



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

SANDRO DA SILVA VANZ SANTOS

**SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE EDXRF VIA ALGORITMO
MONTE CARLO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE
AMOSTRAS METÁLICAS**

Londrina
2021

SANDRO DA SILVA VANZ SANTOS

**SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE EDXRF VIA ALGORITMO
MONTE CARLO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE
AMOSTRAS METÁLICAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Dr. Fábio Luiz Melquiades;
Coorientador: Dr. Fábio Lopes.

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

L732 Santos, SANDRO DA SILVA VANZ SANTOS.

Simulação de espectros de EDXRF via algoritmo Monte Carlo para análise quantitativa de amostras metálicas / SANDRO DA SILVA VANZ SANTOS Santos. - Londrina, 2022.

89 f. : il.

Orientador: Fábio Luiz Melquiades.
Coorientador: Fabio Lopes.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

Inclui bibliografia.

1. EDXRF - Tese. 2. Simulação Monte Carlo - Tese. 3. Metais - Tese. I. Luiz Melquiades, Fábio. II. Lopes, Fabio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

SANDRO DA SILVA VANZ SANTOS

**SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE EDXRF VIA ALGORITMO
MONTE CARLO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE
AMOSTRAS METÁLICAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Orientador(a): Dr. Fábio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Coorientador: Dr. Fabio Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof(a). Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Marcelo Antoniassi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. Avacir Casanova Andreello
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 16 de dezembro de 2021.

Dedico:

à minha esposa Priscila Vanz Santos;

Meus pais: Ione e Jurandir;

Minhas irmãs: Ju e Ce;

e minha sobrinha Laurinha.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente eu gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades pela paciência e todo seu conhecimento passado no decorrer desses quatro anos;

Ao meu coorientador Dr. Fábio Lopes, pelas várias discussões e milhares de cafés;

Aos colegas do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, em especial ao Dr. Felipe Rodrigues dos Santos pelas inúmeras ajudas prestadas;

Ao professor Samuel Leópolis que no ano de 2006, no 2º ano do ensino médio do colégio Carneiro Martins, me incentivou a entrar no mundo da física. Ainda lembro do Sr. desenhando e explicando lentes divergentes e convergentes no quadro;

Ao professor Ricardo Yoshimitsu Miyahara, que no ano de 2010, quando eu estava prestes a desistir do curso de física, entreviu, incentivou e conseguiu uma bolsa de estudo, a qual foi fundamental até o término da graduação;

Erick, Misaeli e menino Davi, pela grata surpresa de amizade;

Aos meus pais, que se dobraram ao avesso para garantir toda a educação necessária para chegar até aqui;

Minha esposa Priscila. Aqui cabe uma outra tese de doutorado para expor o quanto foi importante nesse processo;

A CAPES pela concessão da bolsa, a qual foi determinante para realização desse trabalho.

RESUMO

SANTOS, Sandro da Silva Vanz. **Simulação de espectros de EDXRF via algoritmo Monte Carlo para análise quantitativa de amostras metálicas**. 2021. 95 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

Motivado pela recorrente dificuldade dos laboratórios de pesquisas em obter padrões físicos para calibração de equipamentos, esse trabalho apresenta um método alternativo de quantificação por EDXRF utilizando espectros simulados. Para isso, foi usado um código com o Método de Monte Carlo para simulação, combinado com espectros medidos com equipamentos de EDXRF de bancada e portátil. Foram avaliadas oito amostras de padrões de aço com liga de Fe, V, Cr, Mo e W, e dezesseis amostras arqueológicas de ligas de Au, Cu e Ag. As simulações permitiram construir modelos de regressão com espectros simulados e validados com os dois conjuntos de amostras metálicas sem a necessidade de padrões físicos para calibração. Referente às ligas de aço, foram construídos modelos de regressão multivariada para dois equipamentos de EDXRF e seus resultados comparados com valores de referência. Quanto às amostras arqueológicas, foi possível construir modelos de regressão linear univariada para quantificar a concentração de Au, Cu, e, indiretamente, estimar o teor de Ag, permitindo traçar um perfil quantitativo para cada uma das amostras. Os resultados indicam que para as ligas de aço, os modelos foram eficientes para quantificar os cinco elementos, principalmente Fe, com desvio relativo aos valores de referência menores que 3%. Para as concentrações dos demais elementos, onde os valores de referência indicam variar de 0,48 % até 8,74%, o desvio relativo médio foi de 10%; para as amostras arqueológicas, os resultados mostram que a concentração de Cu para os dezesseis artefatos são menores que 5% e a concentração de Au varia em um amplo intervalo de concentração, partindo de 8 até 100%. Foi possível identificar também, que algumas amostras, com formato de copo, apresentam grandes variações de Au ao longo delas, indicando que as mesmas passaram por um processo de soldagem, onde base e corpo foram feitas em etapas diferentes de produção. Com isso, esse estudo conclui que a simulação de espectros com Método Monte Carlo mostra-se como uma alternativa viável para suprir a ausência de padrões certificados físicos e também eficaz para análises quantitativas de amostras de ligas metálicas de aço contendo Fe, V, Cr, Mo e W, assim como para ligas ternárias contendo Au, Cu e Ag.

Palavras-chave: EDXRD; simulação; Monte Carlo; curvas de calibração; metais.

ABSTRACT

SANTOS, SANDRO DA SILVA VANZ. **Simulação de espectros de EDXRF via algoritmo Monte Carlo para análise quantitativa de amostras metálicas**. 2021. 95 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

Motivated by the recurrent difficulty of research laboratories in obtaining physical standards for equipment calibration, this work presents an alternative method of quantification by EDXRF using simulated spectra. For this, a code with the Monte Carlo Method for simulation was used, combined with spectra measured with bench and portable EDXRF equipment. Eight samples of steel standards with alloys of Fe, V, Cr, Mo and W, and sixteen archaeological samples of alloys of Au, Cu and Ag were evaluated. The simulations allowed the construction of regression models with simulated and validated spectra with the two sets of metallic samples, without the requirement for physical standards for calibration. Regarding steel alloys, multivariate regression models were built for two EDXRF equipment and their results compared with reference values. Regarding the archaeological samples, it was possible to build uni-variate linear regression models to quantify the concentration of Au, Cu, and, indirectly, to estimate the Ag content, allowing to draw a quantitative profile for each one of the samples. Results: For steel alloys, the models were efficient to quantify the five elements, mainly Fe, with a deviation from the reference values of less than 3%. For the concentrations of the other elements, where the reference values indicate to vary from 0.48% to 8.74%, the average relative deviation was 10%; for the archaeological samples, the results show that the Cu concentration for the sixteen artifacts are less than 5% and the Au concentration varies a wide concentration range, from 8 to 100%. It was also possible to identify that some samples, cup-shaped, present large variations of Au throughout the sample, indicating that they went through a welding process, where base and body were made in different stages of production. Thus, this study concludes that the simulation of spectra with the Monte Carlo Method is a viable alternative to overcome the absence of physical certified standards and is also effective for quantitative analysis of metal alloy steel samples containing Fe, V, Cr, Mo and W, as well as for ternary alloys containing Au, Cu and Ag.

Keywords: EDXRF; simulation; Monte Carlo; calibration curve; metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da produção de raios X característicos.	23
Figura 2 -	Representação esquemática dos efeitos Fotoelétricos e os de espalhamento Compton e Rayleigh em um átomo. Em vermelho, indicando o elétron ejetado pelo Efeito Fotoelético; em azul, o feixe de Raios X espalhado sem perda de energia na interação; e em verde, o feixe espalhado com ângulo diferente do ângulo de incidência.	26
Figura 3 -	Diagrama parcial dos níveis de energia das linhas K, L e M do elemento Mn.	27
Figura 4 -	Gráfico do rendimento de fluorescência para as camadas K e L em relação ao número atômico de cada elemento.	29
Figura 5 -	Equipamento de bancada da marca Shimadzu, modelo EDX720, instalado no Laboratório de Análise por Raios X - LARX.....	33
Figura 6 -	Equipamento portátil montado e instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada – LFNA.	34
Figura 7 -	Processo de medição da área irradiada na amostra pelo equipamento Portátil Lab-Made em uma placa de ZnS. (a) geometria do equipamento utilizado; (b) área irradiada pelo feixe de raios X.....	34
Figura 8 -	Representação esquemática da etapa de simulação. O passo Si é definido pela lei de atenuação da radiação pela matéria é descrito por um sistema de coordenada polar r_i	37
Figura 9 -	Sistema de coordenadas de um equipamento de EDXRF para auxílio da configuração dos espectros simulados disponibilizado pelo software XMI-MSIM.....	39
Figura 10 -	Espectro contínuo e discreto referente ao tubo de Ag e Rh simulados com o software XMI-MSIM. É possível observar que com base nos parâmetros de fluxo de fótons, a intensidade dos picos é na ordem de 107 e 109 fótons/segundo, respectivamente.	41
Figura 11 -	Etapas de atividades da rotina de quantificação das amostras metálicas...	46
Figura 12 -	Amostras padrão de aço ferramenta utilizados para validação dos modelos de calibração simulados por MMC.	49
Figura 13 -	Espectros experimentais referentes a oito amostras de aço obtidos com os equipamentos Portátil LabMade (a) e equipamento EDX720 (b).....	53

Figura 14 -	Espectros simulados com os equipamentos Portátil LabMade (a) e equipamento EDX720 (b).	53
Figura 15 -	Espectros simulados e experimentais normalizados sobrepostos referente à amostra 4.	54
Figura 16 -	Análise descritiva e comparativa das oito amostras de aço (experimental) e dos quarenta e quatro padrões (simulados) referente aos elementos: V, Cr, Fe, Mo e W.	57
Figura 17 -	Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento V.	60
Figura 18 -	Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Cr.	60
Figura 19 -	Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Fe.	61
Figura 20 -	Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Mo.	61
Figura 21 -	Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento W.	62
Figura 22 -	Curva de calibração por RLM para o elemento V.	64
Figura 23 -	Curva de calibração por RLM para o elemento Cr.	65
Figura 24 -	Curva de calibração para o elemento Fe.	66
Figura 25 -	Curva de calibração para o elemento Mo.	67
Figura 26 -	Curva de calibração para o elemento W.	67
Figura 27 -	Dezesseis artefatos de ouro da coleção do MUSEF.	75
Figura 28 -	Medidas In situ da amostra 27226 (esquerda), 27233 (centro e direita) com equipamento projetado em laboratório.	76
Figura 29 -	(a) Espectros normalizados (experimental e simulados) dos padrões puros de Au e Cu. (b,c) Espectros em escala log para visualização de fundo.	81
Figura 30 -	Regressão linear dos espectros simulados para (a) Cu e (b) Au, em liga ternária de Au, Cu e Ag.	81
Figura 31 -	Sobreposição dos espectros referente ao padrão 1: (a) Experimental e simulado em escala linear, (b) experimental e simulado em escala log, (c) ajuste com PyMCA do espectro experimental e (d) ajuste do espectro simulado.	83

Figura 32 -	Espectros das 16 amostras arqueológicas do MUSEF. (a) Espectro completo de 0 à 26 KeV. (b) Espectro ampliado dos picos de Cu e Au no intervalo de 7,5 a 12,5 KeV.	84
Figura 33 -	Diagrama dos resultados dos conteúdos de Ag e Au em sinos dourados avaliados por Guerra et al 2019; em comparação com os vários artefatos de ouro avaliados neste estudo.....	86
Figura 34 -	Diagrama dos resultados dos conteúdos de Ag e Au em sinos dourados avaliados por Guerra et al 2019 em comparação com os vários artefatos de ouro avaliados neste estudo.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores de coeficientes de atenuação para os elementos Cu, Au, Ag, Fe, Mo e W.	25
Tabela 2 -	Regras de seleção para os níveis de energia das camadas K, L e M.....	28
Tabela 3 -	Valores dos parâmetros físicos e geométricos utilizados para simulação Monte Carlo referente aos equipamentos Portátil e EDX720.....	41
Tabela 4 -	Teores de concentração de V, Cr, Fe, Mo e W em 8 amostras de aço ferramenta medidos por ICP-AES reportados por Gervásio, et al. 1999...	48
Tabela 5 -	Matriz de concentração dos padrões simulados utilizados no programa XMI-MSIM para a construção das curvas de calibração em amostras de aço ferramenta e suas respectivas densidades ponderadas.	50
Tabela 6 -	Rotina de simulação do gerador aleatório utilizado para obter os valores de concen- tração dos padrões simulados.	51
Tabela 7 -	Intervalos de concentração dos modelos de regressão multivariada e os valores maximos e mínimos de referência.....	52
Tabela 8 -	Valores das áreas líquidas (cps) e taxas de recuperação de área após o processo de normalização para os espectros simulados e experimentais referentes aos equipamentos LabMade e EDX720.....	55
Tabela 9 -	Valores das intensidades das quatro primeiras ordens de interações. Resultados com espectros simulados através dos parâmetros do equipamento portátil LabMade referente a amostra 1.	56
Tabela 10 -	Resultados dos parâmetros dos modelos calibração e previsão para cada elemento, por PLS, com equipamento portátil LabMade para 3 variáveis latentes (LVs).....	58
Tabela 11 -	Resultados dos parâmetros dos modelos calibração e previsão para cada elemento, por PLS, com equipamento EDX720, para 3 variáveis latentes (LVs).....	59
Tabela 12 -	Resultados quantitativos dos elementos V, Cr, Fe, Mo e W para os modelos de regressão por PLS com o equipamento Portátil LabMade.	59
Tabela 13 -	Resultados quantitativos dos elementos V, Cr, Fe, Mo e W para os modelos de regressão por PLS com o equipamento EDX720.	59
Tabela 14 -	Resultados das curvas analíticas, R^2 , Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o equipamento portátil LabMade.....	62

Tabela 15 -	Resultados das curvas analíticas, R^2 , Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o equipamento EDX-720.....	63
Tabela 16 -	Resultados quantitativos com o modelo de regressão linear múltipla com o equipa- mento portátil LabMade.....	63
Tabela 17 -	Resultados quantitativos com o modelo de regressão linear múltipla para o equipa- mento EDX-720.	63
Tabela 18 -	Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento V: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).	64
Tabela 19 -	Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento Cr: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).	65
Tabela 20 -	Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portatil LabMade e EDX720, para o elemento Fe: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).	66
Tabela 21 -	Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portatil LabMade e EDX720, para o elemento Mo: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).....	67
Tabela 22 -	Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento W: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).	68
Tabela 23 -	Análise comparativa entre os modelos PLS e RLM frente aos valores de referência.....	70
Tabela 24 -	Teste t para comparação dos modelos de regressão em um intervalo de confiança de 95%. Os Valores em negrito indicam que os valores dos modelos não apresentam equivalência estatística com os valores de referência.....	71
Tabela 25 -	Teste de randomização para avaliação dos modelos de regressão em um intervalo de confiança de 95%. Em negrito valores maiores que 0,05, indicando que os valores não apresentam equivalência estatística.....	72
Tabela 26 -	Descrição dos artefatos dourados e o número de pontos analisados por pXRF em cada amostra.	75
Tabela 27 -	Matriz de concentração dos padrões simulados usados no software	

	XMI-MSIM para a construção da curva de calibração Au.	77
Tabela 28 -	Matriz de concentração dos padrões simulados usados no software XMI-MSIM para a construção da curva de calibração Cu.	77
Tabela 29 -	Áreas líquidas para cada ordem de interação em uma amostra de padrão secundário contendo Au, Cu e Ag.	78
Tabela 30 -	Curvas analíticas obtidas para os elementos Cu e Au com suas respectivas ANOVA.	82
Tabela 31 -	Resultado da acurácia dos modelos utilizando padrões de referência secundários (quatro jóias) aplicando o procedimento de quantificação com curvas de calibração simuladas. Todos os valores estão em %, com propagação de erro para cada valor.	84
Tabela 32 -	Concentração para as ligas ternárias das dezesseis amostras arqueológicas do MU- SEF. Todos os valores estão em % com propagação de erro. As letras indicam diferentes pontos de medição no mesmo objeto.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XRF	Fluorescência de Raios X
MMC	Método Monte Carlo
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia
WDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda
MRC	Materiais de Referência Certificado
LV	Variáveis Latentes
DE	Dissolução Eletrolítica
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
RLM	Regressão Linear Múltipla
RLU	Regressão Linear Univariada
RMSEP	Erro Quadrado Médio de Previsão
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
4.1	PRODUÇÃO DE RAIOS X.....	22
4.2	INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA.....	23
4.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA.....	26
4.4	INTERFERÊNCIAS	29
4.5	MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO	30
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
5.1	AMOSTRAS	32
5.2	EQUIPAMENTOS.....	32
5.2.1	Equipamento Shimadzu - EDX720	32
5.2.2	Equipamento Portátil LabMade.....	33
5.3	SIMULAÇÃO PELO MÉTODO MONTE CARLO	35
5.3.1	Software XMI-MSIM.....	35
5.3.2	Rotina de Simulação.....	38
5.4	ANÁLISE MULTIVARIADA.....	42
5.4.1	Análise dos Componentes Principais – PCA	42
5.4.2	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS.....	43
5.4.3	Regressão Linear Múltipla – RLM.....	43
5.4.4	Limites de Detecção e Quantificação	44
5.4.5	Análise Estatística de Dados	45
5.5	ROTINA DE QUANTIFICAÇÃO	45
6	APLICAÇÃO 1 - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E SIMULAÇÃO MONTE CARLO PARA	

	CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DE LIGAS DE AÇO	
	FERRAMENTA	47
6.1	AMOSTRAS	48
6.2	EXPERIMENTAL	49
6.3	SIMULAÇÃO DOS PADRÕES	49
6.4	NORMALIZAÇÃO DOS ESPECTROS	52
6.5	RESULTADOS	52
6.5.1	Resultados Espectrais	52
6.5.2	Análise Descritiva	56
6.5.3	Quantificação por PLS	57
6.5.1	Quantificação por RLM.....	62
7	APLICAÇÃO 2 – ANÁLISE QUANTITATIVA EM AMOSTRAS	
	ARQUEOLÓGICAS DOURADAS	73
7.1	MOTIVAÇÃO E CONTEXTO HISTÓRICO	73
7.2	AMOSTRAS	74
7.3	SIMULAÇÃO DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO	76
7.4	METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO	78
7.5	ANÁLISE EXPLORATÓRIA	79
7.6	RESULTADOS	80
7.7	QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ARQUEOLÓGICAS.....	84
7.8	ANÁLISE EXPLORATÓRIA E CONTEXTO ARQUEOLÓGICO	86
7.9	DISCUSSÃO.....	88
8	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) tem sido utilizada há várias décadas para analisar amostras provenientes de uma vasta gama de aplicações, tais como: arqueologia, biologia, medicina, geologia, e também amostras ambientais (SCHOONZANS, 2012; LINDGREN, 2006). Trata-se de um método analítico que identifica raios X característicos emitidos pela amostra após ser irradiada. A XRF é amplamente empregada em análise qualitativa (e também análise de caráter exploratório) (MELQUIADES, 2020; NOVAIS, 2019; MORONA, 2017), análise quantitativa (FERREIRA, 2019, MELQUIADES, 2010), medidas de espessura em revestimentos e amostras com camadas não homogêneas (LOPES, 2016; BRUNETTI, 2016).

Classificada como uma técnica espectroscópica, de emissão atômica, é caracterizada por sua capacidade de análise multi-elementar, não destrutiva e por identificar elementos com número atômico maior ou igual a 12 (BERTIN, 1975; NAGATA, 2000). Embora seja aplicável a uma extensa faixa de elementos e possuir exatidão analítica adequada, a determinação de elementos com $Z < 18$ pode ser afetada pelo baixo rendimento de fluorescência (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

No passado, a técnica de XRF não era incluída no grupo de métodos adequados para a análise de quantificação e de certificação de materiais. Com o avanço tecnológico, hoje temos equipamentos com detectores de maior resolução, tornando a técnica robusta e confiável.

Embora os novos recursos tecnológicos proporcionem uma maior confiança nos resultados, ainda é comum observar erros sistemáticos em medidas feitas com XRF. Para contornar esse problema, várias metodologias para correção foram propostas desde a década de 50, como: a) sistema de adição e diluição de padrão, b) métodos baseados no espalhamento da radiação, c) sistema de calibração empírica, e d) métodos matemáticos (parâmetros fundamentais) (NAGATA; BUENO, 2000).

Torna-se bastante comum em laboratórios de pesquisas, o uso de calibrações empíricas para prever os valores das concentrações dos elementos em uma amostra, mas, para isso, há a demanda de materiais de referência certificados (MRC) ou padrões secundários de composição similar e com concentração na faixa dos valores das amostras avaliadas, para a construção de modelos de quantificação. A fim de garantir um modelo estatisticamente significativo, é necessário um número razoável desses padrões certificados. Essa é justamente a limitação do método empírico. Amostras com perfil de matriz complexa, como solos, amostras biológicas e em aplicações arqueométricas, encontrar padrões semelhantes às amostras, é um desafio. Uma

alternativa para solucionar esta problemática é o uso de simuladores de XRF, através do Método Monte Carlo.

O Método Monte Carlo (MMC) é uma técnica que utiliza uma amostragem de números aleatórios e estocásticos (quando a origem do evento é de caráter aleatório), para representar um processo de interesse. Métodos estocásticos são frequentemente utilizados para a solução dos mais diversos problemas de natureza microscópica ou macroscópica da matéria.

Esses métodos promovem simulações de interações de átomos e moléculas, e têm sido frequentemente utilizados no estudo de líquidos, soluções, sistemas amorfos, entre outros (ANGELOTTI *et al.* 2007). A interação da radiação com a matéria é um exemplo de fenômeno probabilístico, onde um feixe de fótons de gerar sucessivas interações com a matéria até que sua energia seja totalmente absorvida ou ejetada da amostra. O MMC é fortemente relacionado com a função densidade de probabilidade dos fenômenos simulados, sendo a natureza de cada interação definida por uma distribuição de probabilidade, isto é, ela determina quais entre os fenômenos físicos (Fotoelético, Espalhamentos e Produção de Pares) são passíveis de cada interação.

Vários códigos por MMC para diferentes aplicações (medidas de espessuras, quantificação, etc) e variantes da XRF (EDXRF e TXRF), já foram desenvolvidos. Alguns exemplos são: Código MCNP 4B, utilizado para simular fenômenos de TXRF (BELMONTE, 2005); Código XRMCD, que simula imagens de raios X e experimentos de espectroscopia (COZER, 2016); Código XMI-MSIM, desenvolvido para reproduzir uma resposta espectral por EDXRF (SCHOONJANS, 2012); Código Penelope, utilizado para simular transporte de elétrons, pósitrons e fótons em uma geometria complexa em material arbitrário (PIANOSCHI, 2008), MCSHAPE, desenvolvido para a simulação da difusão de raios X e gama na matéria e fornecer uma descrição geral da evolução do estado de polarização dos fótons (SCOT *et al.*, 2007) e o código Geant4, desenvolvido para simular a passagem da radiação pela matéria (ALLISON *et al.*) Nesse trabalho, visando simular espectros de padrões de amostras metálicas para fins quantitativos, foi utilizado somente o código XMI-MSIM.

O código XMI-MSIM foi desenvolvido por Schoonjans *et al.*, o qual utiliza uma base de dados Xraylib e simula a resposta espectral com parâmetros reais de um equipamento de EDXRF. Esse código é recomendado para amostras com geometria 2D e amostras compostas de camadas paralelas (SCHOONJANS *et al.*, 2012). O software XMI-MSIM simula a interação da radiação com a matéria através de uma sequência de passos e respectivos fenômenos de interações. Na literatura, o código XMI-MSIM já foi usado para medir espessuras de camadas (GIURLANI *et al.*, 2019), avaliar amostras arqueológicas (Bottaini *et al.*, 2014) e também

utilizado para certificação de composição amostral (RADTKE *et al.*, 2010, RAKOTANDRAJOA, 2012).

Para quantificar uma amostra usando o código XMI-MSIM, espectros experimentais são normalmente validados após sucessivas simulações espectrais, sendo essa rotina conhecida como método iterativo de simulação (SCHOONJANS *et al.*, 2012). Esse método combinado com medidas SRXRF, mostrou-se eficiente no processo de certificação em amostras de níquel prata (Liga de Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb), aço inoxidável (liga de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Mo, W e Pb) e amostras de vidros (Si, K, Ca, Fe, Zn, Sr, Cd, Ba e Pb) (SCHOONJANS *et al.*, 2013). Entretanto, o método iterativo de simulação requer significativo recurso computacional, uma vez que demanda um número alto de espectros simulados. Uma alternativa a ele é a construção de modelos de regressão, que em geral, utiliza um número significativamente menor de espectros simulados. Esses são tratados como padrões, com suas intensidades e respectivas concentrações correlacionadas para a construção dos modelos para quantificação.

Na literatura, poucos trabalhos associando modelos de regressão com espectros simulados foram apresentados, portanto, a ideia central desse estudo propõe combinar espectros experimentais com espectros simulados para quantificar diferentes tipos de ligas metálicas, construindo curvas de calibração utilizando modelos de regressão multivariada (mínimos quadrados parciais e regressão linear múltipla) e univariada.

2 OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia para EDXRF combinando espectros simulados pelo Método Monte Carlo com espectros experimentais para quantificação de amostras metálicas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar diferentes métodos de regressão para estimar o teor de concentração em amostras homogêneas;
- Implementar rotinas para simulação de espectros em um equipamento portátil de EDXRF e um equipamento de bancada de EDXRF;
- Avaliar o potencial dos modelos multivariados em amostras de ligas de aço para diferentes equipamentos de EDXRF;
- Obter um perfil dos teores de concentração, realizando uma análise exploratória, em amostras arqueológicas em ligas ternárias de Au, Cu e Ag.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura apresenta uma ampla variedade de aplicações combinando simulação pelo algoritmo Monte Carlo em análises por EDXRF utilizando amostras metálicas, na última década. Preservação e restauro de patrimônio cultural, amostras arqueológicas, certificações de padrões e estimativa de espessuras são algumas das aplicações.

O uso da simulação MMC como ferramenta de análise em XRF surgiu em 1987 com Vergheze *et al.* no trabalho intitulado "A New Analysis Principle for EDXRF: The Monte Carlo - Library Least Squares Analysis Principle". Nesse trabalho, os autores propuseram gerar uma resposta espectral simulada em uma amostra de composição pré definida pela simulação por Monte Carlo de uma liga de Cu-Ni e também em uma amostra de aço inoxidável (VERGHESE, 1987). Cinco anos depois, deu-se início a publicação de uma série de estudos (1992-2012), dividida em cinco partes, apresentada por Vincze *et al.*, a qual traz uma nova proposta de simulação de espectros de XRF pelo MMC e avaliada em amostras homogêneas. Nesse estudo, foram obtidas respostas espectrais para uma série de condições de medidas, tais como: uso de radiação monocromática polarizada (VINCZE, 1993), radiação não polarizada (VINCZE, 1995), radiação polarizada policromática (VINCZE, 1995), dispersão de fótons de altas energias (VINCZE, 1999) e efeito cascata (SCHOONJANS, 2012).

Em Radtke *et al.*, 2010, foi utilizado um método iterativo, combinando simulação Monte Carlo com espectros de SRXRF (Fluorescência de raios X por Radiação Síncrotron), para quantificar ligas de alumínio e moedas de Euros. Esse trabalho destaca-se por apresentar uma metodologia de normalização espectral para corrigir diferenças de intensidade entre os espectros experimentais e simulados, assim como o cálculo para minimizar erros sistemáticos.

