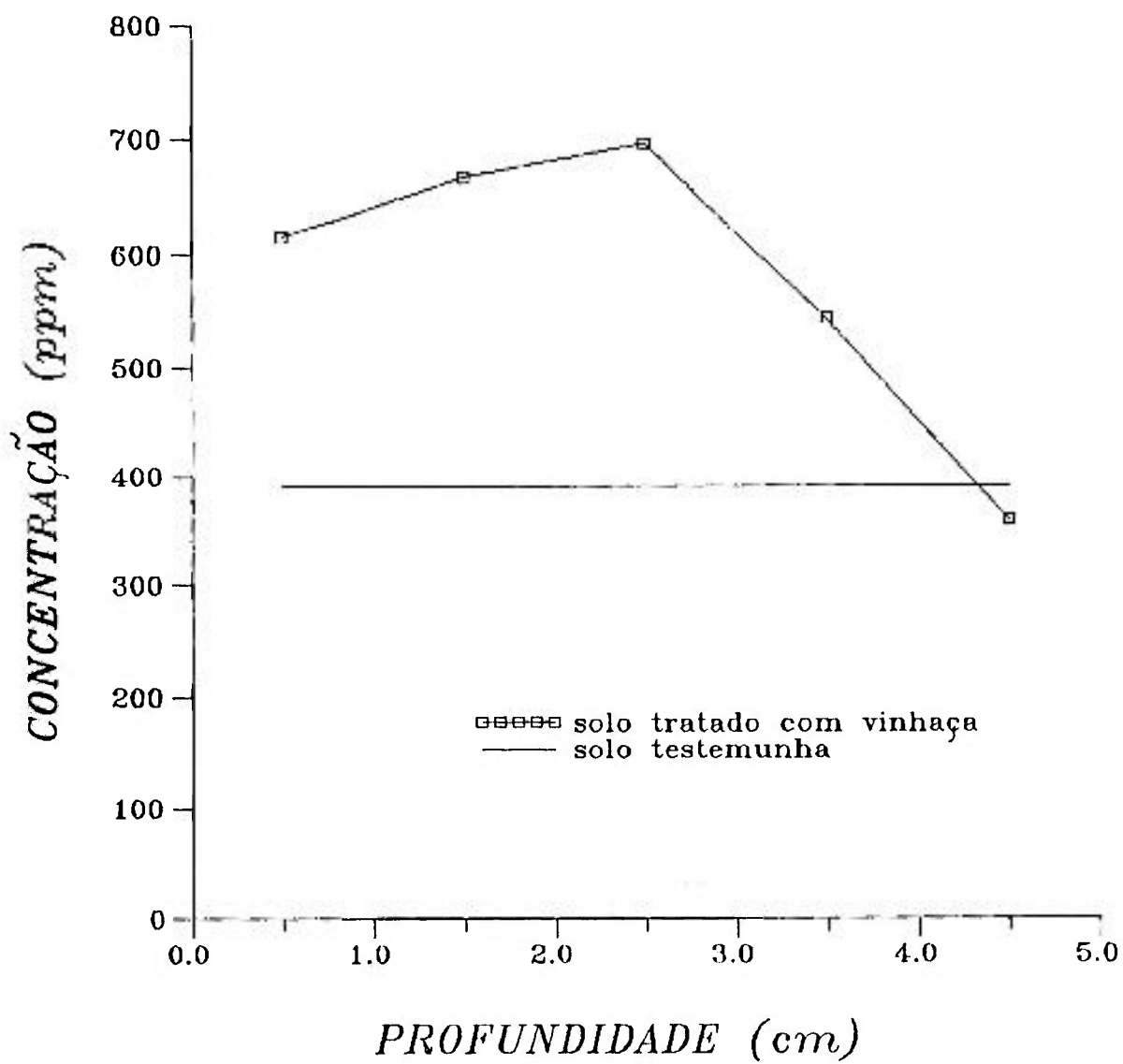


Figura 29. Distribuição do enxofre no solo argiloso (coluna 4).

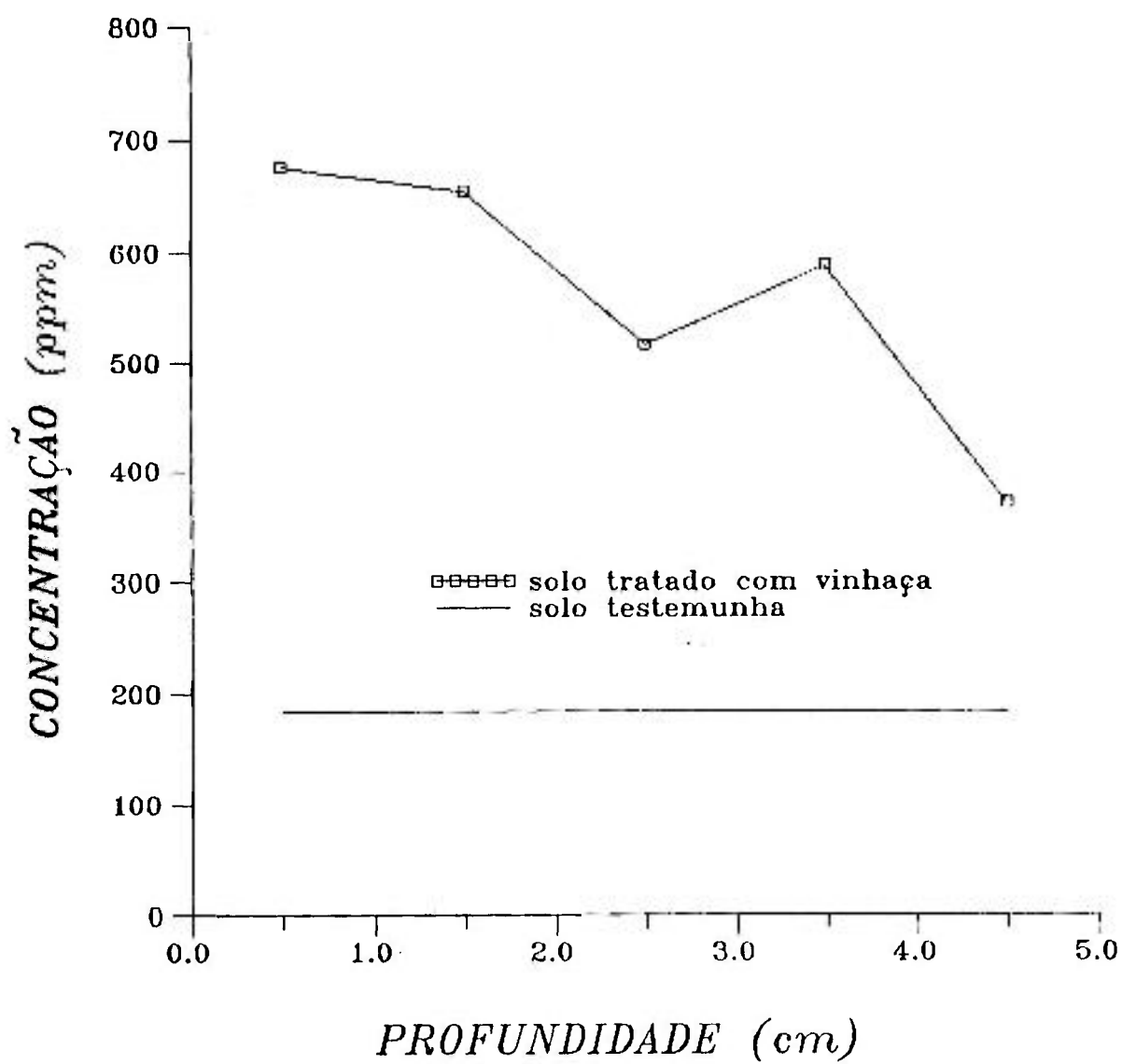


Figura 30. Distribuição do cloro no solo argiloso (coluna 4).

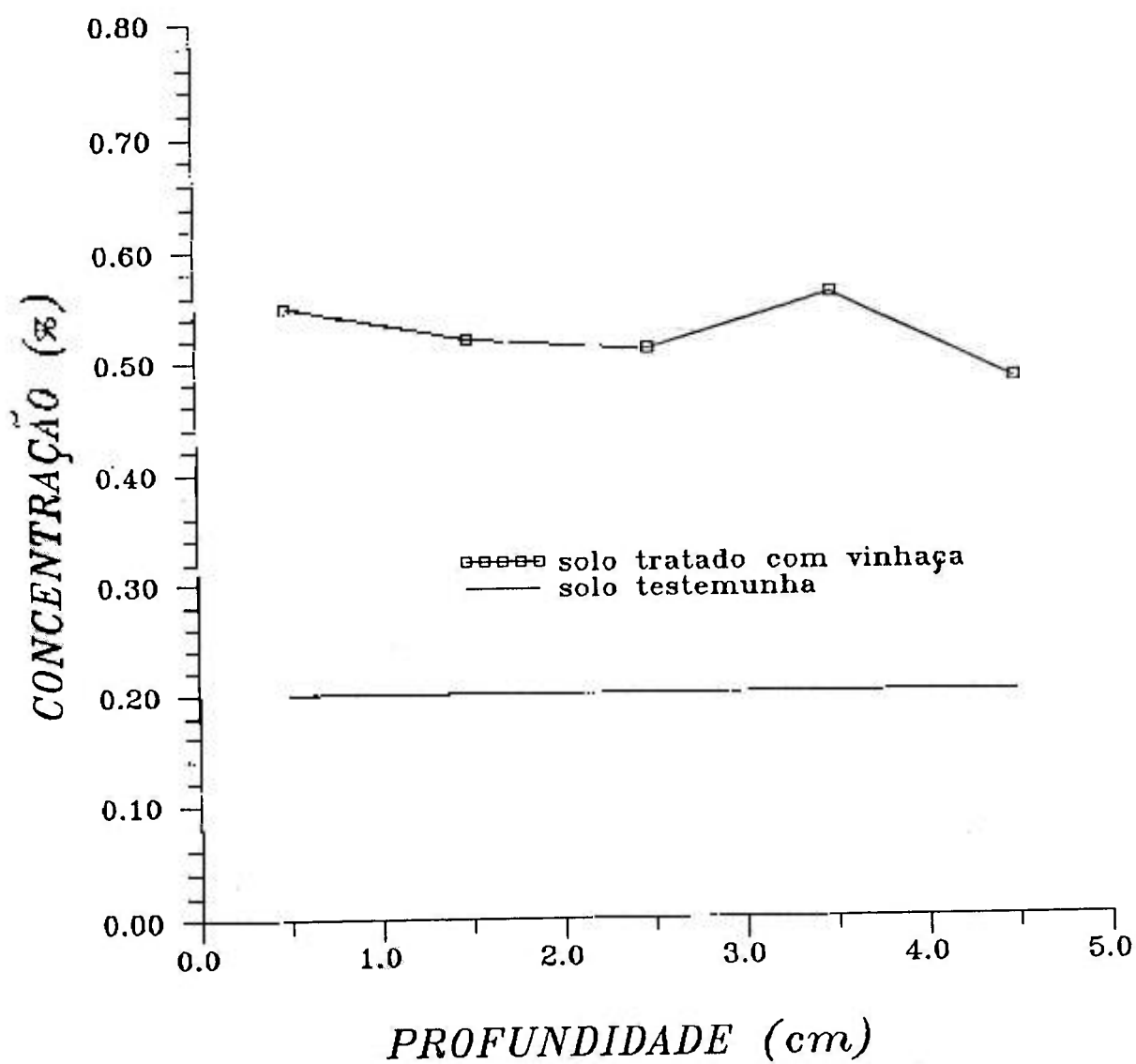


Figura 31. Distribuição do potássio no solo argiloso (coluna 4).