Polese *et al.*, 2014, utilizaram a Simulação MMC para o estudo da viabilidade do uso de raios X de elementos pesados, para análise de micro XRF em metais de multicamadas. O desafio foi combinar sistema óptico policapilar com a fluorescência de Raios X, com linhas k superiores a 20 keV para a caracterização de metais pesados. Os autores concluíram que a lente testada poderia ser adequada para análise de XRF e, conseqüentemente, a determinação de sua espessura de camadas de ligas de ouro.

Brunetti *et al.* 2016, desenvolveram um estudo analítico em peças de patrimônio cultural utilizando o simulador XMI-MSIM e o XRMC. Nesse estudo, foi demonstrada a equivalência entre os espectros produzidos pelos softwares e o espectro experimental obtido por um equipamento de EDXRF portátil.

Em Cotte *et al.* 2016, foi rastreada a composição de tintas em papiro de Herculano. Nesse estudo foi possível quantificar e especificar a concentração de chumbo por fluorescência de raios X e MMC. Também, foram realizados experimentos de imagem de fluorescência de raios X multiescala para fornecer informações adicionais sobre a composição da tinta, na tentativa de determinar a origem do chumbo nos pergaminhos de Herculano.

Brunetti *et al.* 2016, desenvolveram um estudo combinando XRF e MMC em artefatos de metais peruanos da tumba da Sacerdotisa de Chornancap. Os resultados levaram a uma reformulação de hipóteses anteriores sobre a estrutura e composição do metal utilizado, para criar os artefatos peruanos analisados.

Bottaini *et al.*, 2014, implementaram uma metodologia para a caracterização química de metais, combinando EDXRF com o algoritmo Monte Carlo em 26 artefatos e fragmentos à base de cobre recuperados em Perdigões, um dos maiores sítios calcolíticos do sudoeste da Península Ibérica. Os resultados indicaram que os artefatos são compostos de cobre quase puros, com baixa quantidade de As (<3,0% de concentração), de Pb, Bi e Sb.

Em Giurlani *et al.* 2019, foi utilizada a simulação MMC para examinar espessuras de camadas em revestimentos metálicos. Foram examinadas camadas de Au, Pb, Sn e bronze branco em amostras de latão. Destaca-se nesse trabalho a proposta do uso algoritmo Monte Carlo, como alternativa para o uso de padrões.

Rakotondrajoa *et al.* combinou regressão por mínimos quadrados parciais para quantificar dez amostras padrão de liga simulada MC contendo Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Zr e Mo. Este método resultou em erros de previsão relativos médios inferiores a 5%.

Rakotondrajoa e Radtke, combinaram radiação síncrotron com Machine Learning (redes neurais) para quantificar amostras de liga de Au, Cu e Ag. Como resultado, foi possível treinar uma rede com um erro médio absoluto de 0,1 % em peso para os dados simulados e 0,7 % em peso para um conjunto de dados experimentais obtidos com materiais de referência certificados.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

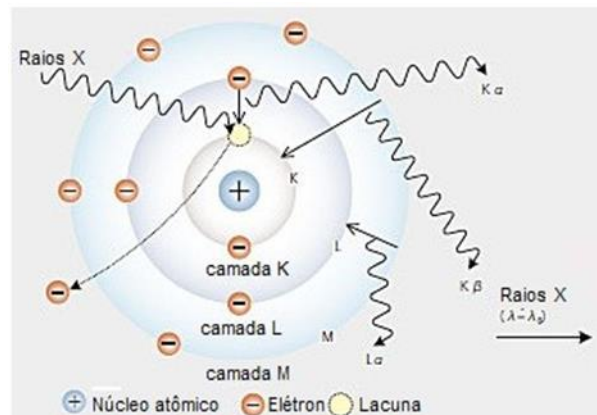
4.1 PRODUÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m. Sua descoberta ocorreu acidentalmente em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen quando repetiu o experimento de Joseph John Thompson (1856-1940) procurando detectar a radiação eletromagnética de alta frequência, prevista por Heinrich Hertz (1857-1894). Essa descoberta lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1901. Hoje, sabe-se que os raios X são produzidos por dois processos distintos: Efeito Bremsstrahlung (radiação de freamento) e raios X fluorescentes (característicos) (JENKINS, 1988).

A radiação proveniente do efeito Bremsstrahlung é produzida pela desaceleração das partículas carregadas. Em um tubo de raios catódicos, o cátodo, após ser aquecido pela passagem de corrente elétrica, libera elétrons que são acelerados por uma grande diferença de potencial elétrico, atingindo uma alta velocidade. Devido a sua interação com o campo elétrico de um material alvo, os elétrons são desacelerados, perdendo energia cinética, a qual é convertida em fótons de raios X. Experimentalmente, verifica-se a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética, que depende da tensão aplicada pela fonte.

Já os Raios X característicos são resultados da interação da radiação com a matéria e fundamentado pelo efeito fotoelétrico. A interação da radiação incidente com os elétrons do átomo pode gerar vacâncias no átomo, deixando-o instável. Para promover a estabilidade do átomo, ocorrem transições eletrônicas de camadas exteriores para as camadas mais internas a fim de preencher essa vacância. Os fótons liberados pelo átomo devido as transições eletrônicas entre as camadas do átomo são conhecidos como Raios X característicos (EISBERG; RESNICK, 1979; JENKINS, 1988). A figura 1 apresenta uma representação esquemática da emissão dos raios X característicos $K\alpha$ após a ejeção de um elétron da camada K, devido a interação dos Raios X incidentes com um elétron da camada L, Raios X $K\beta$ devido a ejeção de um elétron da camada K e preenchido por um elétron da camada M. E por fim, raios X $L\alpha$ devido a emissão de um elétron da camada L que foi preenchido por um elétron da camada M.

Figura 1 - Representação esquemática da produção de raios X característicos.



Fonte: Adaptado de <https://shimadzu.com.br/>

4.2 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA

Quando um feixe de fótons de raios X incide em uma amostra, alguns de seus fótons podem interagir com os átomos do material. Como resposta dessa interação, a intensidade do feixe é atenuada à medida que ele penetra na amostra, conforme descreve a equação da atenuação da radiação da matéria 4.1.

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (4.1)$$

onde I e I_0 são intensidades atenuadas e incidentes, respectivamente, $\mu(E)$ é o coeficiente de atenuação linear e x a espessura.

Devido ao seu caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, essas radiações podem penetrar em um material percorrendo espessuras x antes de sofrer a primeira interação. Este poder de penetração depende da probabilidade ou secção de choque de interação para cada tipo de evento que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. Com isso, a atenuação da radiação incidente é causada por quatro tipos de interações: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Coerente (Efeito Rayleigh), Espalhamento Incoerente (Efeito Compton) e Produção de Pares, sendo o último não observado na faixa de energia aplicada para realização desse trabalho.

O Efeito Fotoelétrico ocorre com maior probabilidade para fótons incidentes de baixas energias (até 100 keV) e para elementos de alto número atômico (EISBERG, 1979). Quando fótons incidentes com energia $E = h\nu$ interagem com um elétron de um átomo, a energia do fóton é absorvida pelo elétron e ejetado do átomo, sendo esse, ejetado com energia cinética E_c ,

sendo esse valor resultado da diferença entre o valor da energia incidente e a energia de ligação orbital entre o núcleo e o elétron w , sendo assim, definido matematicamente por:

$$E_c = h\nu - w \quad (4.2)$$

A seção de choque do efeito fotoelétrico para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_0c^2$) pode ser estimada por:

$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_0c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_0c^2}{h\nu} \right)^{\frac{7}{2}} \quad (4.3)$$

O espalhamento coerente (Rayleigh) tem maior probabilidade de ocorrência em fótons de baixa energia e elementos com valores de Z altos. Esse efeito ocorre quando a energia interna do sistema (partícula, átomo ou molécula) permanece inalterada durante o curso de interação. Por se tratar de uma colisão elástica, não há transferência de energia entre os fótons e o átomo. Assim, os fótons são espalhados com a mesma energia com que interagiram com os átomos, mudando apenas a direção e o seu momento linear (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002). O espalhamento Rayleigh ocorre principalmente para baixas energias e para materiais com alto Z , cuja seção de choque diferencial para energias não relativísticas é expressa por:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2\theta) |F(x, Z)|^2 \quad (4.4)$$

O espalhamento incoerente (Efeito Compton) ocorre quando uma fração da energia cinética do fóton incidente é absorvida pelos elétrons de menor energia de ligação, deixando o átomo instável. Com isso, o fóton é espalhado num certo ângulo com relação à sua direção de incidência e com energia menor (EISBERG; RESNICK, 1979). O fóton espalhado com energia E' depende tanto da energia do fóton incidente E quanto do ângulo de espalhamento θ (em relação à direção do fóton incidente). Com isso, a energia do fóton espalhado pode ser definida por:

$$E' = \frac{E}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad \text{onde } \alpha = \frac{E'}{m_0c^2} \quad (4.5)$$

A fórmula de Klein-Nishina, descreve a seção de choque diferencial da interação de um fóton com um elétron livre em relação ao ângulo sólido Ω :

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{1}{(1 + \gamma \cos^2 \theta)} \right) \left(1 + \cos^2 \theta + \frac{\gamma^2 (1 + \cos \theta)^2}{1 + \gamma (1 - \cos \theta)} \right) \quad (4.6)$$

A probabilidade de interação da radiação com a matéria é expressa pela seção de choque de cada um dos fenômenos apresentados. A equação 4.7 mostra que a probabilidade de interação por centímetro quadrado, é dada pela soma de seção de choque do Efeito Fotoelétrico, Efeito Rayleigh e Efeito Compton.

$$\sigma_{total} = \sigma_F + \sigma_R + Z\sigma_C \quad (4.7)$$

onde: σ_F é a seção de choque de absorção fotoelétrica total por átomo, σ_R é a seção de choque para o espalhamento Rayleigh, σ_C .

A tabela 1 mostra os coeficientes para cada tipo de interação para seis elementos puros utilizados nesse trabalho. Esses valores foram obtidos pelo programa XCOM para energia incidente de 28 kV. Os resultados mostram que o Efeito Fotoelétrico é predominante no coeficiente de atenuação total na interação da radiação com a matéria.

Tabela 1 - Valores de coeficientes de atenuação para os elementos Cu, Au, Ag, Fe, Mo e W.

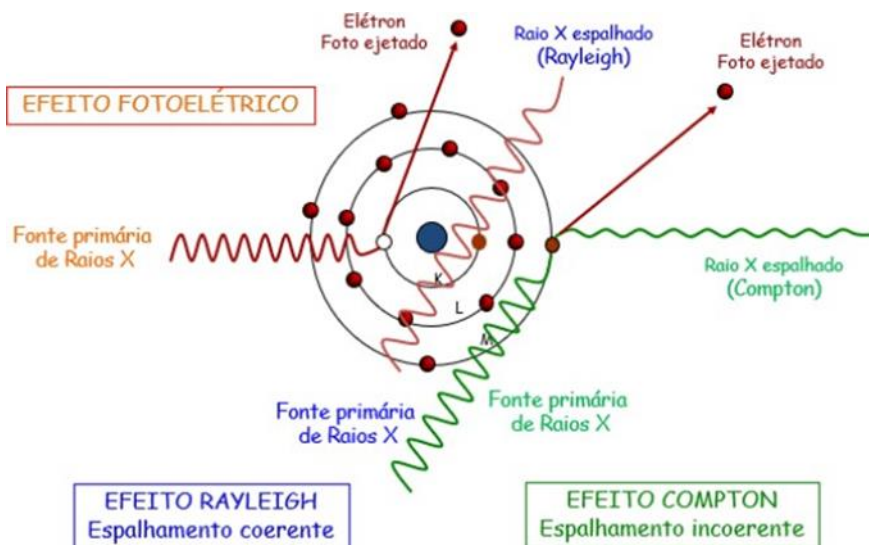
Elemento	Coeficiente de absorção de massa cm ² /g			
	Fotoelétrico	Compton	Rayleigh	Atenuação total
Cu	12,76	0,12	0,37	13,21
Au	31,34	0,08	1,44	32,89
Ag	42,9	0,1	0,72	43,75
Fe	9,47	0,13	0,32	9,94
Mo	32,8	0,1	0,61	33,54
W	28,8	0,08	1,32	27,23

Fonte: Do autor.

A figura 2 mostra uma representação esquemática dos possíveis processos de interação da radiação com a matéria, na faixa de energia inferior a 1 MeV. Em alguns casos, os raios X característicos emitidos pelo átomo possuem energia maior que a energia de ligação elétron/núcleo das camadas mais externas. A transferência dessa energia ao elétron pode ejetá-

lo do átomo. Esse fenômeno é conhecido como efeito Auger e tem maior prevalência em elementos com baixo número atômico (LEO, 1994).

Figura 2 – Representação esquemática dos efeitos Fotoelétricos e os de espalhamento Compton e Rayleigh em um átomo. Em vermelho, indicando o elétron ejetado pelo Efeito Fotoelétrico; em azul, o feixe de Raios X espalhado sem perda de energia na interação; e em verde, o feixe espalhado com ângulo diferente do ângulo de incidência.



Fonte: Adaptado de Nogueira, 2019.

4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

Até a década de 60, análises por XRF eram realizadas unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WDXRF, Wave-length Dispersive X-ray fluorescence). Com o desenvolvimento dos detectores semi-condutores de Si(Li), permitiu-se a construção de equipamentos de fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF, Energy dispersive X-ray fluorescence). (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

A técnica de EDXRF consiste na identificação de Raios X característicos produzidos majoritariamente pelo Efeito Fotoelétrico que ocorre após a interação da radiação eletromagnética incidente com a matéria. Ela baseia-se na detecção de Raios X característicos emitidos por uma amostra irradiada, resultando em um espectro que correlaciona a intensidade desses Raios X característicos com suas respectivas energias. Conforme descrito na seção 4.1, um fóton de Raios X pode ser produzido pela desaceleração de partículas carregadas em tubos de Raios X, como também do resultado das transições eletrônicas no átomo. Assim, um espectro de Raios X por EDXRF é formado tanto por um espectro contínuo (Bremsstrahlung), emitidos

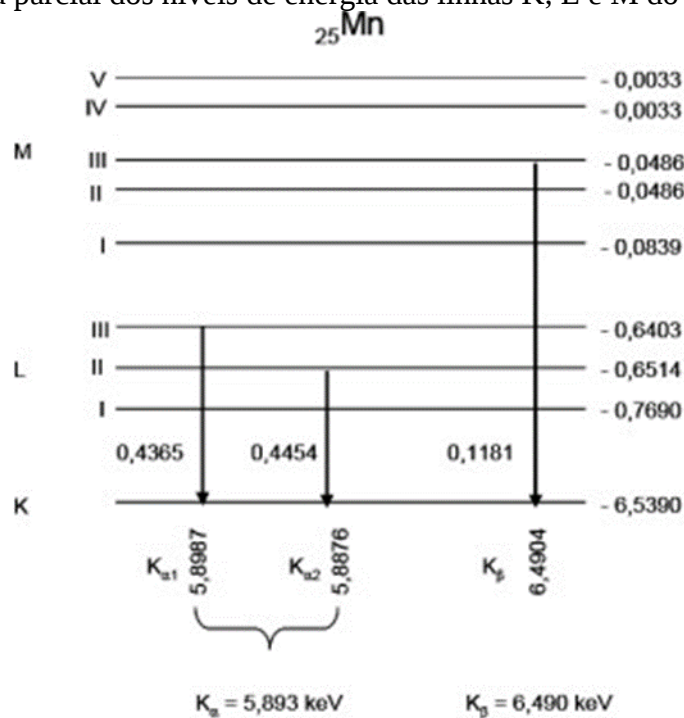
pelo tubo de Raios X, quanto por um espectro discreto (Raios X característico) emitidos pela amostra.

As linhas características presentes no espectro são nomeadas de acordo com as linhas de transições envolvidas. Assim, a transição de elétrons da camada L para a camada K dá origem a picos característicos $K\alpha$, transições da camada M para a camada K provocam linhas características $K\beta$. Analogamente, transições para a camada L geram picos característicos $L\alpha$, $L\beta$. A figura 3 apresenta um diagrama dos níveis e subníveis energéticos do elemento Manganês (Mn), com as respectivas energias (em keV). As transições eletrônicas entre os níveis de energias não são processos aleatórios estocásticos, uma vez que obedecem regras de seleção definidas pelas condições apresentadas na equação 4.8. A tabela 2 mostra os valores das condições para as transições eletrônicas para as camadas K, L e M.

$$\Delta n = 0 \quad \Delta l \geq \pm 1 \quad \Delta j = \pm 1 \quad \text{ou} \quad 0 \quad (4.8)$$

n = número quântico principal; l = número quântico do momento angular orbital; j = número quântico do momento angular total.

Figura 3- Diagrama parcial dos níveis de energia das linhas K, L e M do elemento Mn.



Fonte: Adaptado de Parreira, 2006.

Tabela 2 - Regras de seleção para os níveis de energia das camadas K, L e M.

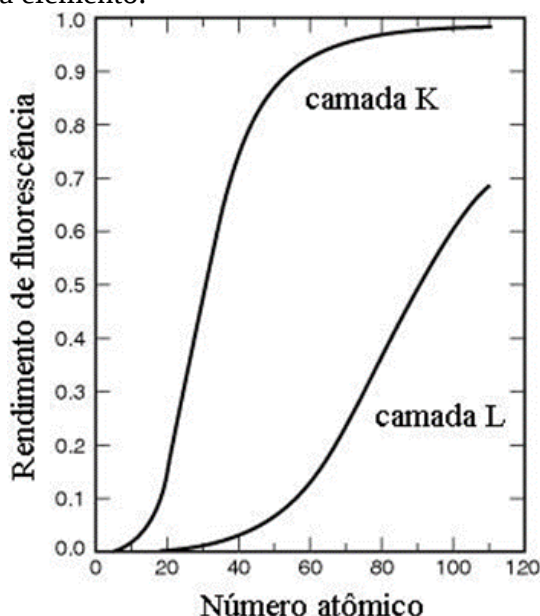
Nível	Subnível	Números Quânticos		
		n	l	J
K		1	0	$\frac{1}{2}$
L	L1	2	0	$\frac{1}{2}$
	L2	2	1	$\frac{1}{2}$
	L3	2	1	$\frac{3}{2}$
M	M1	3	0	$\frac{1}{2}$
	M2	3	1	$\frac{1}{2}$
	M3	3	1	$\frac{3}{2}$
	M4	3	2	$\frac{3}{2}$
	M5	3	2	$\frac{5}{2}$

Fonte: Do autor.

As intensidades das linhas características são utilizadas tanto para identificação dos elementos quanto para quantificação. No processo de quantificação, é realizada uma correlação entre intensidade (áreas líquidas) dos picos com a concentração, onde é gerado um gráfico que mostra a quantidade de fótons de raios X característicos detectados (eixo Y) versus a energia dos mesmos (eixo X).

Em um espectro com vários elementos, não há uma relação linear entre as intensidades com a concentração global. Se a intensidade de um elemento A for maior que do elemento B, não significa necessariamente que a concentração de A é maior que de B, uma vez que um parâmetro importante a ser considerado na EDXRF é o rendimento de fluorescência. O rendimento de fluorescência é definido como o número de raios X característicos efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. (KLOCKENKÄMPER; VON BOHLEN, 2015). O rendimento de fluorescência é maior em elementos com número Z mais altos, conforme mostra a figura 4. Com isso, tanto a identificação quanto a quantificação de elementos com baixo número atômico podem ser afetadas.

Figura 4 - Gráfico do rendimento de fluorescência para as camadas K e L em relação ao número atômico de cada elemento.



Fonte: Adaptado de <http://www.geocities.ws/raioxusp/aula3/aula3.html>.

4.4 INTERFERÊNCIAS

Um dos fatores de grande relevância nas análises refere-se ao fenômeno de interferência. Em geral, a técnica de EDXRF é suscetível a três tipos de interferências: física da matriz, interferência espectral e efeito matriz. A primeira, física da matriz, é resultado de amostras pouco homogêneas. A interferência espectral é representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de XRF. Nesse caso, amostras com linhas de energias próximas podem interferir na intensidade dos picos de interesse, como por exemplo para o elemento. As $K\alpha$, com energia de 10,53 keV e as linhas do Pb- $L\alpha$, cujos raios X característicos são de 10,55 keV. Por fim, o efeito Matriz, conhecido como Efeito Interelementos, é resultado de fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos que compõem a matriz da amostra (NAGATA, 2001).

O efeito de absorção pode se manifestar de duas maneiras: absorção primária e secundária, os quais refletem na quantidade de raios X característicos coletados pelo detector. A absorção primária é decorrente da absorção dos fótons incidentes, enquanto que a absorção secundária está relacionada com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse. Por outro lado, o fenômeno de intensificação da fluorescência contribui com o aumento de sinal de emissão do elemento de interesse, sendo produzido quando os elementos

presentes na matriz emitem radiação de energia igual ou superior à necessária para a excitação do elemento de interesse.

4.5 MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO

Tradicionalmente, utiliza-se dois métodos para quantificação, sendo: parâmetros fundamentais e calibração empírica. No primeiro método, a intensidade do elemento I_i é correlacionada com: concentração C_i , sensibilidade analítica S_i (para cada elemento i), e também pelo fator de absorção da matriz A , tanto para o feixe de energia quanto para os raios X característicos, conforme mostra a equação 4.9:

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A \quad (4.9)$$

A sensibilidade analítica S_i depende de diferentes fatores físicos e geométricos, e é definida por:

$$S_i = G \cdot \varepsilon \cdot \tau \cdot \omega \cdot f \cdot \left(1 - \frac{1}{J}\right) \quad (4.10)$$

onde G , ε , τ , ω , f , e $\left(1 - \frac{1}{J}\right)$, representam: fator de geometria do equipamento, eficiência do detector, coeficiente para efeito foto elétrico, rendimento de fluorescência, intensidade de emissão de raios X característicos de determinada linha e razão de salto, respectivamente. O fator de absorção da matriz A é uma grandeza adimensional que associa a absorção da radiação incidente, definido por:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (4.11)$$

$$\chi = \frac{\mu_0}{\sin \theta_0} + \frac{\mu}{\sin \theta} \quad (4.12)$$

onde ρ_0 e D são densidade do material e espessura da amostra, respectivamente, e χ o coeficiente de absorção, que depende dos ângulos de incidência dos raios X e dos coeficientes de absorção de massa (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2001).

Outro método de quantificação é por calibração empírica. Para isso, as intensidades de uma série de padrões certificados são correlacionados com suas respectivas concentrações, através de um modelo de regressão. Devido aos fatores de absorção e reforço, métodos de

regressão multivariada são utilizados. A vantagem desse método é que não é necessário saber os valores de parâmetros fundamentais de cada elemento. Por outro lado, esses métodos necessitam de padrões físicos para construir as curvas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 AMOSTRAS

Foram estudados dois conjuntos de amostras metálicas diferentes. Cada conjunto de amostra apresenta características distintas, tais como: geometria, espessura e matriz elementar.

O primeiro conjunto refere-se à dezesseis amostras arqueológicas douradas de liga ternária, contendo Au, Cu e Ag. Os artefatos foram medidos in situ no Musef (Museo Nacional de Etnografía y Folklore), localizado em La Paz, Bolívia. Essas amostras foram medidas exclusivamente com um equipamento portátil montado em laboratório (LabMade). O principal objetivo de avaliar essas amostras, foi obter um perfil de concentração através de uma análise exploratória, uma vez que não se têm registros dos valores de referência desses artefatos.

O segundo conjunto de amostras são oito padrões secundários de aço com diferentes concentrações elementares de V, Cr, Fe, Mo e W. Essas amostras foram medidas em dois equipamentos, sendo um portátil LabMade e outro equipamento de bancada. As medidas foram realizadas em laboratório. O objetivo em avaliar essas amostras foi verificar o potencial de quantificação em dois diferentes laboratórios da Universidade Estadual de Londrina.

5.2 EQUIPAMENTOS

5.2.1 Equipamento Shimadzu - EDX720

Para as análises em bancada foi utilizado o equipamento de bancada é da marca Shimadzu, modelo EDX720 (figura 5). Esse equipamento é composto por tubo de raios X de Rh que pode operar com uma tensão de 50 kV e até 1000 μ A de corrente em atmosfera de ar. Possui um detector de Si (Li) resfriado com nitrogênio líquido, com resolução de 165 eV na energia de 5,9 keV e os espectros gravados em 2048 canais. A geometria de incidência e detecção dos raios X são de 60°/45°, respectivamente, com uma distância de 5,3 cm entre a fonte/amostra e 3,1 cm da amostra/detector. O equipamento permite ajustar o feixe incidente com colimadores de 1, 3, 5 e 10 mm.

Figura 5 - Equipamento de bancada da marca Shimadzu, modelo EDX720, instalado no Laboratório de Análise por Raios X - LARX.

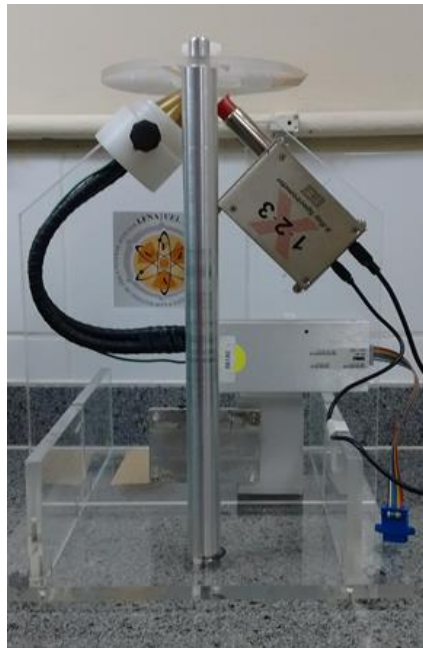


Fonte: Adaptado de Nogueira, 2019.

5.2.2 EQUIPAMENTO PORTÁTIL LABMADE

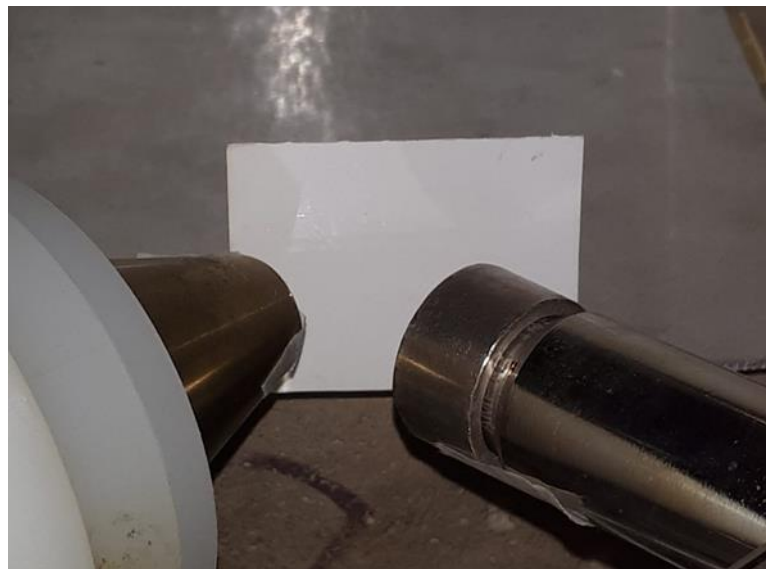
O equipamento Portátil LabMade, apresentado na figura 6, é composto por um mini tubo de raios X, modelo MAG15 NUM MUHV50 (MOXTEK Inc.) com um filtro de Ag de $50\mu\text{m}$ e um detector de Si-PIN, do modelo X-123 (Amptek Inc), com resolução de 153 eV para a linha $k\alpha$ do Manganês, com valor de energia de 5,9 keV. Possui cristal de Si com área de 6 mm^2 com espessura de $500\text{ }\mu\text{m}$ com janela de Be de $12,7\text{ }\mu\text{m}$. O detector é controlado/configurado através do software de aquisição e visualização DppMCA (Amptec Inc) e gravados em um espectro de 1024 canais. A geometria de incidência e detecção dos raios X do equipamento é de $45^\circ/45^\circ$ (podendo ser ajustado para outras geometrias). A distância da fonte de excitação até a amostra é de 1,07 cm e 2,03 cm entre a amostra e o detector. Como resultado, a área de irradiação apresenta um formato em elipsoide de aproximadamente de $0,9 \pm 0,1\text{ cm}^2$, como pode ser observado na figura 7 através de uma placa de ZnS.