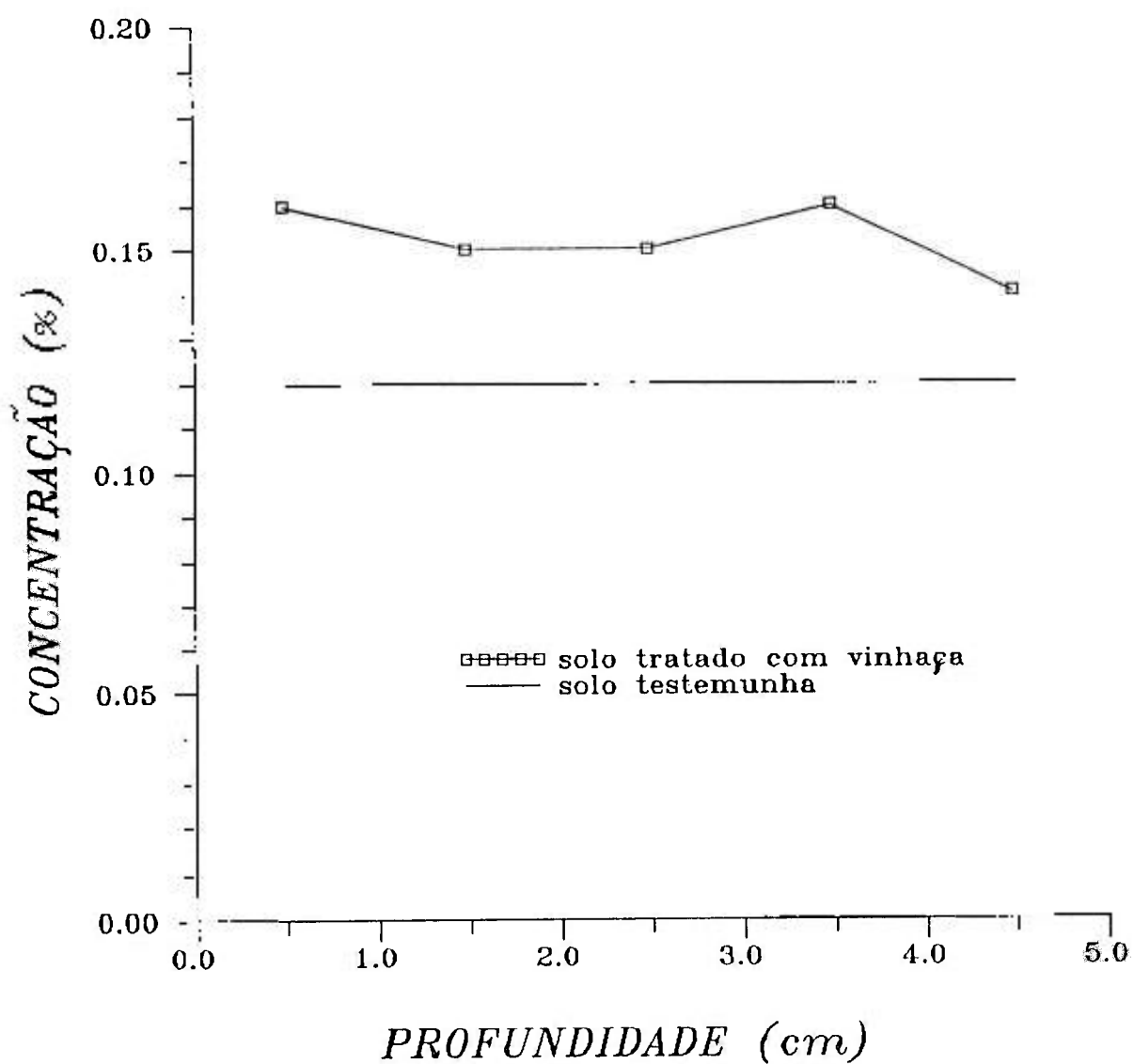


Figura 32. Distribuição do cálcio no solo argiloso (coluna 4).

Para as amostras de solo argiloso Latossolo Roxo, coletadas em condições de campo próximo à Usina Iracema - Iracemápolis, SP, que receberam doses diferentes de vinhaça, os dados de concentrações elementares são apresentados na tabela 17.

Tabela 17. Concentrações elementares das amostras coletadas na Usina Iracema - Iracemápolis, SP.

Elemento	Testemunha	Baixa concentração	Alta concentração
Al	8,02%	11,03%	7,92%
Si	7,66%	11,33%	7,96%
S	<300ppm	892ppm	1260ppm
Cl	<150ppm	296ppm	662ppm
K	0,15%	0,42%	0,49%
Ca	0,27%	0,19%	0,19%
Ti	1,96%	1,95%	2,29%
V	0,13%	0,14%	0,17%
Mn	0,30%	0,19%	0,16%
Fe	18,75%	15,54%	15,62%
Cu	164ppm	276ppm	564ppm
Zn	1100ppm	1000ppm	1200ppm
Br	40ppm	39ppm	66ppm
Rb	44ppm	41ppm	49ppm
Sr	62ppm	55ppm	72ppm
Y	41ppm	40ppm	32ppm
Zr	1700ppm	740ppm	871ppm
Nb	35ppm	41ppm	45ppm

Nesta tabela pode se visualizar a distribuição do S, Cl, K e Ca para estas amostras coletadas em condições de campo e pelas quais pode-se verificar o efeito da adição da vinhaça a médio (baixa concentração) e a longo prazo

(alta concentração). As concentrações de S, Cl e K aumentaram significativamente nestas amostras em relação à testemunha, com exceção para o Ca, que nos solos com vinhaça apresentaram um teor abaixo da testemunha. Isto pode ser explicado pela troca de Ca por K nestes locais, devido a constante deposição de vinhaça e lixiviação pelo perfil.

Apesar da vinhaça ser um resíduo com baixos teores de micronutrientes, a disponibilidade destes elementos no solo pode ser alterada, pois a sua concentração no solo também é pequena. Os teores de Cu, Zn, Mn e Fe em vinhaça de diferentes origens (mosto de caldo, misto e melaço) são descritos por MEDEIROS (1981), durante a safra de 1978 a 1980 da região Norte e Nordeste. Assim, os teores médios de Cu para os diferentes tipos de vinhaça variam de 0,90 a 3,60 ppm, enquanto que para o Zn esta variação é de 2,20 a 4,30 ppm.

Os teores de Mn nos diferentes tipos de vinhaça podem variar de 5,10 a 6,70 ppm, e os de Fe, de 45,20 a 57,20 ppm, porém no solo estes teores são bem mais elevados, e desta forma dificilmente pode-se observar a variação destes elementos ao longo do perfil do solo tratado com vinhaça.

Quanto ao comportamento dos outros elementos pode-se concluir pelos dados apresentados nas tabelas 13, 15 e 17 a 20, que o Cu teve a sua concentração elevada de 40 ppm para 116 a 166 ppm ao longo da coluna com solo arenoso e de 35 ppm para 99 a 147 ppm no solo argiloso. No solo coletado na Usina Iracema, a concentração de Cu no solo testemunha é de 164 ppm (tabela 18), bastante elevado em relação ao solo testemunha argiloso (35 ppm, tabela 13). Mesmo assim, pode ser notada uma elevação para 276 e 564 ppm nas amostras de solos que receberam vinhaça.

A concentração de Zn também aumentou nos solos tratados com vinhaça, passando de 238 ppm para 853 a 905

ppm no solo arenoso, e de 266 ppm para 959 a 1058 ppm no solo argiloso.

Também por estas tabelas, apesar da precisão dos resultados, pode-se visualizar um leve acréscimo na concentração de Rb e Sr nas amostras de solo tratados com vinhaça em relação às testemunhas.

Quanto ao elemento Zr, houve um decréscimo na sua concentração no solo arenoso, (coluna 1) passando de 1177 ppm para 529 a 957 ppm, e também no solo da Usina Iracema (1700 ppm para 740 e 871 ppm), mas isto não foi notado para as amostras de solo argiloso (coluna 2).

## VIII. CONCLUSÕES

a) Com a utilização das fontes radioativas de Fe-55 e Cd-109 foi possível de modo instrumental e simultâneo avaliar a concentração de Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Y, Zr e Nb nas amostras de solo.

b) O método da transmissão utilizado na excitação com Cd-109, associado aos saltos de absorção, na excitação com Fe-55, mostrou ser adequado para a correção dos efeitos de absorção.

c) O método proposto apresenta boa reprodutibilidade (10% no máximo), exceto para elementos de número atômico  $Z > 22$  presentes em baixa concentração, cerca de 30 ppm, e excitados com Cd-109.

d) O mesmo fato ocorre com elementos de número atômico  $Z < 22$ , excitados por Fe-55, porém presentes em alta concentração no solo, devido ao decréscimo da sensibilidade elementar com a diminuição do número atômico ( $Z$ ).

e) O comportamento do S e Cl no solo argiloso diferiram em relação ao solo arenoso, quando submetidos a mesma dose de vinhaça (cerca de 4000 m<sup>3</sup>/ha), havendo no solo argiloso um decréscimo acentuado até os primeiros 3 cm. Apesar da ocorrência desse decréscimo, os teores de S e Cl ao longo dos perfis dos solos tratados com vinhaça continuaram em um nível mais elevado que os dos solos testemunhas.

f) As concentrações de K e Ca ao longo das colunas dos dois solos de diferentes texturas (arenoso e argiloso) praticamente não variaram, mostrando que para a dose de vinhaça aplicada houve saturação destes elementos no solo.

g) Como era esperado as concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zr não variaram ao longo das colunas, pois são elementos característicos dos solos, e ocorrem em alta concentração inicial no solo em relação à vinhaça.

h) Com a adição da vinhaça pode ser notado um acréscimo nos teores de Cu, Zn, Rb e Sr em relação às concentrações iniciais no solo.

## IX. LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J. R. - O problema da vinhaça no Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto Zimotécnico*, Piracicaba. nº 3, 9 p., 1952.
- ANDRIOLI, I. - Movimento da vinhaça no solo Podzolizado Lins e Marília var. Marília. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - UNESP, Jaboticabal. Dissertação de Mestrado. 89 p., 1982.
- BERGER, M. J., e J. H. HUBBELL - *Software XCOM*. Center for Radiation Research, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Madison/USA, 1987.
- BERTIN, P. B. - *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, New York, 1079 p., 1975.
- BITTENCOURT, V. C.; L. J. P. CASTRO; A. A. FIGUEIREDO; A. C. S. PAIXÃO e D. M. POLLI - A composição da vinhaça. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, 92(4): 25 - 36, 1978.
- CAMARGO, O.; J. M. A. S. VALADARES e R. N. GERALDI - Características químicas e físicas do solo que rece-

beu vinhaça por longo tempo. Instituto Agronômico, Campinas, *Boletim Técnico* nº 76. 30 p, 1983.

CAMHI, J. D. - Tratamento do vinhoto: subproduto da destilação de álcool. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, 94 (1): 18 - 23, 1979.

CASARINI, D. C. P.; R. C. A. CUNHA e B. MASET F<sup>o</sup> - Modificação da densidade da microflora em um solo tratado com vinhaça. *Revista DAE*, São Paulo, 45 (142): 316 - 321, 1985.

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

CENTURIÓN, R. E. B.; V. A. MORAES; C. M. PERCEBOM e R. T. RUIZ - Destinação final da vinhaça produzida por destilarias de álcool. *Revista DAE*, São Paulo, 134: 107 - 112, 1983.

CRISS, J. W., e L. S. BIRKS -.Calculation methods for fluorescent X-Ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, Washington, 40(7): 1080 - 1086, 1968.

GIAUQUE, R. D.; F. S. GOULDING; J. M. JAKLEVIC e R. H. PEHL - Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. *Analytical Chemistry*, Washington, 45: 671 - 681, 1973.