Figura 6 - Equipamento portátil montado e instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada – LFNA.



Fonte: Do autor.

Figura 7 - Processo de medição da área irradiada na amostra pelo equipamento Portátil Lab-Made em uma placa de ZnS. (a) geometria do equipamento utilizado; (b) área irradiada pelo feixe de raios X.



(a)



(b)

Fonte: Do autor.

5.3 SIMULAÇÃO PELO MÉTODO MONTE CARLO

5.3.1 Software XMI-MSIM

Para simular os espectros, foi utilizado o algoritmo MMC com o software XMI-MSIM. Este software é uma evolução do código MSIM, proposto por Laszlo Vincze (VINCZE, 1993-1999), e trata-se de uma ferramenta de código aberto desenvolvido para prever a resposta espectral dos espectrômetros EDXRF. O algoritmo foi escrito na combinação das linguagens de programação C e Fortran 2003. O código XMI-MSIM diferencia-se dos demais códigos utilizados em XRF, por incluir vários recursos exclusivos, como a simulação de linhas M, efeitos em cascata, picos de escape, efeito Compton, bem como pico soma e também técnicas de redução de variância. O método de simulação por MMC utiliza a base de dados de Raios X desenvolvido por Schoonjans *et al.*, que considera a interação da radiação com a matéria (seções transversais, rendimentos de fluorescência, energias de borda de absorção, taxas de irradiação). Este software é recomendado para amostras com geometrias 2D, amostras compostas de camadas paralelas, e também, amplamente utilizado em amostras homogêneas. O software tem uma interface intuitiva permitindo reproduzir espectros de amostras com base nas suas características químicas, parâmetros geométricos do equipamento, bem como a fonte de raios X e parâmetros do detector (SCHOONJANS,2012; SCHOONJANS,2013).

O código XMI-MSIM simula a interação de fótons em uma amostra, desde o ponto de absorção dos raios X incidentes pelo átomo até, possivelmente, fótons emergidos da amostra. O algoritmo divide-se basicamente em cinco etapas: definir o comprimento do passo (profundidade que os raios X incidentes penetram na amostra), escolha do átomo para interação,

determinar o tipo de interação (fotoelético, espalhamentos Rayleigh e Compton), escolha da linha de fluorescência (linhas K, L e M) e definir a nova direção do passo caso o fóton não seja totalmente absorvido ou ejetado da amostra. Após nova direção do passo, um novo ciclo de simulações igual ao anterior acontece, até que o fóton seja totalmente atenuado.

O algoritmo é modelado em uma série de passos S_i baseado na lei da atenuação da radiação pela matéria. O comprimento de um passo S_i é definido a partir de uma distribuição exponencial, iniciando com $i = 0$ (quando o fóton interage com a amostra com direção definida pela geometria do equipamento), conforme mostram as equações 5.1 e 5.2.

$$R \leq \prod_{i=1}^{m-1} \exp(-\mu_i \rho_i S_i^{max}) (1 - \mu_m \rho_m S_m^{max}) \quad (5.1)$$

$$S = - \frac{\ln \frac{1-R}{\prod_{i=1}^{m-1} \exp(-\mu_i \rho_i S_i^{max})}}{\mu_m \rho_m} + \sum_{i=1}^{m-1} S_i^{max} \quad (5.2)$$

onde R é um número aleatório entre $0 \leq R \leq 1$, distribuído no intervalo de distância S_i . Se R for maior que $((1 - \mu_m \rho_m S_m^{max}))$, então os raios X característicos não experimentarão uma nova interação e presume-se que o fóton deixe a amostra. Cada passo S_i possui um sistema de coordenadas $r_i(x_i, y_i, z_i)$ com direção de propagação descrito por dois ângulos, Φ e Θ . Assumindo que o fóton simulado não deixou o sistema após o cálculo do comprimento do passo, um novo passo é simulado. Nesse processo, o tipo de átomo com o qual o fóton interagiu é determinado. Esse processo precisa ocorrer antes da seleção do tipo de interação, uma vez que o efeito fotoelétrico e os efeitos de espalhamento são dependentes do elemento. Se a amostra contém n_i elementos, com fração de peso w_j , então uma interação com um átomo do k -ésimo elemento i é escolhido por meio de um número aleatório, distribuído em R , conforme mostra a equação 5.3.

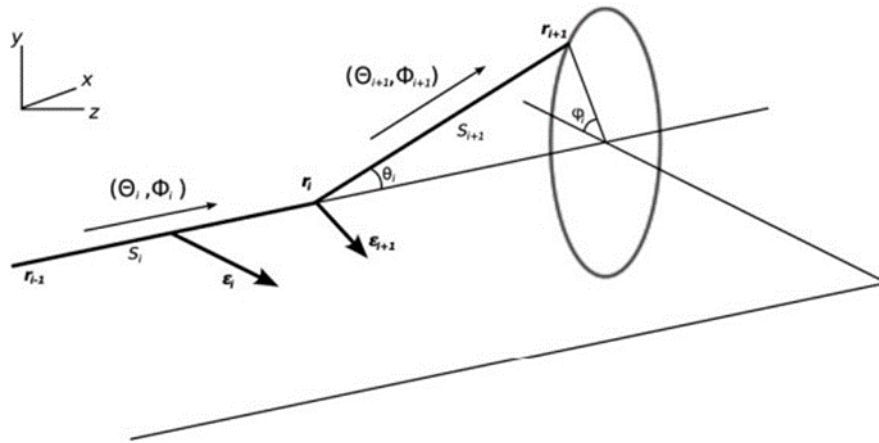
$$\sum_{l=1}^k w_l^i m_l^i \leq \sum_{l=i}^{k+1} w_l^i m_l^i \text{ onde } m_l^i = \frac{\mu_l^i}{\sum_{m=1}^n w_m^i} \quad (5.3)$$

Após a escolha do elemento, ocorre a interação com um tipo particular de átomo da amostra, sendo cada tipo de interação, o fator determinante para descrever os ângulos de espalhamento do fóton. Se o fóton simulado não for absorvido (término da trajetória), então uma nova orientação r_i para r_{i+1} , com Θ_{i+1} e θ_{i+1} , é recalculada, conforme descrito pelos sistemas de coordenadas das equações 5.4 e 5.5. A figura 8 apresenta uma representação esquemática dos passos realizados pelo algoritmo.

$$\begin{aligned}
 x_{i+1} &= x_i + S_i \sin \theta_{i+1} + \cos \Phi_{i+1} \\
 y_{i+1} &= y_i + S_i \sin \theta_{i+1} + \sin \Phi_{i+1} \\
 z &= z_i + S_i \cos \theta_{i+1}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

$$\begin{pmatrix} \sin \theta_{i+1} + \cos \Phi_{i+1} \\ \sin \theta_{i+1} + \sin \Phi_{i+1} \\ \cos \Phi_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_i \cos \Phi_i & -\sin \Phi_i & \sin \theta_i \cos \Phi_i \\ \cos \theta_i \sin \Phi_i & \cos \Phi_i & \sin \theta_i \sin \Phi_i \\ -\sin \theta_i & 0 & \cos \theta_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \theta_i \cos \Phi_i \\ \sin \theta_i \sin \Phi_i \\ \cos \theta_i \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

Figura 8 - Representação esquemática da etapa de simulação. O passo S_i é definido pela lei de atenuação da radiação pela matéria é descrito por um sistema de coordenada polar r_i .



Fonte: Adaptado de Vincze *et al*, 1993.

O código XMI permite simular em um intervalo de energia de 1-100 keV, e nesse intervalo, apenas três tipos de interações são consideradas: efeito fotoelétrico (possivelmente), espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Compton). As probabilidades de cada interação ocorrer é definida pela razão de suas respectivas seções de choque com o coeficiente de absorção de cada elemento, conforme mostram as razões a seguir:

$$\frac{\tau_Z}{\mu_Z}, \quad \frac{\sigma_{R,Z}}{\mu_Z}, \quad \frac{\sigma_{C,Z}}{\mu_Z}$$

onde os tipos de interações são definidos nos intervalos:

$$\begin{aligned}
 0 \leq R &< \frac{\tau_Z}{\mu_Z} && \text{Efeito fotoelétrico} \\
 \frac{\tau_Z}{\mu_Z} \leq R &< \frac{\tau_Z + \sigma_{R,Z}}{\mu_Z} && \text{Efeito Rayleigh}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

$$\frac{\tau_z + \sigma_{R,z}}{\mu_z} \leq R \leq 1 \quad \text{Efeito Compton}$$

Dentro do intervalo $0 \leq R < \frac{\tau_z}{\mu_z}$ o valor R é dividido em intervalos menores e cada intervalo representa uma linha característica. Assim, os valores de R são definidos por:

$$\begin{aligned}
 0 \leq R &\leq \frac{\tau_k}{\tau} && \text{Linha } k \\
 \frac{\tau_k}{\tau} &\leq R < \frac{\tau_k + \tau_{L1}}{\tau} && \text{Linha } L1 \\
 \frac{\tau_k + \tau_{L1}}{\tau} &\leq R < \frac{\tau_k + \tau_{L1} + \tau_{L2}}{\tau} && \text{Linha } L2 \\
 \frac{\tau_k + \tau_{L1} + \tau_{L2}}{\tau} &\leq R < \frac{\tau_k + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3}}{\tau} && \text{Linha } L3 \\
 \frac{\tau_k + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3}}{\tau} &\leq R < \frac{\sum_{i=k}^{L3} \tau_i + \tau_{M1}}{\tau} && \text{Linha } M1 \\
 \frac{\sum_{i=k}^{L3} \tau_i + \tau_{M1}}{\tau} &\leq R < \frac{\sum_{i=k}^{M1} \tau_i + \tau_{M2}}{\tau} && \text{Linha } M2 \\
 \frac{\sum_{i=k}^{M1} \tau_i + \tau_{M2}}{\tau} &\leq R < \frac{\sum_{i=k}^{M2} \tau_i + \tau_{M3}}{\tau} && \text{Linha } M3
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

onde τ_i é a seção transversal do efeito fotoelétrico parcial referindo-se ao elemento Z e uma energia de excitação E. O código considera até a linha M5 e permite que, em átomos com número Z altos, ocorra o efeito cascata. O espectro resultante é gerado quando o fluxo de fótons simulado é totalmente absorvido ou emitido da amostra. O tempo de simulação varia de acordo com a matriz de concentração, matriz de elementos, fluxo de fótons e o tempo (utilizado no processo experimental de medida).

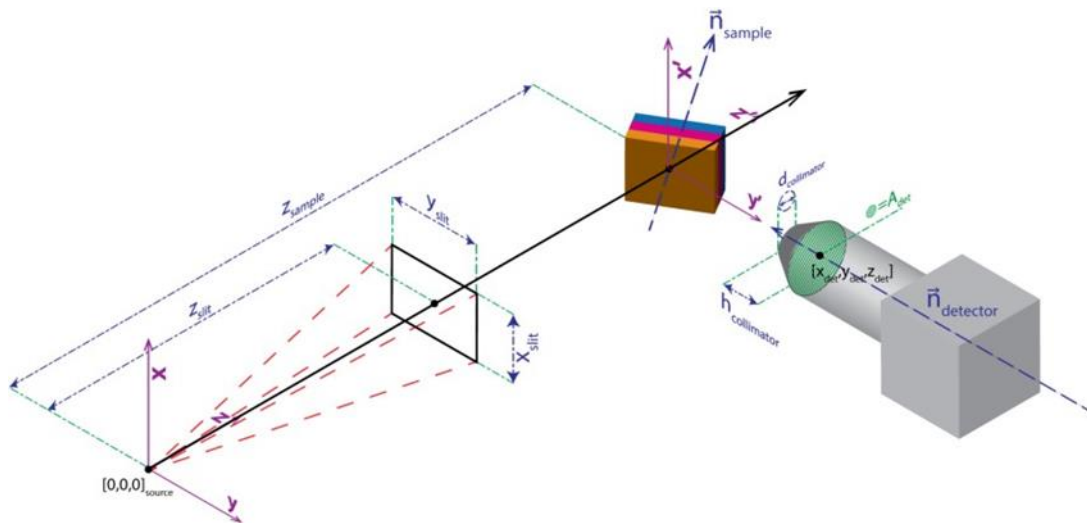
5.3.2 Rotina de Simulação

Um dos desafios para obter uma boa resposta espectral de EDXRF com software XMI-MSSIM, refere-se a adequação das configurações do equipamento de EDXRF ao software. A equivalência dos espectros simulados e experimentais (sobreposição dos espectros e valores das áreas líquida dos picos), de uma mesma matriz de concentração, depende da precisão das medidas dos parâmetros geométricos e também dos detalhes técnicos do equipamento. Os parâmetros geométricos (distâncias, áreas, espessuras) foram medidos com o auxílio de um paquímetro digital, enquanto que os dados técnicos dos equipamentos foram retirados do manual de instrução de cada componente.

A rotina de simulação para o usuário é dividida em cinco etapas. Inicialmente são definidos valores a respeito do feixe de fótons para simulação e a ordem de interação; composição da amostra, espessura e densidade; informações a cerca da geometria do

equipamento, como distâncias dos componentes com a amostra, vetores de orientação e colimadores; feixes de absorvedores; configuração do detector, como tipo (ssd, Si(Li) ou Ge), número de canais e ganho de energia por canal (keV/canal), tempo de medida e comprimento de pulso; e, por fim, configurações referentes ao tubo de excitação. A figura 9 apresenta um esquema de definição dos parâmetros geométricos para as simulações.

Figura 9 - Sistema de coordenadas de um equipamento de EDXRF para auxílio da configuração dos espectros simulados disponibilizado pelo software XMI-MSIM.



Fonte: Software XMI-MSIM.

A simulação pelo MMC é classificada como método estatístico baseado em amostragens aleatórias massivas para obter resultados numéricos. Com isso, quanto maior a amostragem, melhor é a resposta da simulação. Nesse contexto, a amostragem refere-se ao fluxo de fótons simulados. No geral, recomenda-se um alto fluxo de fótons, na ordem de 10^4 . O software XMI-MSIM simula fótons em duas condições: em cada intervalo de energia (energia contínua) e também por linhas discretas referentes às linhas do tubo do equipamento (energia discreta). Nos canais onde coincidem a simulação de energias contínuas com as energias discretas, ocorre a soma dos valores de simulação, resultando em espectros com altas intensidades, podendo chegar na ordem de 10^9 . Uma vez que as intensidades dos espectros experimentais normalmente são abaixo dos valores simulados, é recorrente na literatura o uso de espectros experimentais e simulados normalizados (RADTKE, 2010). Nessa mesma etapa, é necessário definir o número de interações que o fóton de raios X incidente sofre até que os Raios X característicos sejam coletados pelo detector. O software XMI-MSIM simula a resposta em até 4 ordens de interação. A ordem de interação indica o número de interações que um fóton incidente interage até ser

detectado pelo equipamento. Por recomendação do desenvolvedor do software, não é comum o uso de mais de 4 interações, uma vez que não são observadas contribuições significativas ao espectro.

O modo como os equipamentos de EDXRF são montados, resultam em: um espaço entre a amostra e os componentes (tubo e detector); ângulos pelos quais amostra, detector e fonte são posicionados; e área total da amostra irradiada pelo feixe de Raios X (delimitadas pelo colimador e posição do equipamento). Todos esses parâmetros devem ser medidos, calculados e inseridos no software. Devido a distância no qual percorre o feixe de Raios X incidente até a amostra e da amostra até o detector, é pertinente considerar na simulação, uma camada de ar (absorvedores) contendo O, Ar, C e N. Os valores da composição de cada elemento são disponibilizados na base de dados do software.

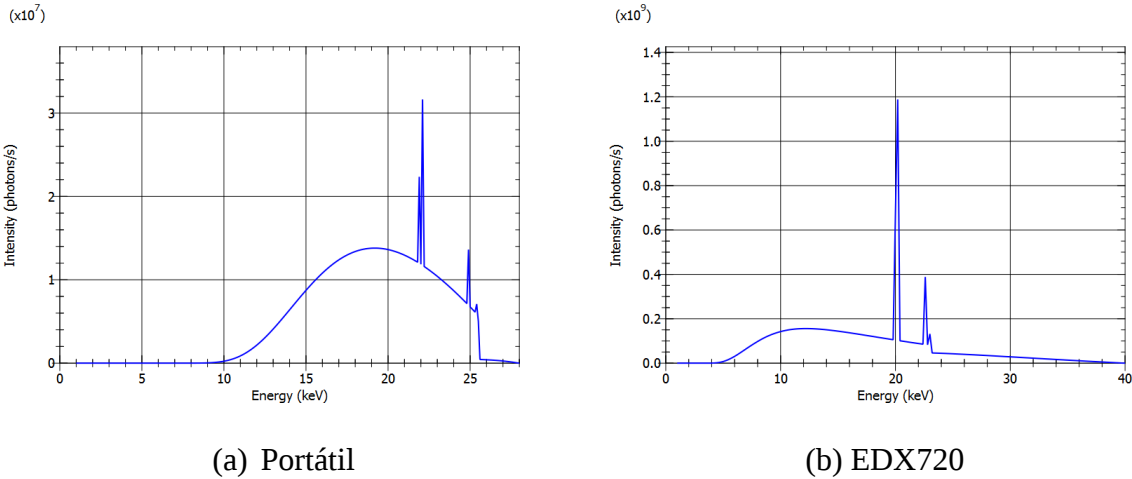
A terceira etapa consiste na composição da amostra, espessura e também a densidade. É possível definir no software XMI-MSIM a composição total da amostra. O ideal é que a soma dos teores de concentração dos elementos seja de 100%, porém, caso a soma dos valores estimados não chegue a 100%, o software executa um processo de normalização, distribuindo proporcionalmente o teor de concentração faltante para chegar aos 100%. O software não simula composição menor que 100%, por isso, esse processo é feito automaticamente. Devido ao processo de atenuação da radiação na matéria, é necessário estimar a espessura da amostra simulada. Normalmente, um feixe de Raios X é totalmente atenuado poucas dezenas de μm da superfície irradiada, porém esse processo depende da densidade do material. Com isso, o usuário precisa fazer um cálculo de densidade ponderada com base na composição elementar da amostra.

As configurações do detector também devem ser inseridas, como: tipo de detector (ssd, Si(Li) ou Ge), número de canais (1024 até 2048) e ganho de energia por canal (keV/canal).

Por fim, é necessário simular o tubo de excitação. Informações como tensão, corrente, intervalo de energia por canal, ânodo, janela e filtro são necessárias. A figura 10 mostra os espectros dos tubos simulados referente ao equipamento portátil, com ânodo de Ag, janela de Be e filtro de Ag, e para o equipamento EDX720, com ânodo de Rh e janela de Be.

A tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados nas simulações dos padrões para cada um dos equipamentos.

Figura 10 - Espectro contínuo e discreto referente ao tubo de Ag e Rh simulados com o software XMI-MSIM. É possível observar que com base nos parâmetros de fluxo de fótons, a intensidade dos picos é na ordem de 10^7 e 10^9 fótons/segundo, respectivamente.



Fonte: Do autor.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros físicos e geométricos utilizados para simulação Monte Carlo referente aos equipamentos Portátil e EDX720.

Parâmetro	Portátil	EDX720
Geometria		
Distância Fonte /Amostra	1,03 cm	2307 cm
Distância Amostra/Detector	5,3 cm	3,1 cm
Geometria do equipamento	45°/45°	60°/45°
Detector		
Área do Detector	0,6 cm ²	0,6 cm ²
Tipo de Detector	Si-PIN	Si(Li)
Número de Canais	1024	2048
Ganho keV/Canal	0,25	0,20
Tubo de Raios X		
Altura Colimador	0,33 cm	0
Diâmetro Colimador	0,42 cm	0
Ânodo	Ag: 10,5 g/cm ³	Rh: 12,4 g/cm ³
Janela	Be: 1,848 12,4 g/cm ³	Be: 1,848 12,4 g/cm ³
Filtro	Ag: 10,5 g/cm ³	0
Tensão	28 keV	40 keV
Corrente	3 μ A	11 μ A
Tempo de Medida	60 s	100 s

Fonte: Do autor.

5.4 ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada consiste em métodos estatísticos utilizados quando várias variáveis são consideradas simultaneamente na análise. A técnica de EDXRF caracteriza-se justamente por sua capacidade de detecção multielementar e também pela sensibilidade à interferências do tipo absorção e reforço. Assim, os métodos multivariados são utilizados para diversas finalidades, como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, análise exploratória baseada em reconhecimento de padrões, classificação de dados, calibração multivariada, entre outros (BEEBE *et al.*, 1998; OTTO, 2007).

Em uma análise multivariada, os dados são organizados em forma de uma matriz $\mathbf{X}_{(n \times m)}$, onde as linhas representam as amostras e as colunas representam as variáveis. No contexto da técnica da EDXRF, as variáveis são os valores de intensidades dos canais de energia dos espectros. Contudo, para matrizes com grande volume de dados, recomenda-se realizar um pré-tratamento e/ou pré-processamento nos dados para reduzir variações indesejáveis (FERREIRA, 2015). Existem vários métodos de pré-processamento, sendo que o mais utilizado é a centragem dos dados na média.

Para esse trabalho, foram utilizados análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares Regression) e regressão linear múltipla (RLM).

5.4.1 Análise dos Componentes Principais – PCA

Análise de componentes principais, PCA, é considerada como uma análise exploratória permitindo a identificação de informações relevantes de um conjunto de dados, e é amplamente utilizada para reconhecimento de padrões. Esta técnica é baseada na redução da dimensionalidade dos dados através de uma transformação linear ortogonal para um pequeno número de componentes principais, que explicam a maior parte da variabilidade dos dados (DOS SANTOS, 2020).

Em uma análise por PCA, a matriz de dados $\mathbf{X}_{(n \times m)}$ é projetada num subespaço de dimensões reduzidas, decompondo-a em um produto de outras duas matrizes denominadas $\mathbf{T}$ (scores) e $\mathbf{P}$ (loadings), conforme é mostrado na equação 5.8.

$$X = TP^T + E = \sum_{i=1}^A t_i p_i^T + E \quad (5.8)$$

onde T é a matriz de scores com n linhas (amostras) e A colunas (componentes principais); P é a matriz de loadings com m linhas (variáveis) e A colunas (componentes principais); t_i é o vetor de scores que representa a i -ésima coluna da matriz de scores T , p_i é o vetor de loadings e E uma matriz de erros.

5.4.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais é uma ferramenta para modelagem de relações lineares entre medições multivariadas (Morellato, 2010). A PLS tem como objetivo construir uma calibração multi variada dos dados, permitindo analisar dados com forte correlação, elevados níveis de ruído e desequilíbrio entre o número de variáveis e observações (Zimmer, 2014). O modelo é construído para estabelecer uma relação dos Scores, da matriz de dados X (equação 5.9) com o vetor y (equação 5.10), extraíndo a máxima covariância entre eles.

$$X = S_A L_A^T + E \quad (5.9)$$

$$y = S_A q^T + e \quad (5.10)$$

onde S são os *scores*, y , L e q são os *loadings*, E e e os resíduos e A o número de variáveis latentes.

A relação entre o valor previsto y a partir da matriz de dados X é fornecida pela seguinte relação:

$$y_{pred} = Xb \quad (5.11)$$

onde b é o vetor de regressão (Wold, 2001).

5.4.3 Regressão Linear Múltipla – RLM

A RLM é um método de regressão multivariada utilizada para prever o valor de uma

variável de interesse onde essa variável possa ser influenciada por outras variáveis. Chamamos Modelo de RLM qualquer modelo de regressão linear com duas ou mais variáveis explicativas. Nesse estudo, os modelos de RLM correlacionam as variáveis X com as variáveis Y, sendo elas representadas pelas concentrações e intensidades, respectivamente. Assim como para o PLS, a RLM permite avaliar dados com forte correlação, construindo modelos onde aplicam-se pesos (fatores de correção) aos dados originais em cada variável explicativa. Ao final, será obtida uma equação do tipo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \beta_3 X_{3i} + \beta_n X_{ni} + e \quad (5.12)$$

onde os valores β_n são os fatores de correção (pesos) de cada variável explicativa, X representa os valores das intensidades de cada elemento (variáveis) e e o erro de previsão do modelo (resíduo).

A avaliação do modelo de RLM é vista sob três pontos: teste F de significância global; teste de significância individual; R^2 e R ajustado. O teste de significância global indica se o modelo é útil para previsão da variável de interesse. Se esse valor F for menor que 0,05, indica que há pelo menos uma variável correlacionada com o valor da variável de interesse. Caso o valor seja maior que 0,05, indica que as variáveis não estão correlacionadas. O teste de variância individual indica qual dessas variáveis estão correlacionadas com a variável de interesse, se os valores p das variáveis forem menores que 0,05, há indícios de correlação entre elas. Os valores de R^2 e R ajustado, mostram o quanto as variáveis do modelo explicam o valor previsto pelo modelo (MAIA, 2017).

5.4.4 Limites de Detecção e Quantificação

As figuras de mérito permitem avaliar a confiabilidade dos modelos. Para esse trabalho, foram utilizados duas figuras: limite de detecção (LD), definido como a menor concentração de determinado elemento, que pode ser detectada pelo equipamento, enquanto que o limite de quantificação, refere-se a menor concentração de um elemento a ser determinada com um certo nível de confiança (VALDERRAMA *et al.*, 2009). Os valores de LD e LQ podem ser obtidos através das equações 5.13 e 5.14:

$$LD = \frac{3}{K_i} \sqrt{\frac{I_{iBG}}{t.A}} \quad (5.13)$$

$$LQ = \frac{10}{K_i} \sqrt{\frac{I_{iBG}}{t.A}} \quad (5.14)$$

onde: LD = Limite de detecção para o analito; I_{iBG} = intensidade do back- ground sob o pico do analito; K_i = coeficiente de calibração do analito; t = tempo de excitação/detecção; A = intensidade de corrente no tubo; LQ = limite de quantificação.

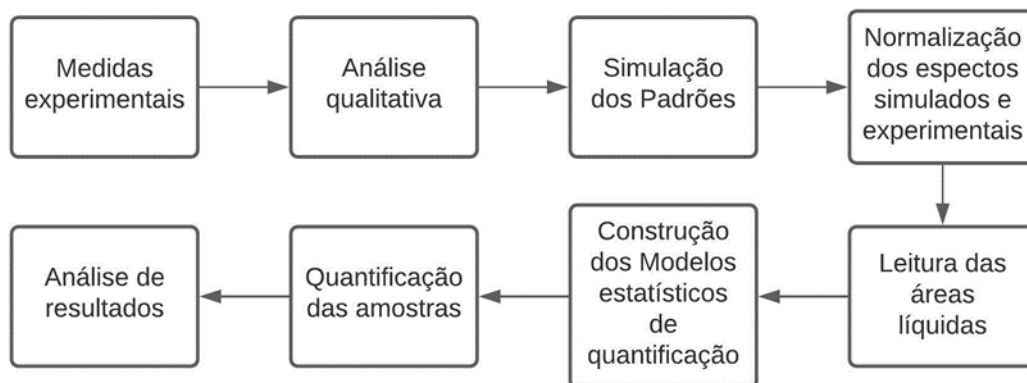
5.4.5 Análise Estatística de Dados

Os resultados dos modelos multivariados e univariados foram avaliados por três testes estatísticos: teste t, teste de randomização e ANOVA. O primeiro permite fazer teste de equivalência estatística dos valores de cada modelo multivariado com os valores de referência; assim como o teste de randomização, que permite avaliar a equivalência entre os modelos para um mesmo equipamento; e por fim a ANOVA, que usa testes F para avaliar a qualidade das regressões. (OLIVIERI, 2015)

5.5 ROTINA DE QUANTIFICAÇÃO

A figura 11 apresenta, em forma de fluxograma, um esquema geral de atividades realizadas para a quantificação das amostras metálicas. A rotina parte da realização da aquisição dos dados experimentais até a validação dos modelos. Para cada uma das aplicações realizadas nesse trabalho, houve a necessidade de incluir passos adicionais na metodologia, como a construção de um gerador aleatório para definir a matriz de concentração dos padrões simulados (aplicação 1), assim como a criação de modelos de validação prévios para avaliar a acurácia dos modelos (aplicação 2). Esses passos adicionais são detalhados em seus respectivos capítulos.