- GIAUQUE, R. D.; R. B. GARRETT e L. Y. GODA - Determination of trace elements in light element matrices by X-ray fluorescence spectrometry with incoherent scattered radiation as an internal standard. *Analytical Chemistry*, Washington, 51(4): 511 - 516, 1979.
- GLÓRIA, N. A.; A. G. SANTANA e H. MONTEIRO - Composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilarias de álcool durante a safra canavieira. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, 80(5): 542 - 548, 1972.
- GLÓRIA, N. A.; A. G. SANTANA e E. BIAGI - Composição dos resíduos de usina de açúcar e destilarias. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, 81(6): 78 - 87, 1973.
- HALLAK, A. B., e N. S. SALEH. - A new method for matrix corrections by radioisotope excited X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, London, 12(4): 148-149, 1983.
- HAVRANEK, E.; HARANGOZO; M. PIATRIK e J. TOLGYESSI - Radionuclide X-ray fluorescence analysis of waste water from the production of citric acid. *Radiochemical Radioanalytical Letters*, Lausanne, 50: 369 - 373, 1982.
- HULLET, L. D.; H. W. DUNN e J. G. TARTER - Quantitative analysis by X-ray fluorescence using first principle for matrix correction. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Amsterdam, 43:541 - 557, 1978.
- IAEA - Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. Vienna, International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series nº 115. 102 p, 1970.

- IAEA - Experiment 19 - Gamma-ray attenuation method for measuring soil-water content. In: *Tracer manual on crops and soils*. Vienna, International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series nº 171. 184 - 189, 1976.
- JANSSENS, K. H., e F. C. ADAMS. - New trends in elemental analysis using X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, 4: 123 - 135, 1989.
- JOHNSON, C. M., e P. R. STOUT - Fluorescent X-ray spectrometry interferences from Compton scattering from matrices of low atomic number. *Analytical Chemistry*, Washington, 30(12): 1921 - 1923, 1958.
- KNEIP, T. J., e G. R. LAURER - Isotope excited X-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, Washington, 44(14): 57A - 68A, 1972.
- KUMAR, S.; S. SINGH; D. MEHTA; M. L. GARG; P. C. MANGAL e P. N. TREHAN - Matrix corrections for quantitative determination of trace elements in biological samples using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, London, 18: 207-210, 1989.
- KUNDSSEN, D.; R. B. CLARK; J. L. DENNING e P. A. PIER. - Plant analysis of trace elements by X-ray. *Journal of Plant Nutrition*, New York, 3 (1-4): 61 - 75, 1981.
- LEAL, J. R.; M. R. NUNES e A. C. X. VELLOSO. - Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes no solo. II.

Fosfato. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 17(2): 177 - 180, 1982.

LEROUX, J., e M. MAHMUD. - X-Ray quantitative analysis by an emission-transmission method. *Analytical Chemistry*, Washington, 38 (1): 77 - 82, 1966.

MARKOWICZ, A., e N. HASELBERGER. - A modification of the emission-transmission method for the determination of trace and minor elements by XRF. *International Journal of Applied Radiation Application and Instrumentation. Parte A. Applied Radiation and Isotopes*, New York, 43(6): 777 - 779, 1992.

MEDEIROS, A. P., - Composição química dos diferentes tipos de vinhaça nos Estados de Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. *Saccharum STAB*, São Paulo, IV(12): 36 - 40, 1981.

NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F.- Variabilidade espacial do deslocamento miscível do íon cloreto em solo saturado. Tese de Doutorado. ESALQ/USP, Piracicaba, 142 p, 1978.

NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F., e S. M. SIMABUCO - Análise instrumental de iodo em amostras de suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X não dispersiva com excitação radioisotópica. *Energia Nuclear e Agricultura*, Piracicaba, 7: 3 - 20, 1985/86.

NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F.; M. MENDES F<sup>o</sup>; E. S. B. FERRAZ; E. A. N. FERNANDES e L. C. R. PESSENDA - Possibilidade de emprego da análise por fluorescência de raios X na determinação do teor de solo em cana preparada.

In: *Anais do 1º Congresso Geral de Energia Nuclear*, Rio de Janeiro, vol.2, 1986.

NASCIMENTO F<sup>o</sup>, V. F.; M. MENDES F<sup>o</sup>; A. E. V. CARNEIRO e L. R. N. SILVA - Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agropecuária. In: *Anais do I encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, Recife, vol. 2, p. 67 - 78, 1991.

NUNES, M. R.; A. C. X. VELLOSO e J. R. LEAL - Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 16(2): 171 - 176, 1981.

NUNES, M. R.; J. R. LEAL e A. C. X. VELLOSO - Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes no solo. III. Potássio, cálcio e magnésio. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 17(3): 371 - 374, 1982.

ORLANDO F<sup>o</sup>, J.; E. ZAMBELLO Jr.; R. AGUJARO e A. J. ROSSETO - Efeito da aplicação prolongada da vinhaça nas propriedades químicas dos solos com cana-de-açúcar. Estudo exploratório. *STAB.*, São Paulo, 28 - 33, 1983.

ORLIC, I.; S. TOMIC; J. MAKJAMIC; M. JAKSIC e V. VALKOVIC - A modified approach to the quantitative XRF analysis of thick targets. *X-Ray Spectrometry*, London, 16: 125 - 130, 1987.

PAREKH, P. P. - Energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of organic-rich soils and sediments. *Radiochemical Radioanalytical Letters*, Lausanne, 50 (1): 1 - 14, 1981.