Figura 11 - Etapas de atividades da rotina de quantificação das amostras metálicas.



Fonte: Do autor.

Como mencionado anteriormente, inicialmente as amostras foram medidas em laboratório e também in situ. Uma vez realizadas as medidas, os espectros são avaliados de forma qualitativa. Essa etapa tem como finalidade identificar a composição elementar das amostras, as intensidades dos picos e as linhas de raios X características detectadas. Essas informações são relevantes, pois permitem identificar a matriz dos elementos e com base na variação da intensidade dos picos, fazer uma estimativa prévia da matriz de concentrações dos espectros simulados para a construção dos modelos.

A segunda etapa consiste na simulação dos espectros. Devido ao grande fluxo de fótons que são simulados, os espectros apresentam valores de intensidades diferentes aos valores dos espectros experimentais, e, com isso, surge a necessidade do processo de normalização. Esta age como um fator de correção. Nesse trabalho, a normalização foi realizada com dois fatores diferentes: área líquida do pico em um espectro de padrão puro e pelo valor de intensidade do canal de maior contagem.

Por fim, na terceira etapa são construídos os modelos para quantificação. Para isso, as leituras das áreas líquidas foram obtidas com o software PyMCA, e com base nesses valores e suas respectivas concentrações, são construídos os modelos.

6 APLICAÇÃO 1 - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E SIMULAÇÃO MONTE CARLO PARA CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DE LIGAS DE AÇO FERRAMENTA

O Brasil ocupa a nona posição na lista de produção de aço bruto no mundo, e possui o maior parque industrial da América do Sul, com capacidade de produção de 48,9 milhões de toneladas por ano. O aço está presente em diversos setores da economia, como por exemplo, na produção de veículos, máquinas e equipamentos, mas sua principal aplicação está na construção civil.

Os aços são ligas ferrosas fundidas com outros elementos de liga, dando origem a vários tipos de aços. A classificação dos aços depende tanto do teor de carbono, quanto do teor de elementos de liga presente na amostra. É comum encontrar a presença de tungstênio, molibdênio, vanádio, cromo, chumbo, cobalto, manganês e carbono em amostras metálicas de aço, as quais possuem a finalidade de potencializar propriedades físicas para uso industrial, como maior resistência à corrosão e maior resistência a variações térmicas (GERVÁSIO, 2000). Em vista disso, torna-se imprescindível conhecer a composição química do material que se deseja trabalhar assim como a suas concentrações, pois cada aplicação demanda determinadas propriedades mecânicas.

Motivado pela vasta aplicabilidade por meio do encadeamento de diversas cadeias produtivas, e, conseqüentemente, pela importância econômica das ligas de aços, é de grande relevância científica desenvolver métodos analíticos quantitativos, que permitam avaliar a composição das amostras de aço de maneira eficaz e rápida, uma vez que os produtos passam por rígidos controles de qualidade. Entre as técnicas analíticas utilizadas para esse fim, destaca-se a EDXRF, que por meio do desenvolvimento de equipamentos portáteis, permite-se a análise em amostras não apenas em laboratório, como também in situ. No entanto, esse procedimento analítico requer a utilização de material de referência certificado, com a mesma composição da amostra, para padronização dos equipamentos e, em alguns casos, não estão disponíveis no mercado (GERVÁSIO, 1999). Para contornar essa problemática, o MMC permite simular espectros de padrões com a matriz de interesse, permitindo assim, a construção de modelos de calibração dos equipamentos de EDXRF.

Com isso, o objetivo dessa aplicação foi desenvolver uma metodologia que combina espectros de EDXRF, de dois equipamentos diferentes (comercial de bancada e Portátil Labmade), com espectros simulados, e construir modelos de regressão que permitam quantificar os elementos presentes nas amostras. Para isso, foram construídos e avaliados por

dois modelos de regressão multivariada, para estimar o teor de V, Cr, Fe, Mo e W em amostras de aço. Uma vez que serão utilizados dois equipamentos distintos, serão avaliados, também, a extensibilidade da técnica para equipamentos de EDXRF diferentes.

6.1 AMOSTRAS

Foram avaliadas oito amostras de aço cujas características são: sólidas, de base plana e de mesma geometria. Não houve a necessidade de nenhum tratamento para a realização das medidas. As concentrações dessas amostras, figura 12, já foram estudadas por Gervásio *et al.* 1999. Ao final, foi apontado a presença de cinco elementos nas oito amostras (V, Cr, Fe, Mo e W) e determinados os teores de concentração. Os valores para cada elemento são apresentados na tabela 4. Os resultados exprimem que as amostras são classificadas como aço ferramenta de alta liga, caracterizadas pelo percentual de elementos liga, que somados não ultrapassam 10% e com o teor de C maior que 0,5%.

Tabela 4 - Teores de concentração de V, Cr, Fe, Mo e W em 8 amostras de aço ferramenta medidos por ICP-AES reportados por Gervásio, *et al.* 1999.

Amostra	V (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mo (%)	W (%)
1	0,48 ± 0,01	3,29 ± 0,02	91,59 ± 0,03	2,40 ± 0,01	2,25 ± 0,01
2	2,45 ± 0,08	3,81 ± 0,05	88,43 ± 0,23	2,64 ± 0,06	2,66 ± 0,04
3	0,67 ± 0,01	3,31 ± 0,02	86,00 ± 0,20	4,85 ± 0,08	5,18 ± 0,09
4	2,00 ± 0,01	4,08 ± 0,02	83,47 ± 0,10	4,65 ± 0,03	5,77 ± 0,04
5	0,84 ± 0,02	2,31 ± 0,05	87,68 ± 0,16	7,94 ± 0,08	1,22 ± 0,02
6	2,26 ± 0,02	3,41 ± 0,02	83,82 ± 0,14	8,74 ± 0,08	1,78 ± 0,02
7	1,12 ± 0,01	3,37 ± 0,01	86,13 ± 0,04	4,62 ± 0,03	4,73 ± 0,04
8	0,70 ± 0,01	3,38 ± 0,02	85,54 ± 0,06	5,13 ± 0,01	5,26 ± 0,02

Fonte: Do autor.

Figura 12 - Amostras padrão de aço ferramenta utilizados para validação dos modelos de calibração simulados por MMC.



Fonte: Do autor.

Os valores de referência apresentados na tabela 4 mostram que as concentrações dos elementos V, Cr, Mo e W (elementos de liga) são baixas, onde algumas amostras, como a 1, 3, 5 e 8, apresentam teores menores que 1%. Com isso, é relevante avaliar se os equipamentos, com base nos seus espectros, possuem sensibilidade para detectar e quantificar esses elementos. Para isso, foram utilizados as equações 5.13 e 5.14.

6.2 EXPERIMENTAL

As medidas foram realizadas com o equipamento Portátil LabMade e o equipamento de bancada EDX720, totalizando 24 espectros em cada equipamento. As medidas foram feitas em triplicatas, realizadas em sequência e com variação da posição das amostras no equipamento. Com isso, foi considerado o espectro médio do conjunto de medida de cada amostra. As condições de medidas foram: 28 kV de tensão, 3 μA de corrente, por um período de 60 s para o equipamento Portátil LabMade, enquanto que para o equipamento EDX720 foram 40 kV de tensão e corrente de 11 μA , com um tempo de medida de 100 s.

6.3 SIMULAÇÃO DOS PADRÕES

Foram simulados quarenta e seis espectros, sendo quarenta e cinco para a construção dos modelos de regressão e um para a normalização. Destes, um espectro apresentou intensidades que destoaram dos demais espectros (outlier), assim, os modelos contaram com quarenta e quatro espectros. As simulações foram realizadas seguindo as configurações dos equipamentos portátil LabMade e EDX720, conforme detalhado na tabela 3.

A matriz de concentração utilizada nas simulações é apresentado na tabela 5. A escolha dos valores de concentrações dos padrões foi definida em um processo aleatório. Foi construído um algoritmo via Python com o auxílio da biblioteca Rndom para simular (sortear) os valores de concentração de cada elemento para cada espectro. Nesse algoritmo, os valores são sorteados simultaneamente e condicionados à soma de um valor de 100%. Os valores de concentração possíveis de sorteio percorrem entre os valores mínimos e máximos em intervalos de 0,1%. A rotina do algoritmo é apresentado na tabela 6. Todas as simulações foram realizadas considerando uma amostra com espessura de 1 cm. Os valores de densidade dos padrões simulados foram obtidos através do cálculo da média ponderada da densidade de cada elemento puro. Amostras de aço apresentam alto teor de Fe, fazendo com que a média ponderada varie de 8,0 g/cm³ até 8,6 g/cm³.

Tabela 5 - Matriz de concentração dos padrões simulados utilizados no programa XMI-MSIM para a construção das curvas de calibração em amostras de aço ferramenta e suas respectivas densidades ponderadas.

V (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mo (%)	W (%)	Dens. (g/cm ³)	V (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mo (%)	W (%)	Dens. (g/cm ³)
0,4	4,2	91,4	2,7	1,3	8,0	0,4	2,7	86,6	5,4	4,9	8,5
0,4	2	87,8	7,2	2,6	8,3	1,3	3,7	89,7	4,2	1,1	8,0
1,3	3,6	89,9	4	1,3	8,1	1,3	4,1	88,8	2,6	3,2	8,2
2,5	2,7	91,7	2,0	1,1	8,0	2,5	4,4	85,1	3,4	4,6	8,4
2,5	4,4	84,1	7,1	1,9	8,2	0,5	2,3	85,3	7,2	4,7	8,5
3	2,3	86	6,4	2,3	8,2	1,7	2,3	83,5	6,8	5,7	8,6
2,5	3,4	86,5	2,5	5,1	8,4	0,9	3,4	86	7,9	1,8	8,2
1,4	3,4	83,6	8,4	3,2	8,4	1,3	4,1	85,3	3,7	2,6	8,3
0,6	4,1	83	7,7	4,6	8,5	1,3	4,1	88	5,3	1,3	8,1
0,9	2,3	83	8,5	5,3	8,6	1,4	3,8	83	7,2	4,6	8,5
2,2	3	86,6	2,8	5,4	85	2,8	4,5	8,6	2,4	3,7	8,3
1,2	3,5	8,6	4,8	3,9	8,4	1,2	2,3	92	2,6	1,9	8,1
1,3	2,9	92	2,5	1,3	8,0	1,3	2,6	92	2,3	1,8	8,1
1,2	2,5	90,1	2	4,2	8,3	2,7	2,8	88,3	2	4,2	8,3
1,8	4,7	87,4	2	4,1	8,3	1,6	3,8	84,9	5,1	4,6	8,5
2,1	4,9	84	5,1	3,9	8,4	0,5	3,9	82,3	5,1	5,2	8,5
3	2,4	83,6	9	2	8,2	1,5	3	84,6	9	1,9	8,2
1,6	3,1	84,1	9	2,2	8,3	1,7	3,2	90,1	4	1	8,0
2,3	4,5	83,4	8,8	1,0	8,1	0,5	4,0	90,7	3,8	1,0	8,0
1	2,5	84,5	8,4	3,6	8,4	1,5	3,4	86,9	4,6	3,6	8,3
3	3,8	84,9	4,7	3,6	8,3	1,5	3,5	87,0	2,0	6,0	8,5
0,4	2,6	86,3	4,7	6,0	8,6	2,8	3,4	84,8	3,0	6,0	8,5

Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Rotina de simulação do gerador aleatório utilizado para obter os valores de concentração dos padrões simulados.

```

Import Random
Declaração de
variáveis
Fe = random.choise ([78, 78.1, 78.2, 78.3,...,80, 80.1,...,90,...92)
V = random.choise([0.4,0.5, 0.6, 0.7,...1, 1.1,1.2,...,2,...3)
Cr = random.choise([2.0,2.1, 2.2, 2.3,...3,3.1,3.2,...,4,...5)
Mo = random.choise([2.0,2.1, 2.2, 2.3,...3,3.1,3.2,...,5,...9)
W = random.choise([1.0,1.1, 1.2, 1.3,...3,3.1,3.2,...,4,...5)
print(Resultado :')
print( 'V=', V)
print( 'Cr=', Cr)
print( 'Fe=', Fe)
print( 'Mo=', Mo)
print( 'W=', W)
Soma = V + Cr + Fe + Mo + W
print('Total '.format(Soma))

```

```

while Soma != 100:
Fe = random.choise([78,78.1, 78.2, 78.3,...80, 80.1,...,90,...92)
V = random.choise([0.4,0.5, 0.6, 0.7,...1, 1.1,1.2,...,2,...3)
Cr = random.choise([2.0,2.1, 2.2, 2.3,...3,3.1,3.2,...,4,...5)
Mo = random.choise([2.0,2.1, 2.2, 2.3,...3,3.1,3.2,...,5,...9)
W = random.choise([1.0,1.1, 1.2, 1.3,...3,3.1,3.2,...,4,...5)
print('Resultado')
print("", V)
print("", Cr)
print("", Fe)
print("", Mo)
print("", W)
Soma = V + Cr + Fe + Mo + W
print('Total '.format(Soma))

```

Fonte: Do autor.

O algoritmo é dividido basicamente em duas etapas, onde primeiramente são declaradas as listas com valores que representam as concentrações de cada elemento. O algoritmo faz a leitura delas, sorteia um valor de cada e soma. Se a soma de cada valor sorteado for de 100%, o algoritmo para a execução e mostra o resultado. A probabilidade da soma de uma única rodada de sorteios ser 100% é muito baixa. Com isso, a segunda etapa consiste em realizar um looping da primeira etapa até chegar no valor esperado de 100%. As concentrações máximas e mínimas definidas para os modelos são apresentados na tabela 7. Para garantir uma distribuição dos valores de concentração de cada elemento aceitável e de maneira mais rápida, o algoritmo foi

condicionado a valores mínimos, médios e máximos para cada elemento, isto é, esses valores foram fixados nas listas e sorteados normalmente das demais listas. Esses valores mínimos, médios e máximos, foram estimados após uma análise descritiva dos valores de referência, e visa um perfil da matriz de concentração dos padrões simulados, semelhantes ao perfil da matriz de concentração das amostras.

Tabela 7 - Intervalos de concentração dos modelos de regressão multivariada e os valores máximos e mínimos de referência.

	V		Cr		Fe		Mo		W	
%	Curva	Amostra	Curva	Amostra	Curva	Amostra	Curva	Amostra	Curva	Amostra
Mín	0,40	0,48	2,00	2,31	92,00	91,59	2,00	2,40	1,00	1,22
Máx	2,80	2,45	4,90	4,08	83,00	83,47	9,00	8,74	6,00	5,77

Fonte: Do autor.

6.4 NORMALIZAÇÃO DOS ESPECTROS

A normalização dos espectros foi realizada dividindo o valor da intensidade de cada canal dos espectros pelo valor de maior intensidade de um espectro puro de Fe. Esse procedimento foi realizado tanto nos espectros experimentais (validação) quanto nos espectros simulados (modelos). Para realizar essa etapa, foi simulado um espectro com concentração de 100% de Fe e também medido com os equipamentos uma amostra de Fe puro. Assim, a equação de normalização foi:

$$I_{norm} = \frac{I_{canal}}{I_{maxima}} \quad (6.1)$$

onde I_{norm} é a intensidade normalizada para cada canal i , I_{canal} é a intensidade nos espectros de interesse para cada canal i e I_{maxima} é a intensidade do canal de maior intensidade do padrão puro.

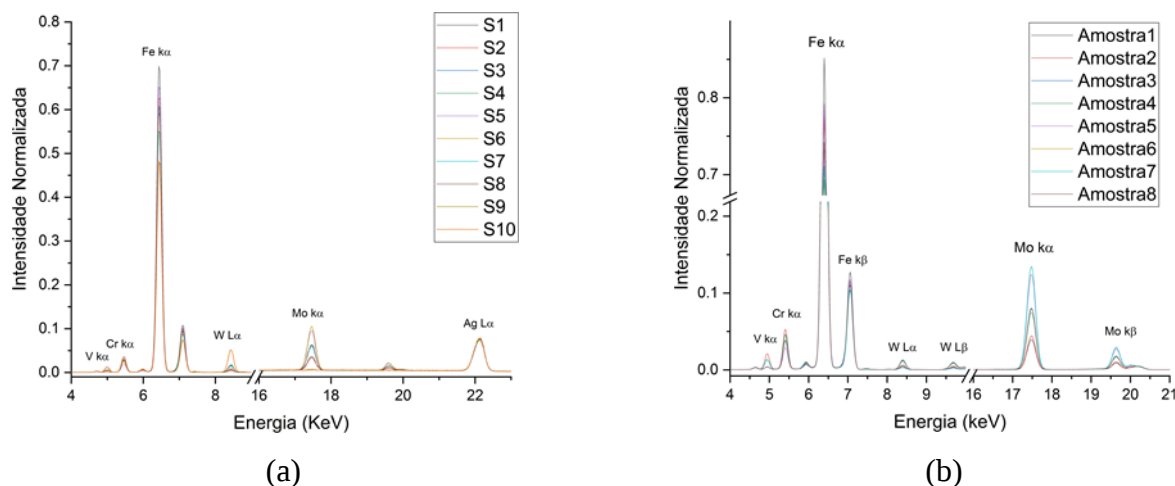
6.5 RESULTADOS

6.5.1 Resultados Espectrais

As figuras 13 e 14 apresentam os espectros normalizados referentes às oito amostras de

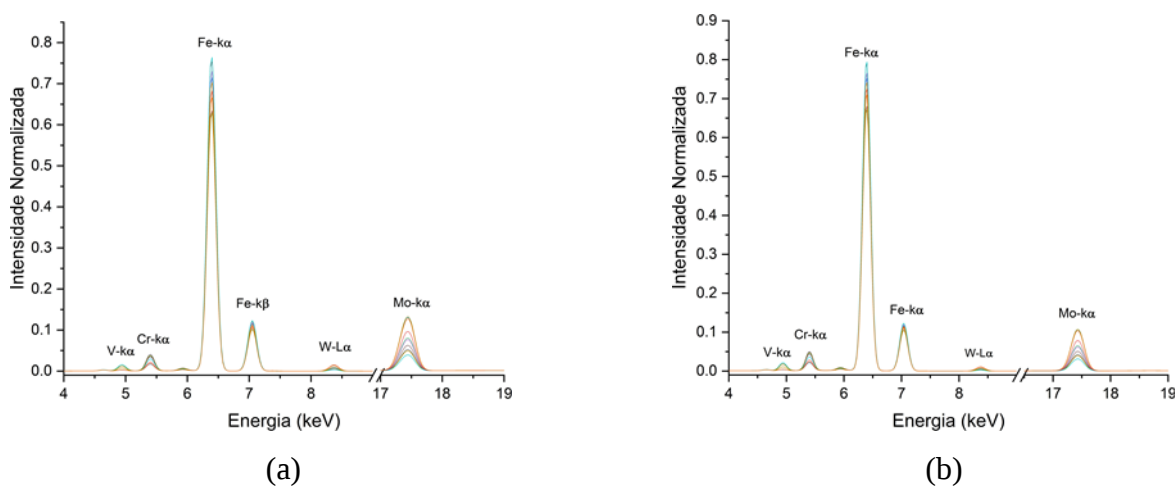
aço ferramenta, e também dos quarenta e quatro espectros simulados. É possível observar a presença dos picos dos cinco elementos:: V $k\alpha$ (4,9 keV), Cr $k\alpha$ (5,4 keV), Fe $k\alpha$ (6,4keV), Mo $k\alpha$ (17,5 keV) e W $L\alpha$ (8,4 keV). Os picos dos elementos Ag $k\alpha$ (22,66 keV) e Mo $L\beta$ (20,22 keV), também são observados, assim como os picos $k\beta$ para os elementos Fe e Mo.

Figura 13 - Espectros experimentais referentes a oito amostras de aço obtidos com os equipamentos Portátil LabMade (a) e equipamento EDX720 (b).



Fonte: Do autor.

Figura 14 - Espectros simulados com os equipamentos Portátil LabMade (a) e equipamento EDX720 (b).



Fonte: Do autor.

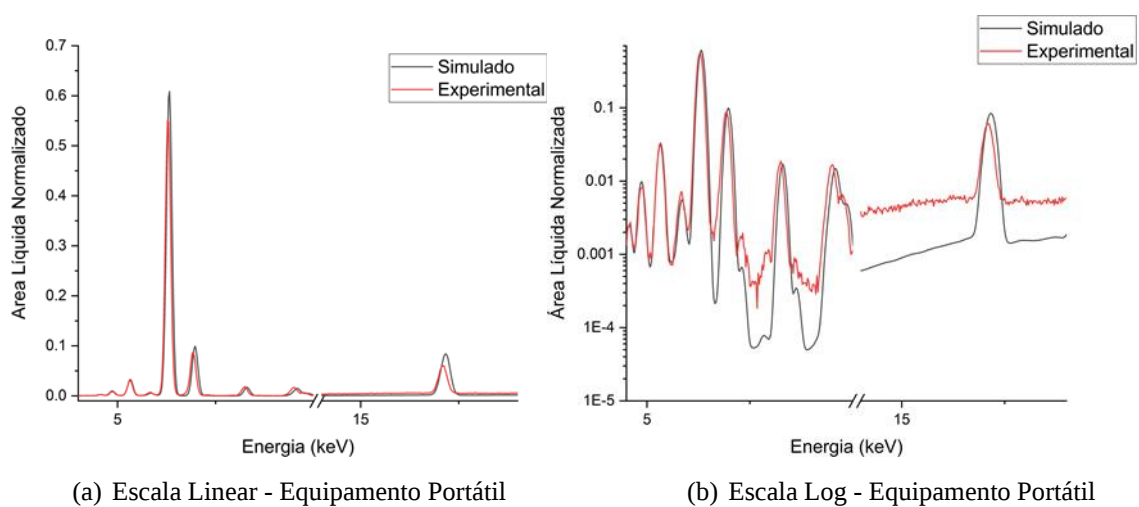
Os modelos de calibração foram construídos utilizando as áreas líquidas das linhas características $k\alpha$ dos elementos V, Cr, Fe e Mo e também as linhas $L\alpha$ M4+M5 para o elemento W. A leitura líquida de cada pico foi extraída pelo Software PyMCA, sendo ajustada

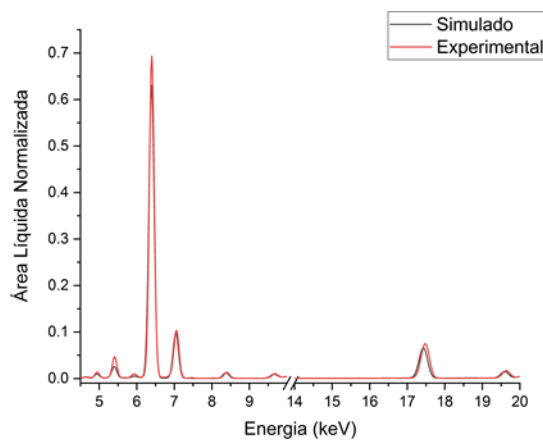
considerando picos de escape, picos de soma e stripping.

Embora os dois conjuntos de espectros estejam todos normalizados respectivamente pelo mesmo fator de correção, observa-se que os equipamentos apresentam uma discreta diferença nos valores de intensidade (pico de ferro). Esse comportamento é possivelmente justificado pela diferenças geométricas de cada equipamento, porém, tais diferenças não interferem nos resultados quantitativos previstos pelos modelos, uma vez que os modelos de calibração foram construídos seguindo as características de cada equipamento e validados com seus respectivos espectros.

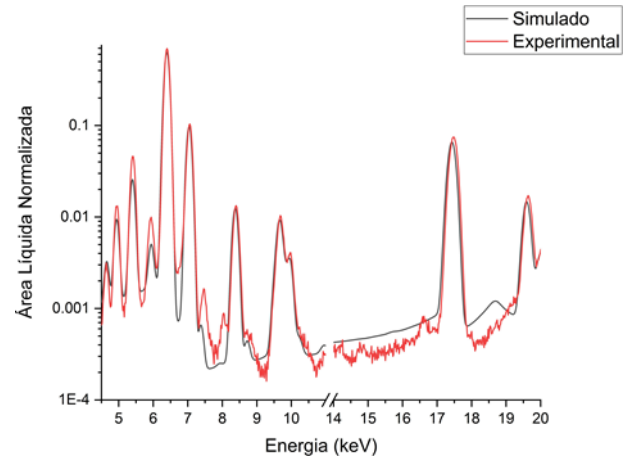
Como discutido na seção anterior, a ordem de grandeza de um espectro simulado com um espectro experimental é diferente e a acurácia do modelo depende da equivalência entre eles, sendo assim, mostra-se necessário uma avaliação da sobreposição dos espectros experimentais frente aos simulados. Uma sobreposição dos espectros, assim como a recuperação de área líquida dos picos, garante que os modelos de quantificação não carreguem erros sistemáticos em seus resultados. Para avaliação, foram simulados em cada equipamento um espectro contendo os teores de concentração da amostra 4. Em seguida, foram normalizados e sobrepostos ao respectivo espectro experimental. A figura 15 apresenta os espectros sobrepostos.

Figura 15 - Espectros simulados e experimentais normalizados sobrepostos referente à amostra 4.





(c) Escala Linear - Equipamento EDX720



(d) Escala Log - Equipamento EDX720

Fonte: Do autor.

Da figura 15, é possível observar que a sobreposição dos espectros é aceitável, porém é visível que para o elemento Mo, referente ao equipamento portátil, há uma diferença de área entre o espectro experimental e o espectro simulado, assim como para o Fe, que apresentou leve diferença de área. Para avaliar essas diferenças, a tabela 8 apresenta a taxa de recuperação das áreas líquidas. Os resultados mostram que a recuperação das áreas foi melhor para o equipamento EDX720. Para esse equipamento, a recuperação absoluta das áreas líquidas superou 90%. Para o equipamento LabMade, a taxa de recuperação ficou entre $\pm 25\%$ somente para o Mo, a recuperação ficou próximo de 40% menor que o valor esperado.

Tabela 8 - Valores das áreas líquidas (cps) e taxas de recuperação de área após o processo de normalização para os espectros simulados e experimentais referentes aos equipamentos LabMade e EDX720.

	Equipamento LabMade			Equipamento EDX720		
	Experimental	Simulado	Recuperação	Experimental	Simulado	Recuperação
V	0,07	0,08	125%	0,11	0,11	99%
Cr	0,20	0,22	110%	0,35	0,34	97%
Fe	3,73	4,30	115%	5,64	5,62	100%
Mo	1,01	0,72	61%	0,99	0,93	92%
W	0,14	0,13	92%	0,11	0,11	99%

Fonte: Do autor.