- REUTER, F. W. - Numerical matrix correction technique for the measurement of trace elements in plant materials by X-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, Washington, 47(11): 1763 - 1766, 1975.
- RIBEIRO, A. C., e E. SENGIK - Efeitos da aplicação de vinhaça nas propriedades físicas e químicas de duas amostras de Latossolos. *Revista Ceres*, Viçosa, 30 (167): 25 - 31, 1983.
- RIBEIRO, A. C.; R. F. NOVAES e A. F. C. BAHIA F<sup>o</sup> - Efeitos da vinhaça sobre a dispersão de argila em amostras de Latossolos. *Revista Ceres*, Viçosa, 30 (187): 12 - 18, 1983.
- RODELLA, A. A.; C. PARAZZI e A. C. P. CARDOSO - Composição da vinhaça de destilarias autônomas. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, 96(4): 25 - 28, 1980.
- SANTOS, G. A.; R. O. P. ROSIELLO; M. S. FERNANDES e P. C. O. GRADY - Efeitos da vinhaça sobre o pH do solo e o acúmulo de potássio em milho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 16 (4):489 - 493, 1981.
- SIMABUCO, S. M. - Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios X com fontes radioativas (Cf-252 e Am-241) na análise instrumental e simultânea de alguns elementos em amostras de suplemento mineral para animais. ESALQ-CENA/USP, Piracicaba. Dissertação de Mestrado. 153 p., 1984.
- SMITS, J., e R. van GRIEKEN. - Optimization of a simple spotting procedure for X-ray fluorescence analysis

of waters. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 88: 97 - 107, 1977.

VAN DYCK, P.; A. MARKOWICZ e R. van GRIEKEN. - Automatic absorption correction in X-ray analysis of intermediate thickness samples using a dual external reference signal. *X-Ray Spectrometry*, London, 9(2): 70 - 77, 1980.

VAN GRIEKEN, R.; A. MARKOWICZ e S. TOROK. - Energy-dispersive X-ray spectrometry: present state and trends. *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, Berlin, 324, 825 - 831, 1986.

VAN GRIEKEN, R.; L. VAN'T DACK; C. C. DANTAS e H. S. DANTAS - Soil analysis by thin-film energy dispersive X-ray fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 108: 93 - 101, 1979.

VERDADE, F. C. - Análise química total. In: Moniz, A. C. - Elementos de Pedologia. EDUSP e Editora Polígono, São Paulo. Cap. 17, p. 209 - 221, 1972.

YAP, C. T.; P. KUMP; S. M. TANG e L. WIJESINGHE. - Calibration of the radioisotope-excited X-ray spectrometer with thick standards. *Applied Spectroscopy*, Baltimore, 41(1): 80 - 84, 1987.

X. APÊNDICES

## 1. APÊNDICE I

```

5 REM ***** IRRAD_Cd *****
10 CLS:KEY OFF
20 DIM X(30),Y(30),Z$(30),NA(30),ELE$(30),EX(30),E(30),EF(30),KI(30),CHI(30),MIE
I(30),MIEO(30),MI(30),INTENS(30),SI(30),CONC(30)
50 INPUT "angulo de incidencia = "; TETA1
51 FI1= SIN(.0174533*TETA1)
55 INPUT "angulo de emergencia = "; TETA2
56 FI2= SIN(.0174533*TETA2)
60 INPUT "energia de excitacao (keV) = "; EO
65 INPUT "fator de geometria (G) = "; G
68 LPRINT "angulo de incidencia = ";TETA1;"          angulo de emergencia = ";TE
TA2
69 LPRINT "energia de excitacao = ";EO;"keV";"      fator de geometria = G = ";G
70 INPUT "codigo da amostra = "; COD$
75 INPUT "dens. superf. da amostra (g/cm2) = "; MASSA
78 LPRINT:LPRINT:LPRINT "codigo da amostra = ";COD$;"      dens. superf. = ";MASSA;"
g/cm2"
80 REM PRINT TETA1,TETA2,FI1,FI2
100 REM ENTRADA DOS VALORES DE CHI DOS ELEMENTOS DO IRRADIADOR
110 INPUT "no. de elementos no irradiador = ";N
112 FOR T=1 TO 50:LPRINT "_";:NEXT T:LPRINT
115 LPRINT "no.      elemento      energia      chi"
117 FOR T=1 TO 50:LPRINT "_";:NEXT T:LPRINT
120 FOR I=1 TO N
122 INPUT "elemento = ";ELE$
123 FOR J=1 TO 22
124 READ Z$(J),NA(J),EX(J),EF(J),KI(J)
125 IF ELE$=Z$(J) THEN GOTO 131
126 NEXT J
127 RESTORE
128 FOR KK= 1 TO 100:LOCATE 25,1:PRINT "nao ha' este elemento quimico na tabela"
129 LOCATE 25,1:PRINT "      ":NEXT KK:GOTO 122
131 E(I)=EX(J)
132 RESTORE
135 PRINT "chi = ";
136 INPUT CHI(I)
139 LPRINT I,ELE$,E(I),CHI(I)
140 X(I)=LOG(E(I))
150 Y(I)=LOG(CHI(I))
160 NEXT I
167 FOR T=1 TO 50:LPRINT "_";:NEXT T:LPRINT
170 GOSUB 10000
180 REM PRINT "A = ";A;"B = ";B
190 INCR = .1
200 A = A + INCR : B = B - INCR
299 DESVIO=.00001

```

```

300 REM calculo do coeficiente de absorcao na Eo => miEo
301 A = EXP(A)
310 FOR I=1 TO N
311 REM PRINT I,CHI(I),E(I)
320 MIEO(I)= (CHI(I) - A*E(I)^B/F12)*F11
323 REM PRINT I,MIEO(I)
325 NEXT I
329 MIEO=0
330 FOR I= 1 TO N
340 MIEO = MIEO + MIEO(I)
350 NEXT I
360 MIEO = MIEO/N
370 REM PRINT "MIEO = ";MIEO
371 CONVER=ABS(MIEO/DESVIO - 1)*100
380 IF CONVER < 1 OR CONVER = 1 THEN GOTO 5000
382 REM PRINT "CONVER = ";CONVER
383 DESVIO = MIEO
384 REM PRINT "DESVIO = ";DESVIO
400 REM calculo dos novos valores do coef. de absorcao na Ei => miEi
410 FOR I= 1 TO N
420 MIEI(I) = (CHI(I) - MIEO/F11)*F12
423 REM LPRINT I,MIEI(I)
430 NEXT I
500 REM transformacao dos dados
510 FOR I=1 TO N
519 REM LPRINT I,E(I)
520 X(I) = LOG(E(I))
530 Y(I) = LOG(MIEI(I))
540 NEXT I
550 GOSUB 10000
560 GOTO 300
5000 REM calculo do coef. de absorcao da matriz para os elementos
5005 REM LPRINT "const. = ";A;
5006 REM LPRINT " coef. = ";B;
5007 REM LPRINT " r = ";SQR(R2)
5010 INPUT "no. de elementos na amostra =";N
5012 FOR T=1 TO 77:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
5014 LPRINT "no. elemento energia mi chi
conc.(ppm)"
5016 FOR T=1 TO 77:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
5020 FOR I=1 TO N
5030 INPUT "elemento =";ELE$(I)
5031 FOR J=1 TO 22
5032 READ Z$(J),NA(J),EX(J),EF(J),KI(J)
5033 IF ELE$(I)=Z$(J) THEN GOTO 5038
5034 NEXT J