Também é possível observar da figura 15 (a) e (b), uma discreta assimetria entre os picos sobrepostos para o equipamento portátil LabMade. Essa diferença não apresenta interferência nos modelos de calibração, uma vez que é feito um ajuste com o software PyMca para extração das áreas líquida. Esse comportamento também é reportado por Rakotondrajoa *et al.*, 2013. A

assimetria entre os picos é justificada pela diferença de ganho de energia de canal para os espectros de cada equipamento. Para o equipamento portátil, cuja calibração feita antes de realizar as medidas é empírica, utilizando padrões secundários, o ganho de energia de cada canal é de 0,25 keV, enquanto que para o equipamento EDX720 o ganho de energia por canal é de 0,20 keV. Em contra partida, nos espectros simulados o valor de ganho é de 0,20 keV (igual ao equipamento EDX720). Em consequência disso, essa assimetria não é observada no equipamento EDX720, conforme mostram as figuras 15 (c) e (d).

Para a construção dos modelos de calibração, foram considerados espectros até a segunda ordem de interação. Para chegar nessa conclusão, foram simulados os teores de concentração da amostra 1 de referência até a quarta ordem de interação e avaliado, pela ordem de grandeza, a contribuição de cada interação para o espectro. A tabela 9 apresenta os valores de área líquida para cada ordem, onde observa-se que a partir da segunda ordem, não há contribuições significativas. Desta forma, a intensidade de cada espectro foi a soma da primeira e segunda ordem de interação.

Tabela 9 - Valores das intensidades das quatro primeiras ordens de interações. Resultados com espectros simulados através dos parâmetros do equipamento portátil LabMade referente a amostra 1.

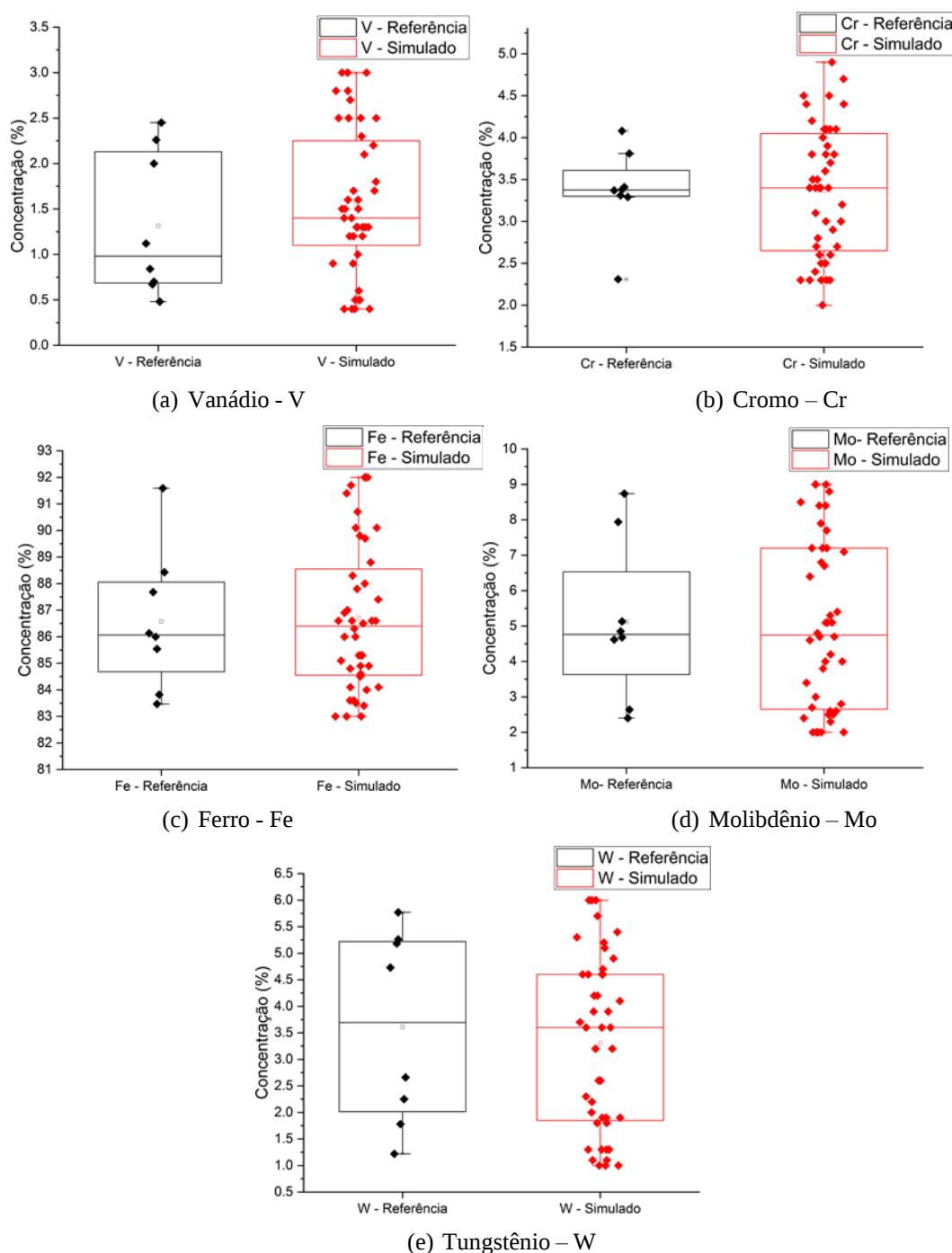
n	Ordem de interação				
	V – KL2	Cr – KL2	Fe – KL2	Mo – KL2	W – L3M5
1	9,18E+04	1,01E+06	5,57E+07	5,66E+06	1,44E+06
2	1,02E+05	1,13E+06	1,54E+06	8,17E+04	2,04E+04
3	4,86E+03	5,20E+04	3,39E+01	1,43E+03	3,53E+02
4	1,70E+02	1,71E+03	9,53E+02	3,00E+01	8,11E+00

Fonte: Do autor.

6.5.2 Análise Descritiva

Para que os modelos de calibração apresentem boa acurácia, o perfil da matriz de concentração dos padrões devem ser semelhantes ao perfil das amostras avaliadas. Quanto maior for essa semelhança, melhor é o resultado previsto pelo modelo (RANKOTONDRAJOA *et al.*, 2013). Desse modo, uma análise descritiva entre os valores de concentração dos padrões simulados e das amostras pode indicar discrepância ou equivalência entre os perfis de ambas as matrizes. A figura 16 apresenta uma análise descritiva em forma de gráfico do tipo boxplot para os cinco elementos detectados e compara o perfil dos quarenta e quatro padrões simulados.

Figura 16 - Análise descritiva e comparativa das oito amostras de aço (experimental) e dos quarenta e quatro padrões (simulados) referente aos elementos: V, Cr, Fe, Mo e W.



Fonte: Do autor.

6.5.3 Quantificação por PLS

Os modelos de PLS foram construídos com valores de área líquida e concentrações. Devido a assimetria entre espectros simulados e experimentais na região de espalhamento dos picos, não foram possíveis utilizar os espectros como um todo. Os modelos de PLS contaram

com dois conjuntos de dados: para a calibração interna, com matrizes de 44 x 5, referente aos valores dos espectros simulados, e para a validação externa, uma matriz de 8 x 5, dos espectros experimentais das amostras. Os dados utilizados passaram por um pré-processamento de auto-escalamento e validação cruzada com contiguous block com quatro amostras.

O número de variáveis latentes (VL) dos modelos foram definidos pela avaliação do percentual de variância explicada e também pelo valor RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*). Observou-se que três VL explicam 99% da variância dos dados para o bloco Y e não houve contribuições significativas nos resultados usando modelos com quatro ou mais VL. Somado a isso, os resultados mostram que a partir de quatro VL, os erros do modelo para os elementos de baixo teor de concentração são maiores que os valores previstos. A tabela 10 apresenta os parâmetros de calibração, de validação e o percentual de variância explicada para os cinco modelos de PLS. Para o equipamento portátil LabMade, observa-se que os percentuais de variância explicada de calibração e validação foram superiores à 0,90 e 0,99, respectivamente, e os erros (RMSEP e RMSEC) foram significativamente menor para os modelos de calibração. A variância explicada para o Bloco X variou entre 78% e 83% e próximo de 99 % para o bloco Y (tabela 10. Para o equipamento EDX720, a variância explicada para o bloco Y variou entre 90 e 99 %, enquanto que para o bloco X, esse valor ficou 68% à 99% (tabela 11).

Tabela 10 - Resultados dos parâmetros dos modelos calibração e previsão para cada elemento, por PLS, com equipamento portátil LabMade para 3 variáveis latentes (LVs).

Elemento	Variância		Calibração		Previsão	
	Bloco X	Bloco Y	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²
V	78,35	99,47	0,05	0,99	0,18	0,96
Cr	77,75	99,39	0,06	0,99	0,36	0,96
Fe	81,24	99,54	0,18	0,99	2,12	0,90
Mo	85,73	99,79	0,10	0,99	0,75	0,99
W	83,23	99,52	0,11	0,99	1,44	0,99

Fonte: Do autor.

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros dos modelos calibração e previsão para cada elemento, por PLS, com equipamento EDX720, para 3 variáveis latentes (LVs).

Elemento	Variância		Calibração		Previsão	
	Bloco X	Bloco Y	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²
V	68,49	99,59	0,05	0,99	0,25	0,96
Cr	99,88	99,43	0,06	0,99	0,35	0,97
Fe	80,84	90,61	0,17	0,99	1,28	0,99
Mo	98,37	99,29	0,20	0,99	0,84	0,99
W	81,91	99,73	0,08	0,99	0,33	0,99

Fonte: Do autor.

Os resultados previstos pelos modelos de PLS são apresentados nas tabelas 12, para o equipamento Portátil LabMade, e 13, para o equipamento EDX720. Um fator relevante dos resultados tange ao valor das somas das concentrações dos elementos avaliados: somando os resultados dos cinco elementos, o valor obtido é próximo dos 100% com erro propagado de $\pm 3\%$ e $\pm 1,6\%$ para os equipamentos portátil e EDX720, respectivamente. Esses resultados são importantes pelo fato de que os modelos foram construídos separadamente para cada um dos elementos, utilizando a área líquida dos picos dos elementos, indicando que os resultados apresentam valores coerentes com os valores de referência.

Tabela 12 - Resultados quantitativos dos elementos V, Cr, Fe, Mo e W para os modelos de regressão por PLS com o equipamento Portátil LabMade.

	V (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mo (%)	W (%)	Total (%)
Amostra1	$0,47 \pm 0,18$	$3,7 \pm 0,4$	89 ± 2	$3,6 \pm 0,7$	$3,5 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra2	$2,49 \pm 0,18$	$4,4 \pm 0,4$	86 ± 2	$3,6 \pm 0,7$	$3,9 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra3	$0,71 \pm 0,18$	$3,7 \pm 0,4$	83 ± 2	$5,4 \pm 0,7$	$6,9 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra4	$1,85 \pm 0,18$	$4,3 \pm 0,4$	81 ± 2	$5,1 \pm 0,7$	$7,3 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra5	$0,67 \pm 0,18$	$2,6 \pm 0,4$	86 ± 2	$7,4 \pm 0,7$	$2,7 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra6	$1,80 \pm 0,18$	$3,7 \pm 0,4$	84 ± 2	$7,7 \pm 0,7$	$3,2 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra7	$1,10 \pm 0,18$	$3,7 \pm 0,4$	84 ± 2	$5,2 \pm 0,7$	$6,1 \pm 1,4$	100 ± 3
Amostra8	$0,66 \pm 0,18$	$3,6 \pm 0,4$	84 ± 2	$5,3 \pm 0,7$	$6,7 \pm 1,4$	100 ± 3

Fonte: Do autor.

Tabela 13 - Resultados quantitativos dos elementos V, Cr, Fe, Mo e W para os modelos de regressão por PLS com o equipamento EDX720.

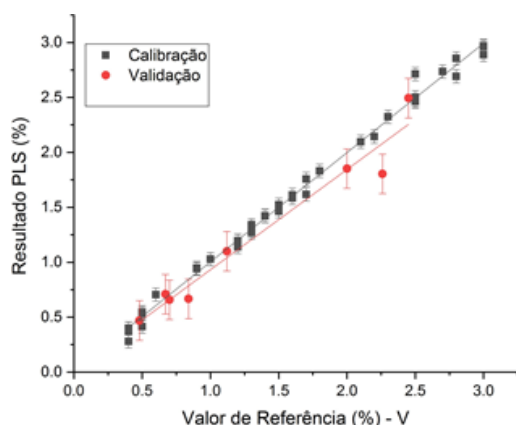
	V (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mo (%)	W (%)	Total
Amostra1	$0,2 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$90,7 \pm 1,3$	$2,9 \pm 1,3$	$2,4 \pm 0,34$	$99,9 \pm 1,6$
Amostra2	$2,6 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,4$	$87,1 \pm 1,3$	$3,1 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,34$	$100,1 \pm 1,6$
Amostra3	$0,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	$84,3 \pm 1,3$	$5,9 \pm 1,3$	$5,6 \pm 0,34$	$100,1 \pm 1,6$

Amostra4	$1,8 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,4$	$82,2 \pm 1,3$	$5,6 \pm 1,3$	$6,1 \pm 0,34$	$99,3 \pm 1,6$
Amostra5	$0,5 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,4$	$86,3 \pm 1,3$	$8,8 \pm 1,3$	$1,7 \pm 0,34$	$101,6 \pm 1,6$
Amostra6	$1,8 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	$82,8 \pm 1,3$	$9,5 \pm 1,3$	$2,2 \pm 0,34$	$98,9 \pm 1,6$
Amostra7	$1,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$84,7 \pm 1,3$	$5,6 \pm 1,3$	$5,0 \pm 0,34$	$100 \pm 1,6$
Amostra8	$0,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,4$	$84,3 \pm 1,3$	$6,1 \pm 1,3$	$5,4 \pm 0,34$	$99,9 \pm 1,6$

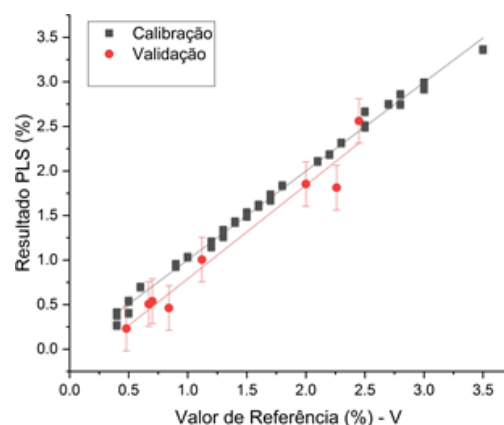
Fonte: Do autor.

As figuras a seguir apresentam os resultados medidos versus previstos para cada um dos elementos avaliados com o modelo de PLS.

Figura 17 - Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento V.



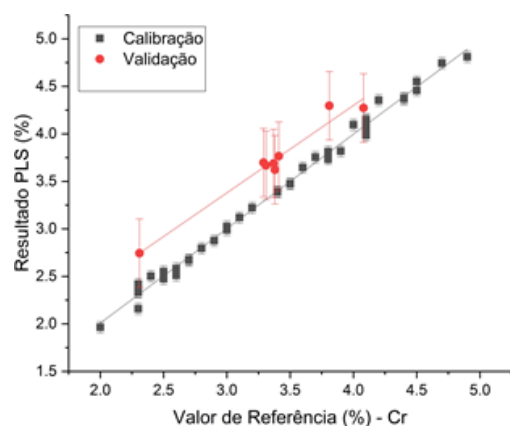
(a) Equipamento portátil, elemento V



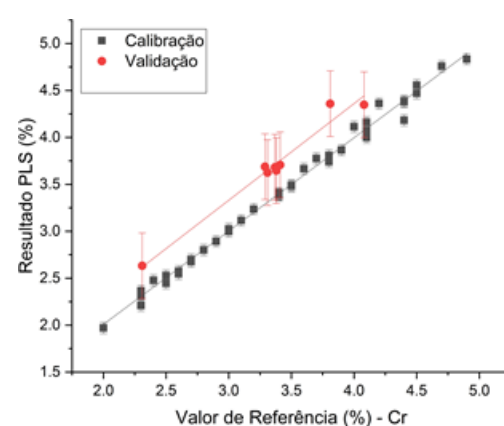
(b) Equipamento EDX720, elemento V

Fonte: Do autor.

Figura 18 - Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Cr.



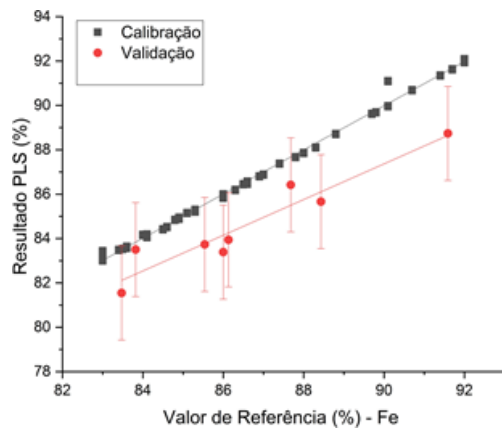
(a) Equipamento portátil, elemento Cr



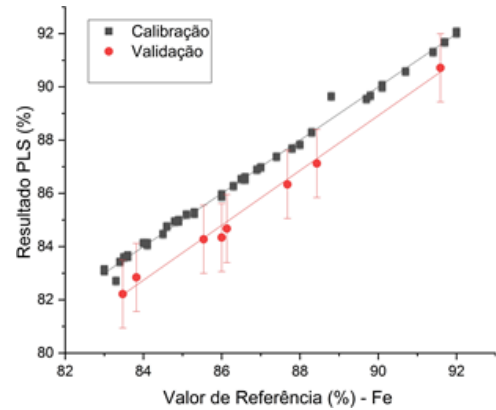
(b) Equipamento EDX720, elemento Cr

Fonte: Do autor.

Figura 19 - Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Fe.



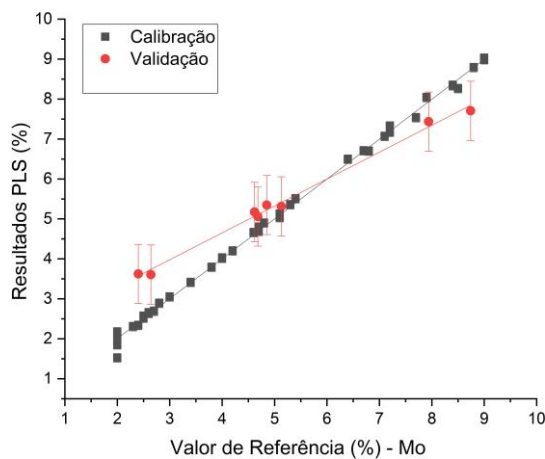
(a) Equipamento portátil, elemento Fe



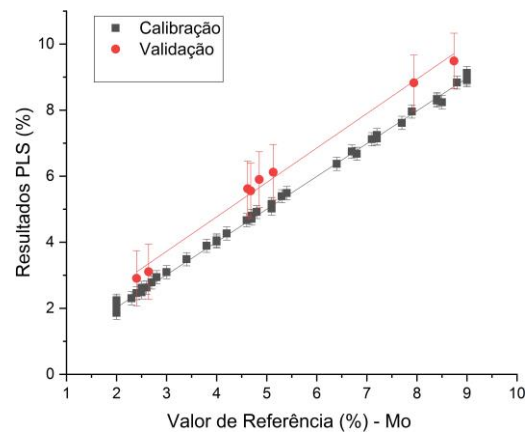
(b) Equipamento EDX720, elemento Fe

Fonte: Do autor.

Figura 20 - Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento Mo.



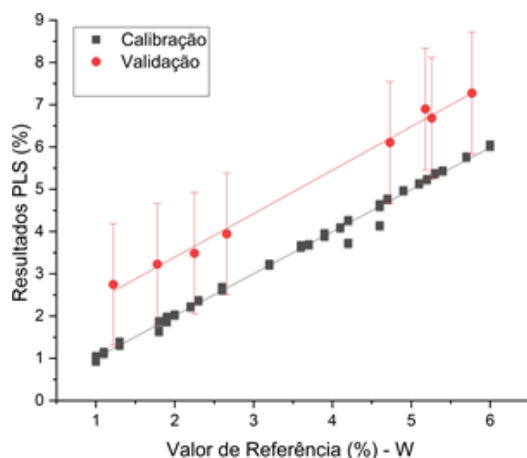
(a) Equipamento portátil, elemento Mo



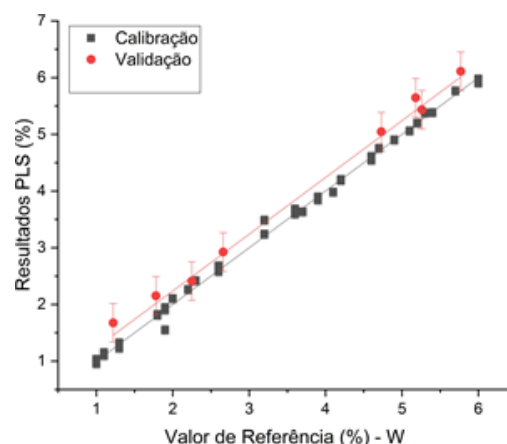
(b) Equipamento EDX720, elemento Mo

Fonte: Do autor.

Figura 21 - Gráficos dos valores medidos (PLS) versus os valores de referência (ICP-AES) para o elemento W.



(a) Equipamento portátil, elemento W



(b) Equipamento EDX720, elemento W

Fonte: Do autor.

6.5.1 Quantificação por RLM

Foram construídas curvas de calibração por RLM correlacionando concentrações e áreas líquidas. Os modelos contaram com uma matriz 44x5 para calibração e uma matriz 8x5 para validação. Para obter a curva linear de primeira ordem utilizando apenas uma variável através de uma regressão múltipla que correlaciona as 5 variáveis, foram necessários aplicar os fatores de correção (pesos) nos valores de área líquida dos 44 padrões assim como nos valores de área líquida dos 8 espectros experimentais.

Uma vez que os valores das intensidades estão corrigidos, foi possível obter as curvas analíticas e os valores de R^2 , e, utilizando os coeficientes angulares das equações das curvas de calibração, foi possível determinar os limites de detecção e quantificação de cada equipamento, conforme mostram as tabelas 14 e 15. Esses resultados mostram que os equipamentos e as curvas possuem sensibilidade para quantificar os cinco elementos das oito amostras.

Tabela 14 - Resultados das curvas analíticas, R^2 , Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o equipamento portátil LabMade.

Elemento	Curva Analítica	R^2	LD (%)	LQ (%)
V	$y = 0,0347x - 0,066$	0,994	0,15	0,50
Cr	$y = 0,05879x - 0,246$	0,994	0,10	0,32
Fe	$y = 0,38409x - 32,322$	0,998	0,04	0,13
Mo	$y = 0,23789x - 1,355$	0,999	0,08	0,28
W	$y = 0,02294x - 0,0004$	0,996	0,17	0,57

Fonte: Do autor.

Tabela 15 - Resultados das curvas analíticas, R^2 , Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o equipamento EDX-720.

Elemento	Curva Analítica	R^2	LD (%)	LQ (%)
V	$y = 0,05816x - 0,1039$	0,996	0,10	0,34
Cr	$y = 0,10563x - 1,0693$	0,996	0,07	0,24
Fe	$y = 0,14518x - 6,0739$	0,998	0,03	0,10
Mo	$y = 0,83918x - 37,5885$	0,996	0,02	0,07
W	$y = 0,02423x - 0,1356$	0,998	0,006	0,19

Fonte: Do autor.

Os resultados das concentrações das amostras por RLM são apresentados nas tabelas 16 e 17. Assim como para o modelo de PLS, o valor médio da soma de cada elemento é de 99% com erro propagado de $\pm 0,6\%$ e $\pm 4\%$ para os equipamentos Portátil e EDX720, respectivamente, indicando que os resultados são coerentes aos valores de referência.

Tabela 16 - Resultados quantitativos com o modelo de regressão linear múltipla com o equipamento portátil LabMade.

	V	Cr	Fe	Mo	W	Total
1	$0,5 \pm 0,3$	$3,72 \pm 0,08$	$91,0 \pm 0,55$	$2,18 \pm 0,05$	$2,56 \pm 0,01$	$99,6 \pm 0,6$
2	$2,56 \pm 0,07$	$4,32 \pm 0,04$	$87,8 \pm 0,55$	$2,26 \pm 0,05$	$3,09 \pm 0,01$	$99,6 \pm 0,6$
3	$0,8 \pm 0,2$	$3,70 \pm 0,05$	$85,6 \pm 0,54$	$3,91 \pm 0,03$	$5,99 \pm 0,01$	$99,0 \pm 0,6$
4	$1,93 \pm 0,13$	$4,31 \pm 0,04$	$83,6 \pm 0,54$	$3,7 \pm 0,04$	$6,43 \pm 0,01$	$100,0 \pm 0,6$
5	$0,8 \pm 0,2$	$2,75 \pm 0,06$	$89,4 \pm 0,55$	$5,61 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,01$	$99,3 \pm 0,6$
6	$1,88 \pm 0,13$	$3,78 \pm 0,04$	$86,3 \pm 0,54$	$5,94 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,01$	$99,1 \pm 0,6$
7	$1,2 \pm 0,2$	$3,72 \pm 0,05$	$86,2 \pm 0,54$	$3,71 \pm 0,04$	$5,17 \pm 0,01$	$99,2 \pm 0,6$
8	$0,8 \pm 0,2$	$3,66 \pm 0,05$	$85,9 \pm 0,54$	$3,9 \pm 0,03$	$5,79 \pm 0,01$	$99,1 \pm 0,6$

Fonte: Do autor.

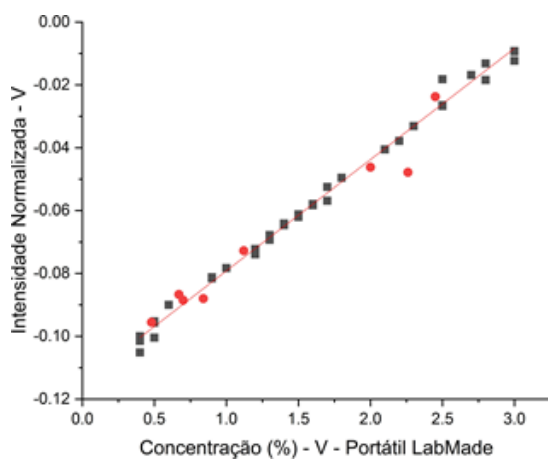
Tabela 17 - Resultados quantitativos com o modelo de regressão linear múltipla para o equipamento EDX-720.

Id	V	Cr	Fe	Mo	W	Total
1	$0,2 \pm 0,2$	4 ± 2	91 ± 3	$2,4 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,4$	99 ± 4
2	$2,6 \pm 0,4$	5 ± 2	87 ± 3	$2,6 \pm 1,2$	$2,8 \pm 0,6$	99 ± 4
3	$0,43 \pm 0,15$	4 ± 2	84 ± 3	$5,2 \pm 1,5$	$5,4 \pm 1,2$	99 ± 4
4	$1,8 \pm 0,2$	5 ± 2	82 ± 3	$4,8 \pm 1,5$	$5,9 \pm 1,3$	99 ± 4
5	$0,36 \pm 0,17$	3 ± 2	86 ± 3	$7,8 \pm 1,8$	$1,09 \pm 0,14$	98 ± 4
6	$1,7 \pm 0,2$	5 ± 2	82 ± 3	$8,3 \pm 1,9$	$1,6 \pm 0,3$	98 ± 4
7	$0,92 \pm 0,02$	4 ± 2	84 ± 3	$4,8 \pm 1,4$	$4,7 \pm 1,1$	99 ± 4
8	$0,44 \pm 0,15$	4 ± 2	84 ± 3	$5,1 \pm 1,5$	$5,1 \pm 1,1$	99 ± 4

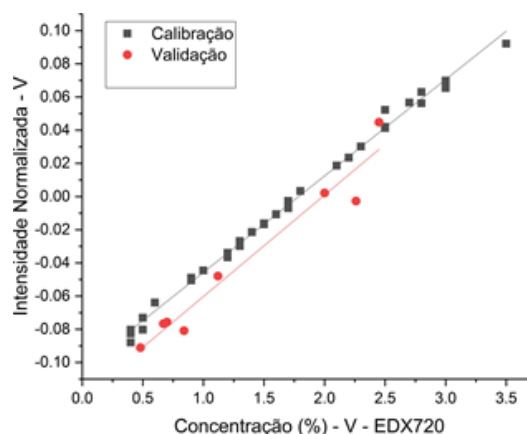
Fonte: Do autor.

Os gráficos dos modelos de calibração para os cinco elementos são apresentados a seguir. Pontos em vermelho referem-se ao modelo de validação, enquanto os pontos pretos são dos modelos de calibração. A figura 22 mostra as curvas de calibração para o elemento V.

Figura 22 - Curva de calibração por RLM para o elemento V.



(a) Equipamento portátil, elemento V



(b) Equipamento EDX720, elemento V

Fonte: Do autor.

A tabela 18 apresenta os resultados estatísticos dos modelos para o elemento V. Os resultados mostram que: os modelos são úteis para prever a concentração de V, uma vez que os valores de significância global são menores que 0,05. R^2 e R ajustado indicam que os modelos explicam 99% da variabilidade dos dados, e com 95% de confiança para o equipamento portátil, apenas as intensidades do elemento Fe estão correlacionadas com os valores de V, enquanto que para o equipamento EDX720, nenhum elemento obteve valor $p < 0,05$, indicando que nenhuma variável está correlacionada com V.

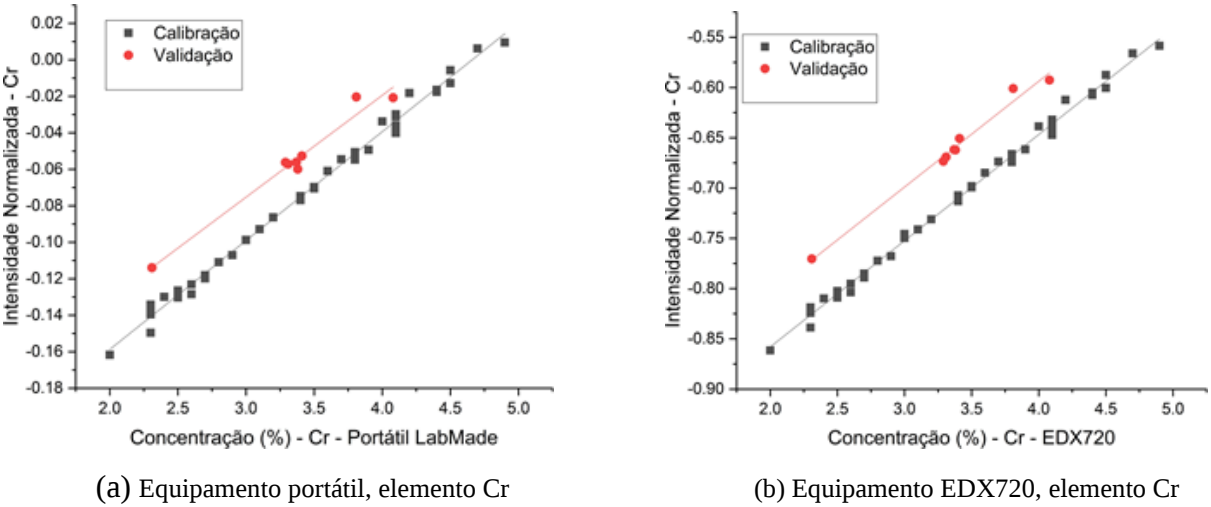
Tabela 18 - Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento V: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).

Equipamento Portátil LabMade					Equipamento EDX720				
T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I Variável	Valor p	T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I Variável	Valor p
1,9E-42	0,99	0,99	Cr	0,07	1,4E-44	0,99	0,99	Cr	0,60
			Fe	0,0002				Fe	0,10
			Mo	0,31				Mo	0,87
			W	0,13				W	0,95

Fonte: Do autor.

A figura 23 apresenta as curvas de calibração para o elemento Cr. Os resultados estatísticos dos modelos são apresentados na tabela 19. Os resultados mostram que: ambos os modelos são confiáveis para prever a concentração de Cr, uma vez que os valores T.S.G foram menores que 0,05. Com R^2 e R com valores de 0,99, indicam que 99% da variabilidade dos dados são explicadas e que os modelos de ambos os equipamentos mostraram que todas as variáveis estão correlacionadas com a variável Cr.

Figura 23 - Curva de calibração por RLM para o elemento Cr.



Fonte: Do autor.

Tabela 19 - Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento Cr: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).

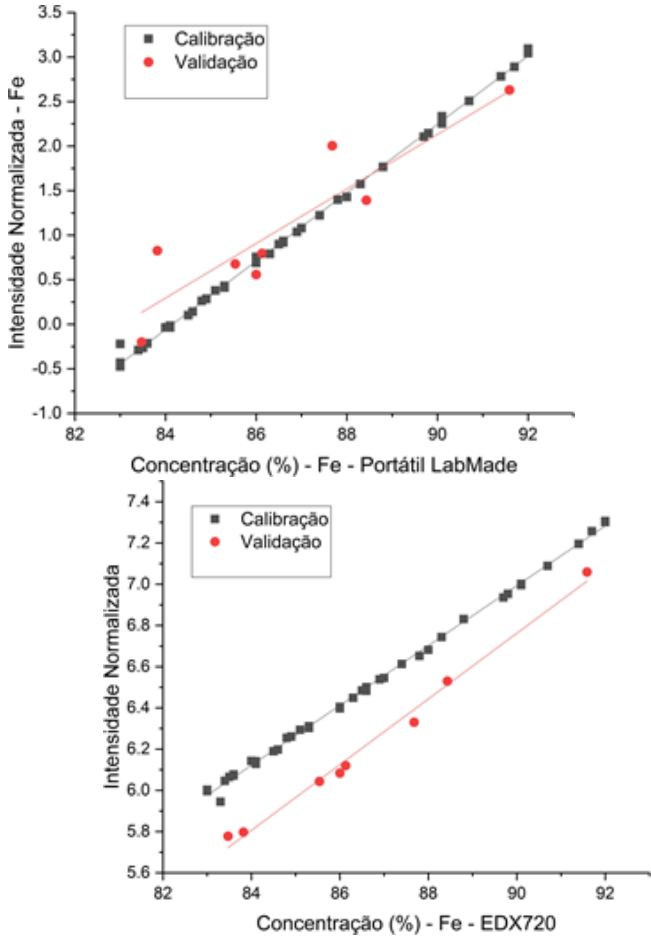
Equipamento Portátil LabMade					Equipamento EDX720				
T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I Variável	Valor p	T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I Variável	Valor p
3,0E-41	0,99	0,99	V	1E-07	3,98-44	0,99	0,99	V	2,2E-11
			Fe	8E-07				Fe	2,3E-09
			Mo	7E-01				Mo	1,3E-04
			W	6E-01				W	2,0E-04

Fonte: Do autor.

Para o elemento Fe, as curvas de calibração são apresentadas na figura 24, enquanto que a tabela 20 apresenta os resultados estatísticos dos modelos. Os resultados mostram que: Ambos os modelos são confiáveis para prever a concentração de Fe ($T.S.G < 0,05$), com 99% da variabilidade explicada (R^2 e R ajustado) e que para o equipamento LabMade, todas as variáveis

correlacionam com a variável Fe, enquanto que para o equipamento EDX720, apenas os elementos V e Cr correlacionam-se com Fe.

Figura 24 - Curva de calibração para o elemento Fe.



(a) Equipamento portátil, elemento Fe
Fonte: Do autor.

(b) Equipamento EDX720, elemento Fe

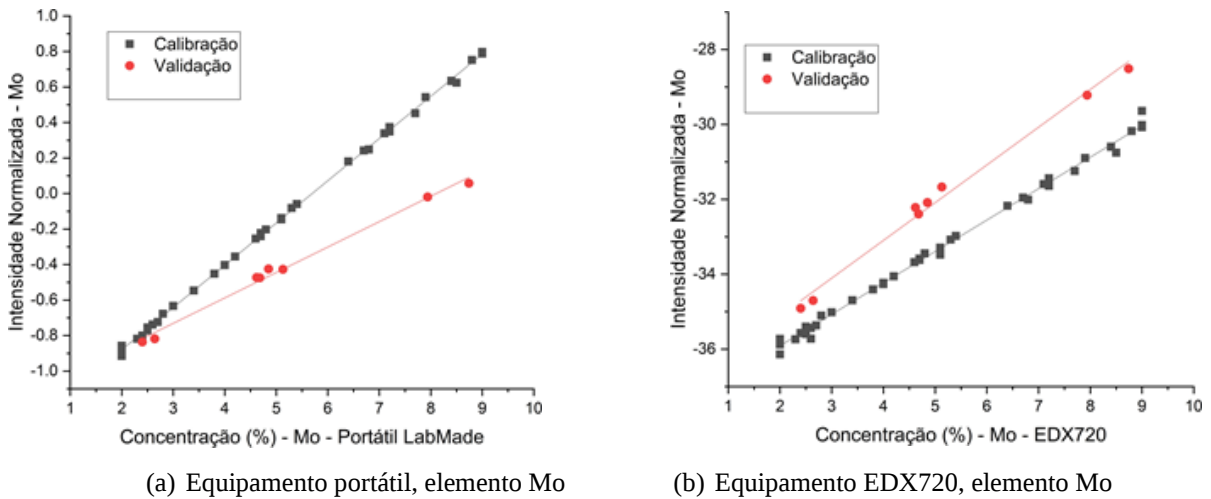
Tabela 20 - Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portatil LabMade e EDX720, para o elemento Fe: Teste de significância Global (T.S.G), R² e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).

Equipamento Portátil LabMade					Equipamento EDX720				
T.S.G	R ²	R ajus.	T.S.I		T.S.G	R ²	R ajus.	T.S.I	
			Variável	Valor p				Variável	Valor p
2,7E-49	0,99	0,99	V	0,04	5,2E-46	0,99	0,99	V	0,20
			Cr	0,02				Cr	0,34
			Fe	0,02				Fe	0,19
			Mo	0,01				Mo	0,11

Fonte: Do autor.

Por fim, para o elemento W, figura 26 e tabela 21, os dados mostram que os modelos são confiáveis, com variabilidade explicada em 99% e todas as variáveis correlacionadas com o elemento W.

Figura 25 - Curva de calibração para o elemento Mo.



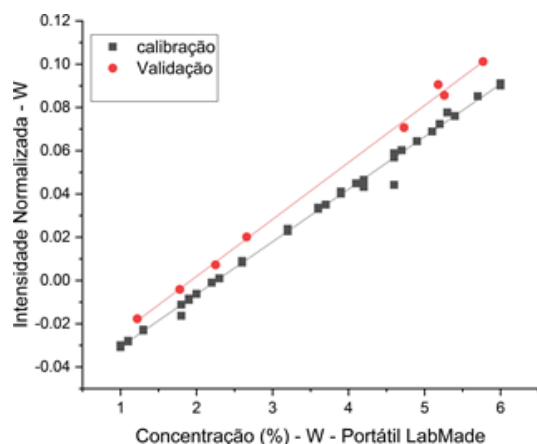
Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portatil LabMade e EDX720, para o elemento Mo: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).

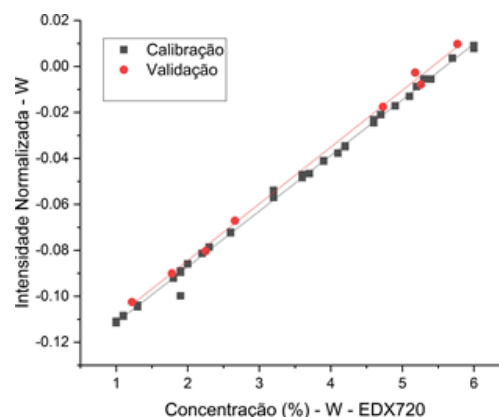
Equipamento Portátil LabMade					Equipamento EDX720				
T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I		T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I	
			Variável	Valor p				Variável	Valor p
1,2E-60	0,99	0,99	V	1,5E-07	4,6E-45	0,99	0,99	V	3,0E-13
			Cr	5,6E-07				Cr	3,1E-12
			Fe	8,7E-07				Fe	5,7E-13
			W	0,0023				W	5,6E-12

Fonte: Do autor.

Figura 26 - Curva de calibração para o elemento W.



(a) Equipamento portátil, elemento W



(b) Equipamento EDX720, elemento W

Fonte: Do autor.

Tabela 22 - Resultados estatísticos dos modelos de RLM, dos equipamentos Portátil LabMade e EDX720, para o elemento W: Teste de significância Global (T.S.G), R^2 e R ajustado, e Teste de significância individual (T.S.I).

Equipamento Portátil LabMade					Equipamento EDX720				
T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I		T.S.G	R^2	R ajus.	T.S.I	
			Variável	Valor p				Variável	Valor p
2,7E-49	0,99	0,99	V	0,04	5,2E-46	0,99	0,99	V	0,20
			Cr	0,02				Cr	0,34
			Fe	0,02				Fe	0,19
			Mo	0,01				Mo	0,11

Fonte: Do autor.

De uma maneira geral, os resultados dos modelos mostram-se confiáveis ($p < 0,05$), com variável explicativa com 99% e que em quase todos os modelos, a variável de interesse está correlacionada com outros elementos (variáveis) ($p < 0,05$).

6.6 Discussão

Um dos desafios nesse estudo é avaliar a sensibilidade analítica dos modelos e dos equipamentos para quantificar os elementos de liga, em especial para o elemento V, onde metade das amostras apresentaram teores de concentração abaixo de 1%. Outro fator importante tange a alta concentração de Fe presente nas amostras de aço. A alta concentração de Fe pode promover efeitos secundários de absorção e reforço em outros elementos, em especial Cr e V, efeitos estes que podem interferir nos valores de intensidade, e, conseqüentemente, na acurácia dos modelos de regressão.

A tabela 23 apresenta os resultados referentes aos quatro modelos propostos e os valores entre os parênteses indicam o valor do desvio relativo absoluto em relação ao valor de referência. Os resultados mostram que os menores erros relativos médios foram para os modelos do elemento Fe. Para os demais elementos de liga, cujos valores de referência somados mostram ser menor que 10%, o desvio relativo apresentou variações maiores entre os modelos, que podem ser justificadas pela baixa sensibilidade dos equipamentos.

Uma vez que o teor de elementos ligas é baixo, os resultados serão avaliados pelos valores de desvio relativo médio. Pode-se observar que para o elemento V, o equipamento portátil apresentou resultados melhores quando comparados aos modelos com o equipamento EDX720, onde o desvio relativo médio foi menor que 10% com o equipamento portátil, subindo para mais de 25% com o equipamento EDX720. Para o elemento Cr, os resultados foram satisfatórios para os dois modelos do equipamento portátil e também para o modelo de PLS do equipamento EDX720, todos com desvios relativos médios próximos de 10%, enquanto que para o modelo de RLM do equipamento EDX720, esse valor sobe para próximo de 28%. O Fe apresentou os melhores resultados, desvios relativos menores que 3%, com destaque para a RLM do equipamento portátil. O desvio relativo para o Mo sobe de 2% com o modelo de RLM do equipamento EDX720 e para 27% com o modelo de RLM com o equipamento portátil. Esse resultado está de acordo com os dados de sobreposição e recuperação de área, apresentado na tabela 8. Por fim, para o elemento W, os melhores resultados foram para o equipamento EDX720, com destaque para o modelo de RLM com 4.5% de desvio, subindo para 53% (pior resultado), com o modelo PLS do equipamento portátil, sendo que os demais modelos tiveram resultados satisfatórios, com valores na casa dos 12%.

Para avaliar os resultados previstos pelos modelos, foram aplicados os teste t e o teste de randomização. Os testes t são testes de hipótese úteis para comparar médias de um conjunto de dados, e, por sua vez, permitem avaliar a equivalência estatística entre os resultados de cada modelo com os valores de referência, enquanto que o segundo teste, teste de randomização, avalia o desempenho dos modelos e a equivalência estatística entre eles, sem considerar os valores de referência. Para o teste t, há dois meios de avaliar a equivalência estatística entre os resultados: Pelo valor p e pelo valor de t crítico. Se o modelo apresentar valor $p < 0,05$, indica que há equivalência estatística, enquanto que usando como referência o valor t crítico, para que haja equivalência estatística, o valor do teste t deve ficar entre $\pm$ o valor t crítico. Nesse trabalho, a avaliação do teste t é feita pelo valor do t crítico.

Os resultados do teste t mostram que os resultados médios de nenhum dos modelos propostos pelo equipamento EDX720 apresentaram equivalência estatística com os valores de

referência. Já para o equipamento portátil, os resultados por RLM dos elementos V e Fe, V, e Mo para os modelos de PLS, indicam equivalência estatística. Os resultados individuais dos testes t são apresentados detalhadamente na tabela 24.

Tabela 23 - Análise comparativa entre os modelos PLS e RLM frente aos valores de referência.

		EDX720		Portátil LabMade	
V	Referência	RLM (%)	PLS (%)	RLM (%)	PLS (%)
1	0,48±0,01	0,2±0,2 (55)	0,2±0,3 (52)	0,5±0,3 (12)	0,47±0,18 (2)
2	2,45±0,08	2,6±0,4 (4)	2,6±0,3 (5)	2,56±0,07 (5)	2,49±0,18 (2)
3	0,67±0,01	0,43±0,15 (36)	0,5±0,3 (24)	0,8±0,2 (18)	0,71±0,18 (6)
4	2,00±0,01	1,8±0,2 (11)	1,8±0,3 (7)	1,93±0,13 (3)	1,85±0,18 (7)
5	0,84±0,02	0,36±0,17 (57)	0,5±0,3 (45)	0,8±0,2 (11)	0,67±0,18 (21)
6	2,26±0,02	1,7±0,2 (25)	1,8±0,3 (20)	1,88±0,13 (17)	1,80±0,18 (20)
7	1,12±0,01	0,92±0,02 (17)	1,0±0,3 (10)	1,2±0,2 (5)	1,10±0,18 (2)
8	0,70±0,01	0,44±0,15 (38)	0,5±0,3 (23)	0,8±0,2 (5)	0,66±0,18 (6)
Cr	Referência	RLM (%)	PLS (%)	RLM (%)	PLS (%)
1	3,29±0,02	3,94±2,19 (20)	3,69±0,4 (12)	3,72±0,08 (12)	3,7 ± 0,35 (13)
2	3,81±0,05	4,63±2,11 (21)	4,36±0,4 (14)	4,32±0,04 (12)	4,4 ± 0,35 (15)
3	3,31±0,02	4,14±2,17 (25)	3,62±0,4 (10)	3,70±0,05 (11)	3,6 ± 0,35 (9)
4	4,08±0,02	4,86±2,08 (19)	4,34±0,4 (7)	4,31±0,04 (5)	4,3±0,35 (5)
5	2,31±0,05	3,37±2,26 (46)	2,63±0,4 (14)	2,75±0,06 (16)	2,6±0,35 (19)
6	3,41±0,02	4,60±2,11 (35)	3,71±0,4 (9)	3,78±0,04 (10)	3,7±0,35 (8)
7	3,37±0,01	4,27±2,15 (27)	3,68±0,4 (9)	3,72±0,05 (9)	3,7±0,35 (10)
8	3,38±0,02	4,34±2,14 (28)	3,65±0,4 (8)	3,66±0,05 (8)	3,6±0,35 (6)
Fe	Referência	RLM (%)	PLS (%)	RLM (%)	PLS (%)
1	91,59±0,03	91±3 (1)	90,7±1,3 (1)	91,0±0,6 (1)	89±2 (3)
2	88,43±0,23	84±2 (2)	87,1±1,3 (1)	87,8±0,3 (1)	86±2 (3)
3	86,00±0,20	84±2 (3)	84,3±1,3 (2)	85,6±0,6 (1)	83±2 (3)
4	83,47±0,10	85±2 (2)	82,2±1,3 (1)	83,6±0,6 (0)	82±2 (2)
5	87,68±0,16	83±2 (2)	86,3±1,3 (2)	89,4±0,6 (2)	86±2 (1)
6	83,82±0,14	85±2 (2)	82,8±1,3 (1)	86,3±0,6 (3)	84±2 (0)
7	86,13±0,04	84±2 (2)	84,7±1,3 (2)	86,2±0,6 (0)	84±2 (2)
8	85,54±0,06	84±2 (2)	84,3±1,3 (1)	85,9±0,6 (0)	84±2 (2)
Mo	Referência	RLM (%)	PLS (%)	RLM (%)	PLS (%)
1	2,40±0,01	2,39±1,17 (1)	2,9±0,8 (21)	2,18±0,05 (10)	3,63±2,12 (51)
2	2,64±0,06	2,62±1,20 (1)	3,1±0,8 (18)	2,26±0,05 (17)	3,61±2,12 (37)
3	4,85±0,08	4,14±1,49 (6)	5,9±0,8 (22)	3,91±0,03 (24)	5,35±2,12 (10)

4	4,68±0,03	4,83±1,46 (3)	5,6±0,8 (19)	3,70±0,03 (26)	5,06 ± 2,12 (8)
5	7,94±0,08	7,81±1,80 (2)	8,8±0,8 (11)	5,62±0,02 (41)	7,44±2,12 (6)
6	8,74±0,08	8,28±1,85 (5)	9,5±0,8 (9)	5,94±0,02 (47)	7,71±2,12 (12)
7	4,62±0,03	4,75±1,45 (3)	5,6±0,8 (22)	3,71±0,03 (25)	5,17±2,12 (12)
8	5,13±0,01	5,11±1,49 (0)	6,1±0,8 (19)	3,90±0,03 (31)	5,31±2,12 (4)
W	Referência	RLM (%)	PLS (%)	RLM (%)	PLS (%)
1	2,25±0,01	2,2±0,4 (1)	2,4± 0,3 (7)	2,56±0,01 (12)	3,5±1,4 (55)
2	2,66±0,04	2,8±0,6 (4)	2,9±0,3 (10)	3,09±0,01 (14)	3,9±1,4 (48)
3	5,18±0,09	5,4±1,2 (3)	5,6±0,3 (9)	5,99±0,01 (14)	6,9±1,4 (33)
4	5,77±0,04	5,9±1,4 (2)	6,1±0,3 (6)	6,43±0,01 (10)	7,3±1,4 (26)
5	1,22±0,02	1,09±0,14 (11)	1,7±0,3 (37)	1,53±0,01 (20)	2,7±1,4 (125)
6	1,78±0,02	1,6±0,3 (12)	2,2±0,3 (21)	2,09±0,01 (15)	3,2±1,4 (81)
7	4,73±0,04	4,7±1,0 (0)	5,0±0,3 (7)	5,17±0,01 (9)	6,1±1,4 (29)
8	5,26±0,02	5,1±1,2 (3)	5,4±0,3 (3)	5,79±0,01 (9)	6,7±1,4 (27)

Fonte: Do autor.

Os resultados referentes ao teste de randomização são apresentados na tabela 25. Para que as médias dos modelos apresentem equivalência estatística entre eles, o valor p deve ser menor que 0,05. Os resultados mostram que, quando comparados os modelos propostos utilizando o equipamento portátil (RLM x PLS), para nenhum elemento o valor p foi menor que 0,05, indicando que os resultados apresentam equivalência estatística. Para os modelos utilizados no equipamento EDX720 (RLM x PLS), os elementos V, Fe, Mo e W apresentaram valor p menor que 0,05, enquanto que para o Fe, esse valor é maior. Foram comparados também os modelos iguais mas de equipamentos diferentes, isto é, PLS x PLS e RLM x RLM. Quando comparados os modelos de PLS, os elementos Fe, Mo e W apresentam valor p menor que 0,05, enquanto que para os modelos de RLM, apenas o elemento Fe apresentou valor p maior que 0,05.

Tabela 24 - Teste t para comparação dos modelos de regressão em um intervalo de confiança de 95%. Os Valores em negrito indicam que os valores dos modelos não apresentam equivalência estatística com os valores de referência.

	t crítico	Portátil		EDX720	
		RLM	PLS	RLM	PLS
V	2,36	0,32	1,64	-5,37	-4,57
Cr	2,36	-11,83	-10,14	-23,71	-10,32
Fe	2,36	-0,99	6,49	7,47	14,37
Mo	2,36	3,84	-1,08	-8,75	-10,32
W	2,36	-7,39	-26,93	-4,21	-7,87

Fonte: Do autor.

Tabela 25 - Teste de randomização para avaliação dos modelos de regressão em um intervalo de confiança de 95%. Em negrito valores maiores que 0,05, indicando que os valores não apresentam equivalência estatística.

Elemento	Teste Randomizado			
	Portátil	EDX720	PLS x PLS	RLM x RLM
V	0,23	0,01	0,006	0,004
Cr	0,12	0,03	0,38	0,004
Fe	0,05	0,02	0,01	0,06
Mo	0,08	0,004	0,3	0,004
W	0,2	0,003	0,02	0,004

Fonte: Do autor.

Contudo, os resultados mostram que, com intervalo de 95% de confiança, o equipamento portátil LabMade mostrou-se eficaz para quantificar V, Cr, Fe e W com o modelo de RLM, e para os elementos V, Cr, Mo e W com PLS. Já em relação ao equipamento EDX720, mostrou-se eficaz para quantificar: V, Cr, Mo e W tanto com RLM quanto PLS. Embora o teste t para o elemento Fe indique que apenas o modelo de RLM, com equipamento portátil, apresenta equivalência estatística com os valores de referência, a diferença entre os valores de desvios relativos são baixos entre os modelos (menores de 3%), com média variando de 1% a 2%. Assim, observa-se com base nos desvios relativos, nos testes t e teste randomização, que os dois equipamentos possuem potencial de quantificar amostras de ligas complexas e de baixas concentrações elementares. Os modelos apresentaram boa acurácia mesmo com teores de concentração próximos ao limite de detecção dos equipamentos.

7 APLICAÇÃO 2 – ANÁLISE QUANTITATIVA EM AMOSTRAS ARQUEOLÓGICAS DOURADAS

7.1 MOTIVAÇÃO E CONTEXTO HISTÓRICO

O ouro foi amplamente utilizado em quase todas as civilizações antigas já conhecidas. Foi um dos primeiros metais utilizados por humanos para expressar, em diferentes aspectos, sua cultura, rituais, fins decorativos e cultos religiosos (GUERRA,2003; ALDENDERFER2008; GUERRA, 2008). Além disso, há uma importante expressão civilizatória sobre a tecnologia de produção de artefatos de ouro e como elas refletiram-se nas fases evolutivas de uma determinada civilização (SCRIVIANO,2017; HOWE, 2017; VINDEL, 2017).

Na natureza, o ouro pode ser encontrado na sua forma geológica nativa, sendo ele um metal não corrosivo e de cor brilhante. Além disso, devido à sua alta ductilidade, os artefatos de ouro podem ser produzidos por um simples processo de martelamento, porém, com o avanço dos processos metalúrgicos, diferentes técnicas de produção têm sido empregadas por diferentes tipos de culturas (GUERRA, 2003; RADTKE, 2016; RENNER, 2000).

O ouro foi o primeiro metal utilizado pela civilização andina pré-hispânica (CRUZ, 2014). O artefato trabalhado de ouro mais antigo foi descoberto nos Andes, no sudoeste do Lago Titicaca, na Cordilheira dos Andes, que fica localizada na fronteira entre o Peru e a Bolívia. Estes objetos são datados entre 2155 a 1936 anos civis B.C.(ALDENDERFER, 2008). Uma grande quantidade de artefatos de ouro de diferentes períodos são encontrados na Bolívia, especialmente a partir do período Inca, contendo uma grande diversidade em termos topológicos e produzidos para diferentes tipos de utilização e ocasiões (CRUZ, 2014; LA FAVRE, 2016).