```

```

5036 FOR KK= 1 TO 100:LOCATE 25,1:PRINT "nao existe este elemento quimico"
5037 LOCATE 25,1:PRINT "":NEXT KK:GOTO 5030
5038 RESTORE:E(I)=EX(J):EF(1)=EF(J):KI(I)=KI(J)
5039 INPUT "intensidade =";INTENS(I)
5060 MIEO=A*EO^B
5090 MI(I) = A*E(I)^B
5100 CHI(I)=MIEO/FI1+MI(I)/FI2
5110 LPRINT I,ELE$(I),E(I),MI(I),CHI(I);
6300 REM *** calculo da sensibilidade Si ***
6320 SI(I)=G*EF(I)*KI(I)
6400 REM *** calculo da concentracao ***
6430 CONC(I)=INTENS(I)*CHI(I)/(SI(I)*(1-EXP(-CHI(I)*MASSA)))
6440 CONC(I)=CONC(I)*100*5*10000
6460 LPRINT CONC(I)
6500 NEXT I
6502 FOR T=1 TO 77:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
6530 FOR KK=1 TO 100:LOCATE 25,1:PRINT "quer continuar (S/N)? "
6531 LOCATE 25,1:PRINT " (S/N)? ":NEXT KK
6532 LOCATE 25,1:PRINT "quer continuar (S/N)? "
6534 LOCATE 25,21:INPUT D$
6535 IF D$="S" THEN CLS:GOTO 70
6536 IF D$="N" THEN CLS:STOP
10000 REM *** sub-rotina para regressao ***
10010 SX=0:SY=0:SQX=0:SQY=0:SP=0
10020 FOR I=1 TO N
10030 SX=SX+X(I)
10040 SY=SY+Y(I)
10050 SQX=SQX+X(I)^2
10060 SQY=SQY+Y(I)^2
10070 SP=SP+X(I)*Y(I)
10080 NEXT I
10090 B=(N*SP-SY*SX)/(N*SQX-SX^2)
10100 A=(SY-B*SX)/N
10110 REM PRINT "const. = ";A;
10120 REM PRINT " coef. = ";B;
10130 J=B*(SP-SX*SY/N)
10140 M=SQY-SY^2/N
10150 K=M-J
10160 R2=J/M
10170 REM PRINT " r = ";SQR(R2)
10180 RETURN

```

20000 REM elemento, no. atomico, Kal, efic.,Ki  
20019 DATA K,19,3.313,0.6686,.7281  
20020 DATA Ca,20,3.691,.7450,1.0474  
20021 DATA Sc,21,4.089,.8044,1.3284  
20022 DATA Ti,22,4.509,0.8492,1.7550  
20023 DATA V,23,4.950,0.8832,2.2744  
20024 DATA Cr,24,5.412,0.9089,2.9974  
20025 DATA Mn,25,5.895,0.9285,3.7432  
20026 DATA Fe,26,6.399,0.9432,4.7149  
20027 DATA Co,27,6.915,0.9548,5.7247  
20028 DATA Ni,28,7.472,0.9636,7.1731  
20029 DATA Cu,29,8.041,0.9704,8.1905  
20030 DATA Zn,30,8.631,0.9757,9.6512  
20031 DATA Ga,31,9.243,0.9800,10.8332  
20032 DATA Ge,32,9.875,0.9833,12.3112  
20033 DATA As,33,10.532,0.9860,14.0603  
20034 DATA Se,34,11.208,0.9882,15.3340  
20035 DATA Br,35,11.908,0.9899,17.5654  
20037 DATA Rb,37,13.375,0.9908,21.4358  
20038 DATA Sr,38,14.142,0.9910,23.7378  
20039 DATA Y,39,14.932,0.9917,26.0951  
20040 DATA Zr,40,15.746,0.9927,28.2312  
20041 DATA Nb,41,16.583,0.9935,31.0970

## EXEMPLO

angulo de incidencia = 45                      angulo de emergencia = 90  
 energia de excitacao = 22.1031 keV        fator de geometria = G = 11400

codigo da amostra = solo 2-0      dens. superf. = .0923 g/cm<sup>2</sup>

no.	elemento	energia	chi
1	V	4.95	54.4073
2	Mn	5.895	34.2589
3	Cu	8.041001	19.1557
4	As	10.532	9.641501
5	Br	11.908	7.0793
6	Sr	14.142	5.0146
7	Zr	15.746	3.9191

no.	elemento	energia	mi	chi	conc.(ppm)
1	Ti	4.509	66.15183	68.74412	21875.55
2	V	4.95	53.59495	56.18724	1545.839
3	Mn	5.895	36.1371	38.72939	1464.757
4	Fe	6.399	30.03181	32.6241	130097.6
5	Cu	8.041001	17.93936	20.53165	116.8073
6	Zn	8.630999	15.29105	17.88334	1023.256
7	Br	11.908	7.398104	9.990396	50.66566
8	Rb	13.375	5.692486	8.284778	34.40846
9	Sr	14.142	5.019638	7.61193	37.76531
10	Y	14.932	4.44036	7.032652	15.80095
11	Zr	15.746	3.939272	6.531564	880.0577
12	Nb	16.583	3.504901	6.097193	41.25066

## 2. APÊNDICE II

```

5 REM ***** IRRAD_Fe *****
10 CLS:KEY OFF
15 DIM SIGMA(20),SIG(20,20),CHICD(20),ENERG(20),KABS(20),SENS(20),JUMP(20)
16 INPUT "nome da amostra =";NOME$
17 INPUT "dens. superficial =";RODE
20 INPUT "CHI6=";CHI6
30 INPUT "chi22=";CHI22
35 LPRINT "amostra = ";NOME$; " dens.superf. = ";RODE;"g/cm2"
36 LPRINT "chi (6 keV) = ";CHI6;" chi (22 keV) = ";CHI22
40 INPUT "no. de elementos =";N
50 FOR T=1 TO 52:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
52 LPRINT " no. elemento energia chicd chife"
54 FOR T=1 TO 52:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
60 FOR I = 1 TO N
62 READ ELE$(I),NA(I),ENERG(I),KABS(I),SENS(I),JUMP(I)
80 PRINT "chicd(";I;")=";:INPUT CHICD(I)
100 PRINT "inten(";I;")=";:INPUT INTEN(I)
190 CHIFE (I) = CHICD(I)+CHI6*1.41-CHI22*1.41
200 LPRINT NA(I);:LPRINT " ";ELE$(I),ENERG(I),CHICD(I),CHIFE(I)
230 X(I) = LOG(ENERG(I))
240 Y(I) = LOG(CHIFE(I))
250 REM PRINT I,X(I),Y(I)
260 NEXT I
265 FOR T=1 TO 52:LPRINT "_";NEXT T:LPRINT
270 GOSUB 500
280 PRINT:A = EXP(A):REM PRINT "coef. linear corrigido = ";A
290 FOR I= N TO 1 STEP -1
300 SIGMA(I)=A*KABS(I)^B:REM PRINT SIGMA(I);
310 FOR INTER=1 TO 10
320 CHIFE(I)=A*ENERG(I)^B:REM PRINT CHIFE(I);
330 T(I)=(CHIFE(I)*RODE)/(1-EXP(-CHIFE(I)*RODE)):REM PRINT T(I);
340 CO(I)=500*INTEN(I)/(SENS(I)*RODE):REM PRINT CO(I);
350 C1(I)=CO(I)*T(I):REM PRINT C1(I);
360 SIG(INTER,I)=SIGMA(I)*(1-(C1(I)/100)*JUMP(I)):REM PRINT SIG(INTER,I);
370 IF INTER=1 THEN GOTO 390
380 IF INTER>1 THEN GOTO 430
390 DELTA(I)=SIG(INTER,I)/(KABS(I)^B):REM PRINT DELTA(I)
400 A=DELTA (I)
410 NEXT INTER
420 NEXT I:GOTO 470
430 DIF = 1 - (SIG(INTER,I)/SIG(INTER-1,I)):REM PRINT "dif=";DIF
440 IF ABS(DIF) < .01 THEN REM PRINT "concentracao = ";C1(I):PRINT
460 GOTO 420

```

```

470 FOR T=1 TO 38:LPRINT"_";NEXT T:LPRINT
473 LPRINT " no. elemento intens.      conc.(ppm)"
474 FOR T=1 TO 38:LPRINT"_";NEXT T:LPRINT
475 FOR I=1 TO N:LPRINT NA(I);"      ";ELE$(I),INTEN(I),C1(I)*10000
476 NEXT I
478 FOR T=1 TO 38:LPRINT"_";NEXT T:LPRINT
480 FOR KK=1 TO 100:LOCATE 25,1:PRINT "quer continuar (S/N)?"
481 LOCATE 25,1:PRINT "      (S/N)?" :NEXT KK
482 LOCATE 25,1:PRINT "quer continuar (S/N)?"
483 LOCATE 25,21:INPUT D$
484 IF D$="S" OR D$="s" THEN CLS:GOTO 16
485 SYSTEM
500 REM *** rotina de regressao linear ***
510 SX=0:SY=0:SQX=0:SQY=0:SP=0
520 FOR I=1 TO N
530 SX=SX+X(I)
540 SY=SY+Y(I)
550 SQX=SQX+X(I)^2
560 SQY=SQY+Y(I)^2
570 SP=SP+X(I)*Y(I)
580 NEXT I
590 B=(N*SP-SY*SX)/(N*SQX-SX^2)
600 A=(SY-B*SX)/N
610 REM LPRINT "regressao -> A = ";A;
620 REM LPRINT "      B = ";B;
630 J=B*(SP-SX*SY/N)
640 M=SQY-SY^2/N
650 K=M-J
660 R2=J/M
670 REM LPRINT " R = ";SQR(R2)
680 RETURN
1000 REM chi do cadmio, energia do raio X, K de absorcao, sensibilidade e jump d
e cada elemento
1010 DATA Al,13,1.487,1.559,5.47e4,.921
1020 DATA Si,14,1.740,1.838,1.36e5,.916
1030 DATA S,16,2.307,2.470,3.98e5,.903
1040 DATA Cl,17,2.622,2.819,6.11e5,.895
1050 DATA K,19,3.313,3.607,1.32e6,.887
1060 DATA Ca,20,3.691,4.038,1.91e6,.870
1070 DATA Ti,22,4.509,4.964,3.18e6,.853

```

## EXEMPLO

amostra = solo 2-0      dens.superf. = .0723 g/cm<sup>2</sup>  
 chi (6 keV) = 38.72939      chi (22 keV) = 4.425317

no.	elemento	energia	chico	chife
13	Al	1.487	810.4546	858.8234
14	Si	1.74	567.3566	617.7254
16	S	2.307	302.5538	350.9226
17	Cl	2.622	227.3292	275.6979
19	K	3.313	135.1603	183.5496
20	Ca	3.691	106.502	154.9707
22	Ti	4.509	68.74412	117.1129

no.	elemento	intens.	conc.(ppm)
13	Al	2.1964	120903.3
14	Si	6.4942	123932.6
16	S	.0675	303.4626
17	Cl	.0353	81.97375
19	K	2.8181	1981.605
20	Ca	2.9075	1163.437
22	Ti	136.4352	22829.26