Embora na Bolívia existam muitos artefatos de ouro, a história da metalurgia pré-colombiana naquele período permanece inconclusivo. Uma das razões é devido à grande quantidade de saques, bem como a falta de estudos sistemáticos de suas coleções (ABBOTT, 2003). Como resultado, alguns museus bolivianos abrigam importantes coleções de artefatos de ouro pré-colombianos. No entanto, eles vieram quase inteiramente de coleções particulares montadas décadas atrás.

Existem dois catálogos das duas principais coleções de ouro pré-colombianas em Museus de La Paz: o do Museo de Metales Preciosos Pre-colombinos (GAMLP, 2012), e o do Museo Nacional de Etnografía e Folclore (MUSEF) (MURILLO, 2016). No entanto, devido a falta de contextos arqueológicos, bem como um contexto mais abrangente da análise morfológica e estilística, fazem com que os estudos analíticos dos artefatos de ouro sejam essenciais para a compreensão histórica e da tecnologia aplicada por de trás destes objetos (SAGÁNAGA, 1995). Nesse sentido, o recente estudo realizado por Guerra *et al.* (GUERRA, 2019) em sinos pré-colombianos e copos em miniatura (keros) é um antecedente importante, assim como vários outros estudos têm sido conduzidos em artefatos de ouro (LIU, 2013; CESAREO 2019; CESAREO 2016; LOPES, 2016; CUEVAS, 2015; SCRIVIANO, 2013). No entanto, mais estudos a respeito são necessários para compreender as produções técnicas, interpretações históricas e as fontes das matérias-primas utilizadas, somado ao fato de que, até o momento, há poucas publicações sobre a cultura e patrimônio relacionados com a composição em artefatos de ouro pré-hispânico produzidos por culturas antigas guardadas em Museus bolivianos.

Com isso, o objetivo deste estudo é construir curvas de calibração para quantificar ligas de ouro ternária (Au, Ag e Cu) utilizando simulação Monte Carlo combinada com medições *in situ* com equipamento portátil de EDXRF, em artefatos pré-hispânico da coleção do MUSEF (<http://www.musef.org.bo/>), La Paz, Bolívia.

7.2 AMOSTRAS

Dezesseis artefatos de liga feitos de Au, Ag e Cu de diferentes formas (planas, discos), tipos (ornamentos, utensílios), tamanhos (cinto, copo) e em diferentes tonalidades de dourado foram estudados. Uma descrição dos artefatos contendo espessuras, formatos e número de pontos analisados, são apresentados tabela 26. Estas amostras arqueológicas foram utilizadas para fins religiosos e ornamentais, e fazem parte da coleção metálica de ouro do MUSEF, localizada em La Paz, Bolívia. A figura 27 mostra todos os artefatos examinados.

No catálogo descritivo principal da coleção de metais do MUSEF, esses objetos estão datados da era pré-colombiana, mais precisamente até ao período do Inca (D.C. 1450–1530). Estas suposições foram feitas com base em comparações com alguns materiais dourados do contexto arqueológico, bem como sobre as conclusões sobre análises morfológicas e estilísticas realizadas na Bolívia e países andinos vizinhos (SAGÁNAGA, 1995; BENNETT 1936; BOLIVAR, 2012; RIVERA, 1994).

As espessuras das amostras foram medidas na sua borda com um micrômetro e variaram de 400 a 1,200 μm . A fim de caracterizar a composição da liga e a sua homogeneidade, cada amostra foi medida em pelo menos dois pontos diferentes. Como resultado, um conjunto de 49 pontos foram cuidadosamente escolhidos para medição. A figura 28 apresenta as imagens de duas amostras durante o processo de medições.

Tabela 26 - Descrição dos artefatos dourados e o número de pontos analisados por pXRF em cada amostra.

ID	Formato	Espessura ($\pm 0,01$ cm)	Nº de análises
10291	Bracelete	0,05	3
17906	Brinco	0,04	4
27223	Prato	0,1	2
27224	Ornamento	0,1	5
27226	Copo	0,9	2
27231	Cinta	0,06	3
27233	Copo	0,1	3
27234	Colar	0,05	3
27239	Prato	0,04	3
27244	Prato	0,09	3
27264	Prato	0,06	3
27287	Faixa	0,09	3
27297	Alfinete	0,12	2
27309	Diadem	0,04	2
27310	Diadem	0,06	3
27311	Diadem	0,05	3

Fonte: Do autor.

Figura 27 - Dezesesseis artefatos de ouro da coleção do MUSEF.



Fonte: Do autor.

Figura 28 - Medidas In situ da amostra 27226 (esquerda), 27233 (centro e direita) com equipamento projetado em laboratório.



Fonte: Do autor.

7.3 SIMULAÇÃO DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO

Foram simulados 25 espectros de padrões para a calibração do equipamento portátil LabMade, sendo eles 15 espectros para a curva de calibração do Cu e 10 para curva de calibração de Au. Em Guerra *et al.* 2019, foi reportado que o perfil das amostras arqueológicas bolivianas pré hispânicas em formato de copo e sinos avaliados, apresentam baixa concentração de Cu enquanto que as concentrações de Au e Ag variam em um intervalo maior de concentração para cada amostra. Sendo assim, a curva de Cu construída variou em um intervalo de 0 a 15% de concentração, enquanto que para o Au, o intervalo variou entre 10 e 100%. As tabelas 28 e 27 apresentam uma descrição da matriz de concentração e das densidades de cada uma das ligas simuladas. As densidades foram obtidas pela média ponderada dos valores de densidade de cada elemento.

Tabela 27 - Matriz de concentração dos padrões simulados usados no software XMI-MSIM para a construção da curva de calibração Au.

Padrões Simulados	Au (%)	Cu (%)	Ag (%)	Densidade ($g.cm^{-3}$)
1	99	0,5	0,5	19,2
2	90	1	9	18,4
3	80	2	18	17,5
4	70	3	27	16,6
5	60	4	36	15,7
6	50	5	45	14,8
7	40	6	54	13,9
8	30	7	63	13,0
9	20	8	72	12,1
10	10	9	81	11,2

Fonte: Do autor.

Tabela 28 - Matriz de concentração dos padrões simulados usados no software XMI-MSIM para a construção da curva de calibração Cu.

Padrões Simulados	Au (%)	Cu (%)	Ag (%)	Densidade ($g.cm^{-3}$)
1	98	1	1	18,1
2	90	2	8	18,4
3	80	3	17	17,5

4	70	4	26	16,6
5	60	5	35	15,7
6	50	6	44	14,8
7	40	7	53	13,9
8	30	8	62	13,0
9	20	9	71	12,1
10	10	10	80	11,1
11	8	11	81	11,0
12	7	12	81	10,8
13	17	13	70	10,7
14	18	14	68	10,5
15	20	15	65	10,4

Fonte: Do autor.

Os valores dos parâmetros fixos de simulação (espessuras, detector, tubo e fluxo de fótons) do equipamento portátil foram apresentados na seção 5.3.2. Os espectros simulados contaram com até a primeira ordem de interação, tensão de 28 kV e 1 mA e fixado 0,04 cm de espessura em cada amostra. Para identificar a ordem de interação, foi simulado um espectro com as concentrações de um padrão secundário com a mesma matriz de elementos que dos artefatos e avaliado a intensidade para cada uma das quatro interações possíveis com software XMI-MSIM, e observado que após a primeira ordem de interação, não há contribuições significativas para o espectro. A tabela 29 apresenta os resultados de intensidade para cada uma das interações simuladas.

Tabela 29 - Áreas líquidas para cada ordem de interação em uma amostra de padrão secundário contendo Au, Cu e Ag.

Ordem de Interação	Cu $k\alpha$	Ag KL3	Au L3M5
1	1,6E+06	5,1E+05	1,0E+08
2	6,9E+05	1,0E+04	2,9E+06
3	3,5E+04	2,4E+02	8,0E+04
4	1,4E+03	2,0E+00	2,4E+03

Fonte: Do autor.

7.4 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO

O equipamento utilizado nas medições dos artefatos não possui uma rotina própria para a quantificação de ligas metálicas. O objetivo deste estudo foi de construir uma calibração simulada para a construção de regressões lineares univariadas para liga ternária de Au, Cu e

Ag. Depois, aplicá-los aos dados experimentais a fim de obter a concentração de amostras desconhecidos.

As amostras avaliadas não apresentam na literatura resultados medidos por outras técnicas de quantificação e, conseqüentemente, não há registro de valores de referência das mesmas, tornando inviável avaliar a qualidade das curvas propostas. Com isso, padrões secundários com valores de referência já conhecido, foram acurados previamente, permitindo verificar a acurácia dos modelos para quantificar amostras desconhecidas.

Os espectros foram simulados e as áreas líquidas dos picos extraídas pelo Software PyMCA. As leituras das áreas líquidas foram ajustados considerando picos de escape, picos de soma e stripping. O software PyMca foi utilizado em todos os espectros experimentais e simulados e consideradas as linhas de Cu α (8,04 KeV) e Au L3 (9,71 KeV) para extrair as intensidades para o cálculo da concentração.

O equipamento portátil utilizado tem a limitação na quantificação de Ag. Como o equipamento possui um tubo de raios X com alvo, filtro e colimador de Ag, não é possível determinar com precisão, para uma geometria de 45°/45°, a área líquida de Ag das amostras pelo fato das suas linhas se misturam com as linhas de Ag do tubo do equipamento. Assim, as concentrações de Ag nas amostras foram determinadas indiretamente pelo diferença entre a soma de Au e Cu e 100% da liga ternária. No entanto, como todas as amostras podem ser consideradas ligas ternárias de Au, Ag e Cu, essa abordagem proposta foi viável. Neste caso, a propagação do erro foi considerada para cálculo de precisão (equação 7.1). Os espectros simulados, assim como os experimentais, foram normalizados pela intensidade de área líquida de uma amostra padrão puro de Au e Cu e utilizados para construção das curvas de calibração. Esta metodologia é detalhada por Radtke *et al* (RADTKE, 2010). A normalização foi obtida dividindo a área líquida dos picos de Cu e Au, tanto dos espectros experimentais (validação) quanto dos espectros simulados (modelos), pela área de um espectro puro de Cu e Au, respectivamente. Assim, a equação de normalização utilizada foi:

$$I_{i,areanorm} = \frac{I_{i,area}}{I_{i,máxima}} \quad (7.1)$$

onde $I_{i,areanorm}$ é o valor da área líquida normalizada para pico de interesse do elemento i , $I_{i,rea}$ é a área líquida do pico de interesse do elemento i e $I_{máxima}$ é a área líquida do canal de maior intensidade do padrão puro.

A fim de verificar a precisão das curvas de calibração, quatro peças de jóias deliga ternária

contendo Au, Ag e Cu, obtidos comercialmente, foram medidos e utilizados como material de referência secundário. Os teores de concentração foram obtidos com o equipamento Tracer 5i portátil (Bruker, Inc.). Esse equipamento possui uma rotina de quantificação própria para amostras de metais desenvolvida pelo fabricante. O equipamento tem um tubo de raios X Rh e detector do tipo Si SDD. As condições de medição foram de 40 keV, 46 μ A durante 30 s. O Tracer 5i tem uma boa precisão para a quantificação de ligas metálicas e os seus resultados foram considerados como valores de referência para efeitos de verificação da precisão dos modelos neste estudo. Primeiramente, as curvas de calibração obtidas a partir da simulação foram aplicadas para determinar as concentrações das amostras de referência e avaliar as suas recuperações. Em seguida foi conduzida a quantificação da concentração de amostras arqueológicas.

7.5 ANÁLISE EXPLORATÓRIA

A aplicação da análise de componentes principais (PCA) em dados arqueológicos e arqueométricos são bastante comuns (TROJEK, 2010; ROBOTTI, 2018). No presente estudo, a PCA foi utilizada para melhorar a interpretação do conjunto de dados obtidos pelo equipamento portátil LabMade. A PCA é amplamente aplicada para enfatizar as variações e padrões no conjunto de dados, resultando na discriminação das amostras. O procedimento estatístico consiste em transformações ortogonais para converter os dados originais num conjunto de variáveis linearmente não correlacionadas, nomeada como componentes principais (PCs) (GELADI, 2003).

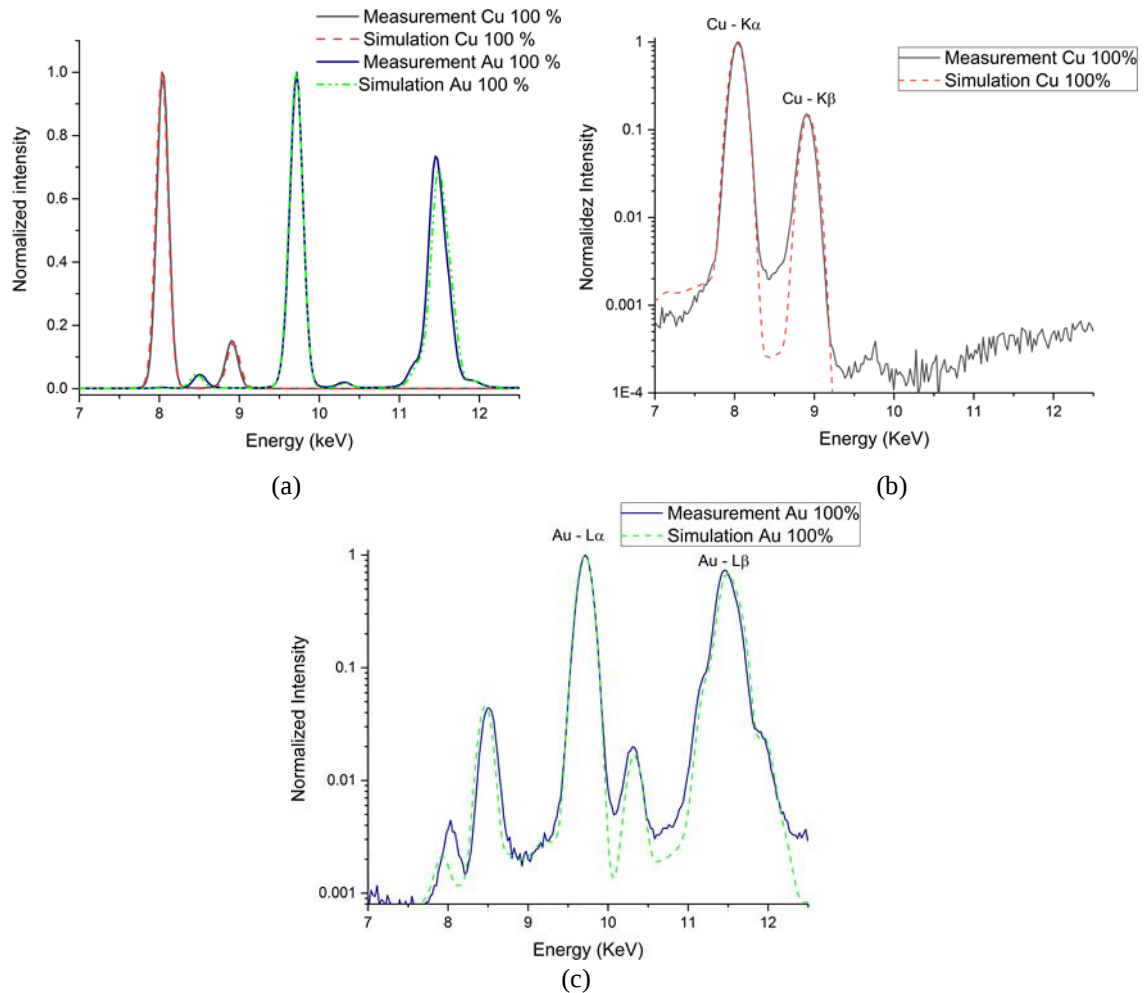
A interpretação dos resultados da PCA geralmente é realizado através da análise de score e loadings. O gráfico de loadings apresenta a relação entre amostras. O gráfico de scores mostra as variáveis que são responsáveis pela discriminação das amostras. Um biplot é uma representação de ambas as parcelas num único gráfico (GERALDI, 2010). Neste estudo foi avaliada uma matriz de dados de 49 x 3, composta por 49 pontos de medição (amostras) e pela concentração Au, Ag e Cu (variáveis). Nesse estudo, foi utilizado previamente o auto escalonamento como pré processamento.

7.6 RESULTADOS

Os espectros simulados e experimentais, normalizados, referente aos padrões puros de Cu e Au são apresentados em escalas lineares e logarítmicas na figura 29. Os picos dos espectros simulados sobrepõem os picos dos espectros experimentais com boa sobreposição em largura

e altura.

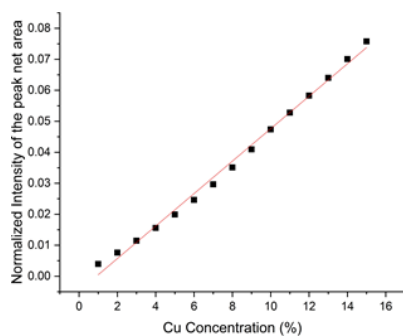
Figura 29 - (a) Espectros normalizados (experimental e simulados) dos padrões puros de Au e Cu. (b,c) Espectros em escala log para visualização de fundo.



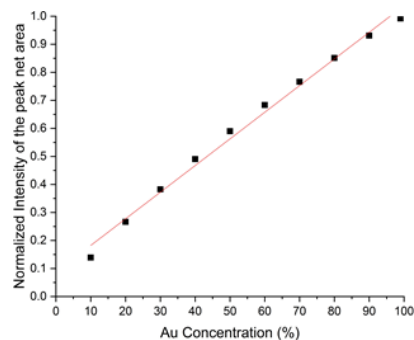
Fonte: Do autor.

As curvas de calibração de Cu e Au são mostradas na Figura 30. A tabela 30 apresenta as equações de regressão linear com a sua respectiva ANOVA, e indicam que as regressões são significativas, uma vez que os valores de F calculado são muito superior ao F tabelado (5,23 e 4,67 para Cu e Au).

Figura 30 - Regressão linear dos espectros simulados para (a) Cu e (b) Au, em liga ternária de Au, Cu e Ag.



(a)



(b)

Fonte: Do autor.

Tabela 30 - Curvas analíticas obtidas para os elementos Cu e Au com suas respectivas ANOVA.

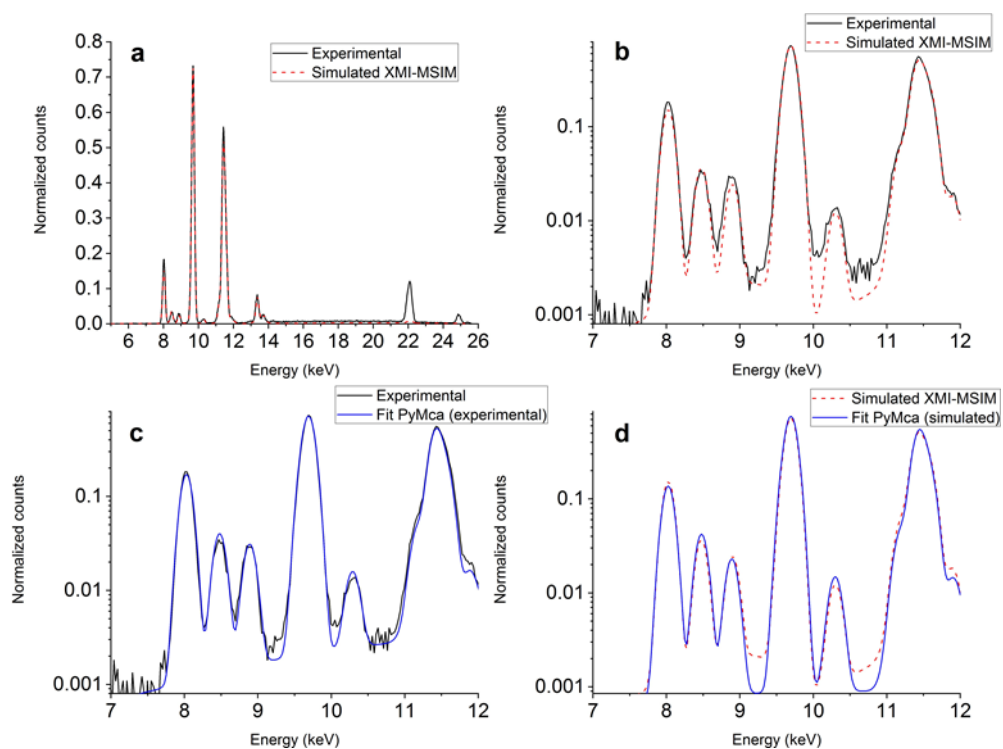
Cu					
Regressão linear $y = 0,005240(\pm 0,0001)x - 0,00476(\pm 0,0009)$ Fonte					
	Soma Quadrática	G.L	Média Quadrática	R^2	Valor F
Regression	0,00768	1	0,00768	0,9943	2432
Residual	0,00041	13	0,000003		
Total	0,00772	14			

Au					
Regressão Linear $y = 0,00951(\pm 0,00294)x + 0,08713(\pm 0,018)$ Fonte					
	Soma Quadrática	G.L	Média Quadrática	R^2	Valor F
Regression	0,73229	1	0,73778	0,9914	1041
Residual	0,00567	8	0,0007		
Total	0,74345	9			

Fonte: Do autor.

A figura 31 apresenta quatro gráficos que mostram a sobreposição dos espectros experimentais e simulados para o padrão secundário de referência 1. Os valores simulados foram obtidos pelas curvas analíticas das calibrações. Os resultados das concentrações para os quatro padrões utilizados para validação das curvas de calibração são apresentados na tabela 31.

Figura 31 - Sobreposição dos espectros referente ao padrão 1: (a) Experimental e simulado em escala linear, (b) experimental e simulado em escala log, (c) ajuste com PyMCA do espectro experimental e (d) ajuste do espectro simulado.



Fonte: Do autor.

Tabela 31 - Resultado da acurácia dos modelos utilizando padrões de referência secundários (quatro jóias) aplicando o procedimento de quantificação com curvas de calibração simuladas. Todos os valores estão em %, com propagação de erro para cada valor.

ID	Valor	1	2	3	4
Au	Referência	74,1±0,4	75,7±0,6	73,0±1,3	75,3±0,6
	Medido	68±2	69±4	72±5	71±2
	Recuperação	91±2	91±4	99±5	94±2
Cu	Referência	10,80±0,01	11,9±1,2	16,10±0,05	13,8±0,04
	Medido	11,1±0,2	11,7±0,2	18,8±0,4	9,9±0,2
	Recuperação	102,3±0,2	97,9±0,2	116,9±0,2	72,2±0,2
Ag	Referência	15,12± 0,08	11,6± 1,0	9,0± 0,1	14,6± 0,2
	Medido	21,13±1,34	19,32±1,78	9,3± 2,3	19,09±1,53
	Recuperação	140±2	167±4	103±5	131±2

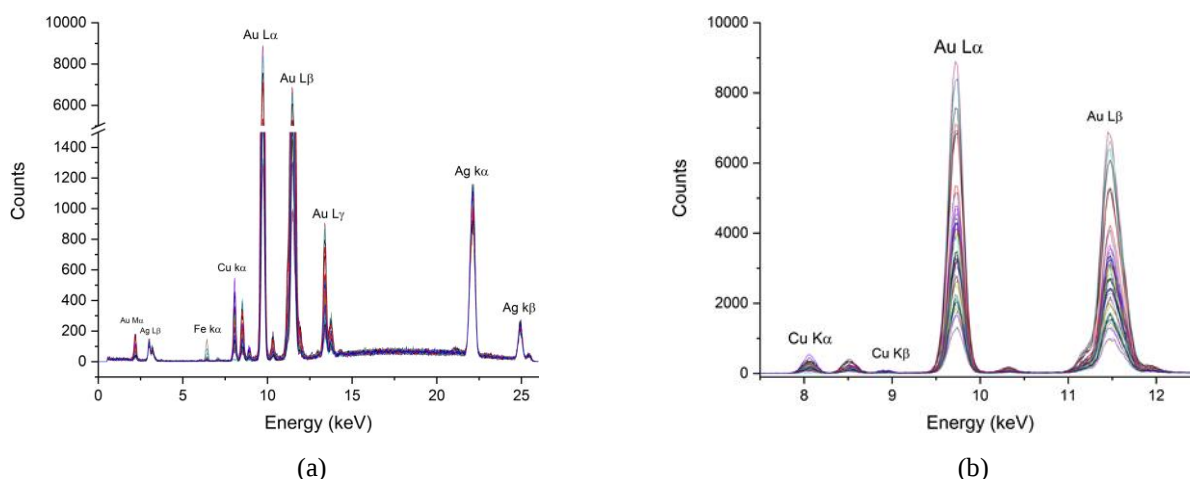
Fonte: Do autor.

A recuperação de ouro foi superior à 90% nos quatro padrões e a recuperação do elemento Cu atingiu 102% nas duas primeiras amostras e variou entre $\pm 28\%$ de desvio relativo nas Amostras 3 e 4. A recuperação da Ag, uma vez que foi uma determinação indireta obtida da diferença de 100% e da soma de Au e Cu. O desvio relativo era esperado ser mais elevado neste caso, e variou de +3% a +67%. No entanto, a quantificação de objetos arqueológicos é geralmente bastante complexo. Em vários casos, uma estimativa é suficiente para discutir ou clarificar o contexto arqueológico (TROJEK, 2010).

7.7 QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ARQUEOLÓGICAS

Os espectros experimentais das amostras arqueológicas são apresentados na figura 32. Os elementos Cu ($K\alpha$ e $K\beta$), Au ($L\alpha$ e $L\beta$) e Ag ($K\alpha$ e $K\beta$) são notados com picos mais intensos. Os espectros também mostram as linhas de Au $L\alpha_2$, $L\gamma$ e $M\alpha$ (9,62, 13,38 e 2,12 keV, respectivamente), bem como as linhas Linhas Ag $L\alpha$ e $L\beta$ (2,57 e 2,84 keV). Foi possível notar a presença do pico de Fe ($K\alpha$ 6,4 keV) referente a amostra ID. 27233. Esse picoprovavelmente é resultado de uma contaminação durante a processo de fabricação ou de uma fonte mineral utilizada.

Figura 32 - Espectros das 16 amostras arqueológicas do MUSEF. (a) Espectro completo de 0 à 26 KeV. (b) Espectro ampliado dos picos de Cu e Au no intervalo de 7,5 a 12,5 KeV.



Fonte: Do autor.

A tabela 32 apresenta as concentrações das ligas ternárias de todas as amostras arqueológicas examinadas. É possível notar que a concentração de Cu é inferior a 5% e Au varia de 13 a 100%, indicando uma grande variabilidade na sua composição. A figura 33 apresenta um gráfico 2D confrontando os resultados obtidos nesse trabalho (pontos pretos) com os resultados reportados por Guerra *et al*, 2019 (pontos vermelhos). Os resultados apontam uma boa conformidade entre os resultados dos dois estudos.

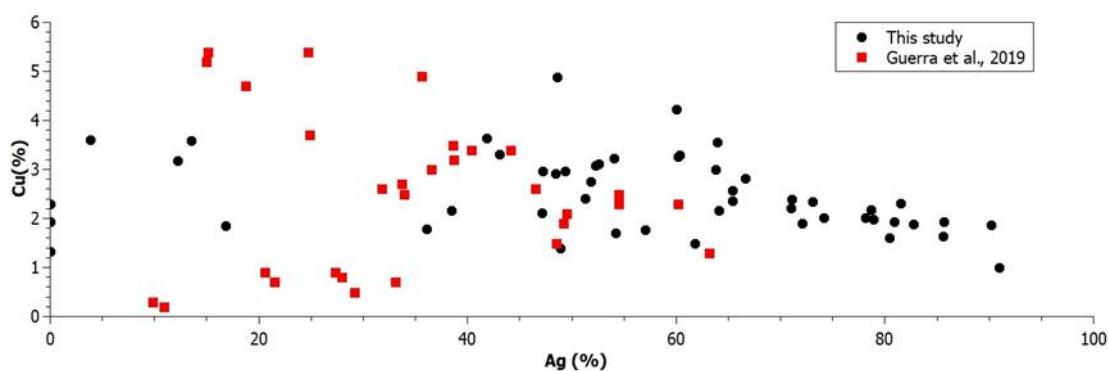
Tabela 32 - Concentração para as ligas ternárias das dezesseis amostras arqueológicas do MU-SEF. Todos os valores estão em % com propagação de erro. As letras indicam diferentes pontos de medição no mesmo objeto.

Amostra	Au %	Cu %	Ag %
10291a	81 ± 2	1,85 ± 0,19	17 ± 2
10291b	62 ± 2	1,79 ± 0,19	36 ± 2
10291c	50 ± 2	1,40 ± 0,19	49 ± 2
17906a	54 ± 3	3,31 ± 0,19	43 ± 2
17906b	43 ± 2	3,23 ± 0,19	54 ± 2
17906c	48 ± 2	2,96 ± 0,19	49 ± 2
17906d	55 ± 2	3,64 ± 0,19	42 ± 2
27223a	26 ± 2	1,90 ± 0,19	72 ± 2
27223b	32 ± 2	2,36 ± 0,19	65 ± 2
27224a	15 ± 2	1,89 ± 0,19	83 ± 2
27224b	20 ± 2	2,01 ± 0,19	78 ± 2
27224c	45 ± 2	3,09 ± 0,19	52 ± 2
27224d	32 ± 2	2,58 ± 0,19	65 ± 2
27224e	44 ± 2	3,12 ± 0,19	53 ± 2
27226a	8 ± 2	1,00 ± 0,19	91 ± 2
27226b	111 ± 2	1,32 ± 0,19	0
27231a	49 ± 2	2,92 ± 0,19	48 ± 2
27231b	24 ± 2	2,02 ± 0,19	74 ± 2
27231c	50 ± 2	2,96 ± 0,19	47 ± 2

27233a	37 ± 2	1,49 ± 0,19	62 ± 2
27233b	103 ± 2	2,29 ± 0,19	0
27233c	101 ± 2	1,93 ± 0,19	0
27234a	83 ± 2	3,59 ± 0,19	14 ± 2
27234b	93 ± 2	3,61 ± 0,19	4 ± 2
27234c	85 ± 2	3,18 ± 0,19	12 ± 2
27239a	46 ± 2	2,41 ± 0,19	51 ± 2
27239b	13 ± 2	1,64 ± 0,19	86 ± 2
27239c	18 ± 2	1,60 ± 0,19	81 ± 2
27244a	36 ± 2	4,23 ± 0,20	60 ± 2
27244b	47 ± 2	4,88 ± 0,20	49 ± 2
27244c	33 ± 2	3,56 ± 0,19	64 ± 2
27264a	36 ± 2	3,29 ± 0,19	60 ± 2
27264b	25 ± 2	2,34 ± 0,19	73 ± 2
27264c	16 ± 2	2,31 ± 0,19	82 ± 2
27264d	31 ± 2	2,85 ± 0,16	67 ± 2
27287a	33 ± 2	3,00 ± 0,19	64 ± 2
27287b	37 ± 2	3,27 ± 0,19	60 ± 2
27287c	8 ± 2	1,87 ± 0,17	90 ± 2
27297a	41 ± 2	1,77 ± 0,19	57 ± 2
27297b	59 ± 2	2,17 ± 0,19	38 ± 2
27297c	44 ± 2	1,70 ± 0,19	54 ± 2
27297d	51 ± 3	2,12 ± 0,19	47 ± 2
27309a	27 ± 2	2,39 ± 0,169	71 ± 2
27309b	19 ± 2	1,98 ± 0,19	79 ± 2
27210a	19 ± 3	2,18 ± 0,19	79 ± 2
27310b	12 ± 2	1,94 ± 0,19	86 ± 2
27310c	17 ± 2	1,94 ± 0,19	81 ± 2
27311a	45 ± 2	2,68 ± 0,19	52 ± 2
27311b	34 ± 2	2,16 ± 0,19	64 ± 2
27311c	27 ± 2	2,21 ± 0,19	71 ± 2

Fonte: Do autor.

Figura 33 - Diagrama dos resultados dos conteúdos de Ag e Au em sinos dourados avaliados por Guerra et al 2019; em comparação com os vários artefatos de ouro avaliados neste estudo.



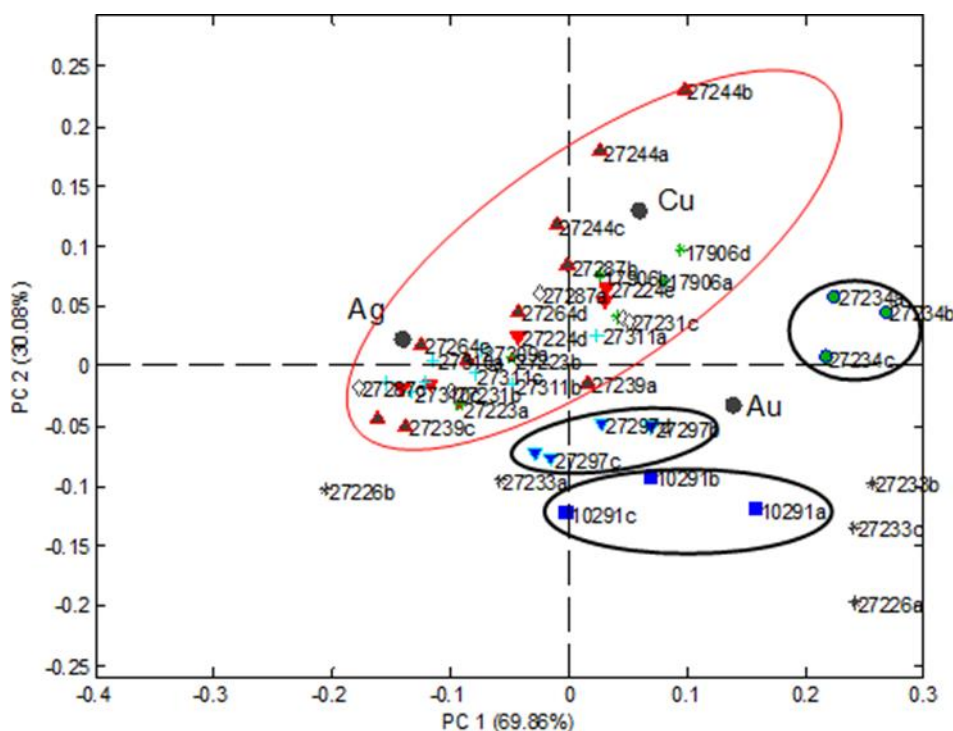
Fonte: Do autor.

7.8 ANÁLISE EXPLORATÓRIA E CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

O gráfico biplot PCA construído com a matriz de 49 x 3 dados é apresentado na figura

34. A variância explicada para PC1 e PC2 foram 69,86 e 30,08%, respectivamente. Juntos, os dois primeiros componentes principais explicam 99,94% da variância acumulada. A direção positiva do PC1 indica as amostras com maior conteúdo de Au, enquanto a direção negativa de PC1 indica os que têm maior conteúdo Ag. As amostras na direção positiva do PC2 têm maior Concentração de Cu. Há um grande aglomerado, em direção ao segundo quadrante com várias amostras, indicando que Ag é a variável que agrupa estas amostras. Em termos do contexto arqueológico, este agrupamento tem objetos de adereços dourados (diademas, cintos e ornamentos) que se caracterizam por um elevado nível de conteúdo Ag. O aumento do Ag em artefatos de acessórios de corpo dourados aumenta a sua refletividade superficial, proporcionando uma percepção visual de grande significado, especialmente quando usado em rituais solares (BERTHELOT,2009; SAUNDERS,1998).

Figura 34 - Diagrama dos resultados dos conteúdos de Ag e Au em sinos dourados avaliados por Guerra et al 2019 em comparação com os vários artefatos de ouro avaliados neste estudo.



Fonte: Do autor.

Além disso, as amostras 27234, 10921 e 27297 no PCA apresentam todos os pontos de medição próximos uns dos outros, indicando uma composição semelhante em todo o objeto. Estes três objetos podem ser considerados feitos de ligas homogêneas. As amostras 27226 e

27233 são os copos que têm as suas bases diferentes dos seus corpos. Isto indica a produção por soldadura, uma vez que os 3 pontos com conteúdo muito alto de Au (corpo do copo) estão no direção positiva do PC1, muito longe dos outros pontos (base das taças) no sentido negativo, com uma liga mais rica em Ag. Mais especificamente, tanto as taças como um objeto de utilização indefinida (amostra 27234, possivelmente uma ponta de bastão ou um colar de contas), caracteriza-se por um elevado conteúdo de Au. Ambos os copos apresentam também uma composição elementar diferente em diferentes regiões dos corpos dos objetos. Sugere algum processo de soldagem, talvez semelhante ao relatado na análise de copos em miniatura de sinos dourados do MUSEF (GUERRA, 2019).

7.9 DISCUSSÃO

A utilização de equipamentos portáteis para a determinação exata da composição das obras de arte em liga metálica *in situ* no museu é um desafio. Existem algumas dificuldades, tais como problemas com a geometria das medições (distância de medição, posicionamento das amostras, ponto de irradiação, profundidade de penetração dos raios X), superfície das obras de arte (superfícies não planas, a presença de diferentes camadas de materiais), calibração do equipamento pXRF (dificuldades para encontrar e/ou comprar vários padrões no intervalo de concentração das amostras) (Robotti, 2018, LIANGQUAN, 2013, GOLOSIO, 2014, DE PALMAS, 2016).

Neste estudo, embora o equipamento portátil projetado em laboratório tenha uma geometria fixa e tenha sido utilizado num suporte de bancada, as amostras têm diferentes formas e tamanhos nos quais o posicionamento das peças é difícil de medir. As amostras não são completamente planas. A maioria delas foram esmagadas e deformadas devido ao seu processo de fabricação, que consistiu principalmente em martelar uma chapa metálica fina e dobrá-la, levantá-la e/ou estampá-la para conseguir diferentes formas. Havia pequenas variações na distância entre a fonte da amostra e o detector de amostras, mas não foi possível realizar a sua avaliação nas medidas **in situ**. Estas variações foram de no máximo 1 mm e a atenuação dos raios X na trajetória da camada de ar não foi considerada. As amostras foram cuidadosamente posicionadas de modo a manter uma distância fixa. Para verificar esta influência, todos os espectros experimentais foram sobrepostos. Assim, a variação da distância não foi considerada como a principal fonte de erro no procedimento quantitativo. Estas variações não foram

consideradas nas simulações.

Comparando os diferentes pontos de medição em amostras individuais, notou-se que as amostras 17906, 27234, 27309 e 27310 são homogêneas com variação padrão inferior a 6% entre os pontos. A amostra 27234 tem o maior conteúdo de Au. Tanto a base como o corpo do copo (amostras 27226 e 27233) apresentam concentrações bastante diferentes de Au e Ag, indicando que foram produzidas por processo de soldagem (GUERRA, 2019). Estas amostras apresentaram pontos de ouro quase puro no corpo do copo e foram obtidos valores de concentração superiores a 100%. A razão para esta superestimação poderia ter sido devido às pequenas variações na geometria de medição, uma vez que as amostras não são planas e principalmente devido às estatísticas de tomada de dados.

8 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como finalidade construir modelos de regressão para calibrar dois equipamentos de EDXRF combinando espectros simulados via MMC com espectros experimentais e quantificar dois conjuntos de amostras de ligas metálicas.

Esse método mostrou que as principais vantagens do uso de espectros simulados, é a menor dependência de padrões certificados quando comparado com o método tradicional de calibração empírica, e também, a disponibilidade de construir modelos de regressão com valores de concentrações no intervalo dos valores reais das amostras a serem avaliadas.

Com isso, as curvas de calibração permitiram quantificar, desde que respeitado os limites máximos e mínimos estipulados pelos modelos, amostras desconhecidas de ligas ternárias contendo Au, Cu e Ag medidas com o equipamento portátil LabMade, assim como, quantificar ligas de aço ferramenta contendo Fe, V, Cr, Mo, W medidos com os equipamentos portátil LabMade e EDX720.

Os resultados das aplicações permitiram avaliar a concentração de amostras com perfil arqueológico e inferir sobre o processo de produção dos artefatos. Outro resultado importante foi a extensibilidade da técnica para diferentes equipamentos de EDXRF.

Por fim, o uso da simulação MMC com o software XMI-MSIM combinado com espectros experimentais, mostrou-se eficaz para realizar análises quantitativas e têm potencial para ser aplicado para outras ligas metálicas assim como para outros equipamentos de EDXRF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M.; WOLFE, A. Intensive pre-Incan metallurgy recorded by lake sediments from the Bolivian Andes. Abbott, Mark ; Wolfe, Alexander. **Science**, V.301(5641), p.1893-5, 2003.
- ALDENDERFER, M.; CRAIG, N.M.; SPEAKMAN, R.J.; FILCOFF, R.P.; Four-thousandyear-old gold artifacts from the Lake Titicaca basin, southern Peru. **PNAS**, v. 105(13), p.5002–5005, 2008. <https://doi.org/10.1073/pnas.0710937105>.
- ALLISON, J. GEANT4 Developments and Applications. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 53, p. 270–278, 2006.
- ANGELOTTI, w. F. D; da FONSECA, A. L; TORRES, G. B; CUSTÓDIO, R. Uma Abordagem Simplificada do Método Monte Carlo Quântico: da Solução de Integrais ao Problema daDistribuição Eletrônica. **Química Nova**, Vol. 31, No. 2, 433-444, 2008.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: A Practical Guide**. 1o Ed. ed.New York: Wiley, 1998.
- BELMONTE, E. P. **Espectrometria Por Fluorescência de Raios X Por Reflexão Total**: Um Estudo Simulado Utilizando o Método Monte Carlo. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- BERTHELOT, J. The extraction of precious metals at the time of the Inka. In: Murray, J. V., Wachtel, N., Revel, J. (Eds.), **Anthropological History of Andean Politics**. Cambridge University Press, pp. 69–88, 2009.
- BERTIN, E. P. **Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis**. Plenum Press, Londres, p. 1079, 1975.

- BOTTANI, C. E.; BRUNETTI, A.; RUIZ, M.R.; VALERA, A.; CANDEIAS, A.; MIRÃO, J. (2017). Use of Monte Carlo Simulation as a Tool for the Nondestructive Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED-XRF) Spectroscopy Analysis of Archaeological Copper-Based Artifacts from the Chalcolithic Site of Perdigões, Southern Portugal. **Applied Spectroscopy**, V. 72(1), P. 17–27. 2017.
- BROUWER, P.; **Theory of XRF - Getting acquainted with the principles**. 3 ed. The Netherlands: PANalytical B.V. 2010.
- BRUNETTI, A., GOLOSIO, B., SCHOONJANS, T., OLIVIA, P. Use of Monte Carlo simulations for cultural heritage X-ray fluorescence analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 108, p. 15–20. 2015.
- BRUNETTI, A.; FABIAN, J.; La TORRE, C. W.; SCHIAVON N.; A combined XRF/Monte Carlo simulation study of multilayered Peruvian metal artifacts from the tomb of the Priestess of Chornancap. **Applied. Physics**. A, v.122, p. 571-577, 2016.
- CESAREO, R. Gold, gildings, and tumbaga from the Moche tomb of the Lady of Cao: An EDXRF test for the internal ratio method. **X-Ray Spectrometry**. V.48, P. 202–207, 2019.
- CESAREO, R.; JORDAN, R. F.; FERNANDEZ, A.; BUSTAMANTE, A.; FABIAN, J.; ZAMBRANCO, del P.; AZEVEDO, R. T; LOPES, G. M.; RICCUCCI, C; CALORE, Di.; GIGANTEF, G. E. Analysis of the spectacular gold and silver from the Moche tomb ‘Señora de Cao’. **X-Ray Spectrometry**. V. 45, p. 138–154, 2016.
- COZER, T. C. **Análise de elementos traço presentes em tecidos mamários canino através da técnica de fluorescência de raios X**. 2016. Dissertação (Dissertação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.
- CRUZ, P.; TEREYGEOL, F. Yanaconas of the Lightning God. Reflections on metal production in the South Andean region (Bolivia, XV-XVI Centuries). **Estudios Atacamenos**, Issue 49, 2014.
- DOS SANTOS, F. R. **Uso de fluorescência de raios x e análise multivariada na determinação de atributos de fertilidade de solos em uma toposequência derivada do basalto**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.
- FERREIRA, D. D.; APPOLONI, C.R.; LONN, A. S. G.; MELQUIADES, F. L. Quantitative Analysis of Titanium Concentration in Cosmetic Sunscreen Products by Portable EDXRF, TEM and Portable Raman Spectrometry. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 38, p. 1008-1013, 2019.
- GAMLP (Gobierno Autónomo Municipal de La Paz). **Museo de Metales Preciosos Precolombinos**. Guardián de Tesoros Prehispánicos. GAMLP, La Paz, 2012.
- GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. **Spectrochim. Acta, Part B**, v. 58, p. 767, 2003.

- GERVASIO, A. P. G.; REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; FILHO, H. B.; Dissolução eletrolítica para a determinação de elementos de liga em aço ferramenta por ICP-AES. **Química Nova**, v. 23, p. 482–486, 2000. doi:10.1590/s0100-40422000000400010
- GIURLANI, W.; BERRETTI, E.; INNOCENTI, M.; LAVACCHI, A. Coating Thickness Determination Using X-ray Fluorescence Spectroscopy: Monte Carlo Simulations as an Alternative to the Use of Standards. **Coatings**, v. 9, p 79. 2019.
- GRIEKEN, R. V. (RENÉ); MARKOWICZ, A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. 2001.
- GUERRA, M. F.; CALLIGARO, T. Gold cultural heritage object: a review of studies of provenance and manufacturing technologies. **Measurement Science and Technology**, IOP Publishing, V. 14, p.1527-1537, 2003.
- GUERRA, M. F. An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of X-ray based techniques. **X-ray Spectrometry**, v.37 (4): p. 317-327, 2008.
- GUERRA, M. F. FERÁNDEZ, M.S.; DELAVERIS, I.; ENCUESTRA, J.O.; VILLANUEVA, J. Small gold bells and miniature keros: An approach to understanding the technologies and alloyemployed in Pre-Columbian Andes. **Journal of Archaeological Science** v.24, p. 967-977, 2019.
- HOWE, E.; HARRISON, A. Evidence of Soldering Technology on Pre-Columbian Gold Pendants from Western and North-Western Colombia. **Archaeometry**. v. 59, Issue 5, 2017. doi: 10.1111/arc.12286.
- KRAMER, G.H.; CROWLEY, P.; BURNS, L.C. Investigation The Impossible: Monte Carlo Simulation. **Radiation Protect Dosimetry**. v. 89, p. 259-262, 2000.
- LA FAVRE, K. J. Macro-scale Political History of the Lake TiticacaRegion, Peru and Bolivia: A Synthesis and Analysis of Archaeological Settlement Patterns. UCLA Electronic Theses and Dissertations, 2016.
- LIANGQAN, G., FEI, L. **X-Ray Spectrom**. 2019, 1–13, 458. <https://doi.org/10.1002/xrs.3135>.
- LIU, S.; LI, Q.H.; FU, Q.; GAN, F.X.; XIONG, Z. M. Application of a portable XRF spectrometer for classification of potash glass beads unearthed from tombs of Han Dynasty in Guangxi,China. **X-ray Spectrometry**. V. 42, P. 470–479, 2013.
- LINDGREN, E. S. **Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis**. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006.
- LOPES, F.; MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C.R.; CESAREO, R.; RIZ ZUTTO M.; SILVA, T. F. Thickness determination of gold layer on pre-Columbian objects and a gilding frame, combining pXRF and PLS regression. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 344-351, 2016.
- MELQUIADES, F. L.; PARREIRA, P.S.; APPOLONI, C.R.; SILVA, W.D.; LOPES, F. .

- Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, p. 327-333, 2010.
- MELQUIADES, F. L.; VILLANUEVA, J.; LOPES, F.; TICONA, J. L.; JUSSIANI, E.I; APPOLONI, C.R. Non-destructive analysis of a pre-hispanic basketry collection from La Paz, Bolivia. **SEMINA. Ciências Exatas e Tecnologias (Impresso)**, v. 41, p. 195-204, 2020. MAIA, A. G. Econometria: conceitos e aplicações. Cap. 6. 2017.
- MORONA, F.; SANTOS, F.R; BRINATTI, A. M.; MELQUIADES, F. L.; Quick Analysis of Organic Matter in Soil By Energy Dispersive X-Ray Fluorescence and Multivariate Analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, p. 13-20, 2017.
- MURILLO, M. S. F. **Alianzas de Metal**. La colección de minería y metlaes del Museo Nacional de Etnografía y Folklore según la cadena de producción. MUSEF, La Paz, 2016.
- NAGATA, N.; BUENO. M. I. M. S. Métodos Matemáticos Para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa Por Fluorescência de Raios X. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 4, p. 531-539, 2001.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (Ed-Xrf) e por Reflexão Total (Txrf)**. Depto. 162 de Física e Meteorologia, CENA, Piracicaba, 1999.
- NOVAIS, A. R.; MELQUIADES, F. L.; APPOLONI C.R.; MARQUES E. N. Characterization of Brazilian banknotes using portable X-ray fluorescence and Raman spectroscopy. **Forensic Science Internethional**, v. 302, 1-7, 2019.
- OLIVIERI, A.C. Practical guidelines for reporting results in single and multi component analytical calibration. **Anal. Chim. Acta**. V. 868, P. 10-22, 2015.
- OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. 2a Ed. Weinheim: Wiley, 2007.
- PARREIRA, P. S. **Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil**. 2006. Londrina: LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada.
- PIANOSCHI, T. A. **Avaliação do Código de Simulação Monte Carlo Penelope para Aplicações em Geometrias Delgadas e Feixes de Radiodiagnóstico**. 2008. Dissertação (Dissertação em Ciências). Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP. Ribeirão Preto.
- POLESE, C., DABAGOV, S.B.; ESPOSITO, A.; HAMPAL, D., GORGHINIAN, A; LIEDL, A., FERRETTI, M. Experimental study for the feasibility of using hard x- rays for micro-XRF analysis of multilayered metals. **AIP Advances**, V. 4(7), P. 077128. 2014.
- POSNANSKY, A. **Tihuanacu, la cuna del hombre americano**. Vol. III-IV, Ministerio de

Educación, La Paz, 1957.

RADTKE, M.; REINHOLZ, U.; GEBHARD, R. Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Fluorescence (SRXRF) Analyses Of The Bernstorff Gold. **Archaeometry**, v. 59, Issue 5, 2016.

RADTKE, M.; VINCZE, L.; GORNER, W. Quantification of energy dispersive SRXRF for the certification of reference materials at BAMline. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 25, p. 631–634, 2010.

RAKOTONDRAJOA, A., BUZANICH, G., RADTKE, M., REINHOLZ, U., RIESEMEIER, H., VINCZE, L., RABOANARY, R. (2013). Improvement of PLS regression-based XRF spectroscopy quantification using multiple step procedure and Monte Carlo simulation. **X-Ray Spectrometry**, 42(4), 183–188.

RENNER, H.; SCHLAMP, G.; HOLLMANN, D.; LUSCHOW, H.M.; TEWS, P.; ROTHAUT, J.; DERMAN, K.; KNODLER, A.; HECHT, C.; SCHLOTT, M.; DRIESELNANN, R.; PETER, C.; SCHIELE, R. **Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. First published: 15 September 2000.

ROBOTTI, S.; RIZZI, P.; SOFFRITTI, C.; GARAGNANI, G.L.; GRECO, F.; FACCJETTO, M.; BORLA, L.; OPERTI, A. Reliability of portable X-ray Fluorescence for the chemical characterisation of ancient corroded copper tin alloys. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Vol.146, p .41-49 August, 2018.

RODRIGUES, A.R.N.; MELQUADES, F.L.; APPOLONI, C.R.; MARQUES, E.N. Characterization of Brazilian banknotes using portable X-ray fluorescence and Raman spectroscopy. **Forensic Science International**, v. 302, p. 109872, 2019.

SAGÁNAGA, J. **Metalisterpia suntuaria en el altiplano andino. Su descripción y una aproximación a us análisis en interpretación. Licenciatura Dissertation, Carrera de Arqueología, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 1995.**

SAUDERS, J.N. Stealers of light, traders in brilliance: Amerindian metaphysics in the mirror of conquest. **Anthropology and Aesthetics**, v.33, p. 225–252, 1998.

SCHOONJANS, T.; VINCZE, L.; SOLÉ, V.A.; DEL RIO, M. S.; BRONDEEL, P.; SILVERSMIT, G.; APPEL, K.; FERRERO, C. A General Monte Carlo Simulation of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers — Part 5. Polarized Radiation, Stratified Samples, Cascade Effects, M-lines, Spectrochim. **Acta Part B**, v.70, p. 10–23, 2012.

SCHOONJANS, T; SOLÉ, V.A.; VINCZE, L.; DEL RIO, S. M.; APPEL, K.; FERRERO, C. A general Monte Carlo Simulation of Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations. **Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.** v. 82, p. 36–41, 2013.

- SCOT, V.; FERNANDEZ, J.E.; VINCZE, L.; JANSSENS, K. 3D Extension of the Monte Carlo Code MCSHAPE for Photon–Matter Interactions in Heterogeneous Media. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** . v. 263, p. 204–208, 2007.
- SCRIVANO, S.; TUBÍO, B.G.; FELIU I. O.; AGER F.J.; PAUL A.; RESPALDIZA, M.A. Compositional and microstructural study of joining methods in archaeological gold objects. **X-Ray Spectrometry**. v. 46, p. 123–130, 2017.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, p. 1278–1287, 2009.
- VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. New York: Marcel Dekker, 2002.
- VERGHESE, K.; MICHAEL, M.; HE, T.; GARDNER, R. P. A New Analysis Principle for EDXRF: The Monte Carlo - Library Least-Squares Analysis Principle. **Advances in X-Ray Analysis**, v, 31, p. 461–469. 1987
- VIDEL, E., GARCÍA, J.; GUMIEL, C.; ACEVEDO, V. L.; HERMANDO, M. The Contribution of Transmission Electron Microscopy (TEM) to Understanding Pre-Columbian Goldwork Technology. **Archaeometry**, v. 60, Issue 2, 26 April 2017. doi: 10.1111/arcm.12309.
- VINCZE, L.; JANSSENS, K.; ADAMS, F. A general Monte-Carlo simulation of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers. 1. Unpolarized radiation, Homogeneous samples. **Spectrochim. Acta Part B**. v. 48. p 553–573. 1993.
- VINCZE, L.; JANSSENS, K.; ADAMS, F.; JONES, W; A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers: III. Polarized polychromatic radiation, homogeneous samples. **Spectrochim. Acta Part B**. v, 50. 1995.
- VINCZE, L.; JANSSENS, K.; ADAMS, F.; RIVERS, M; JONES, W. A general Monte Carlo simulation of ED-XRF spectrometers. II: polarized monochromatic radiation, homogeneous samples. **Spectrochim. Acta Part B**. v. 50. p. 127–147, 1995.
- VINCZE, L.; JANSSENS, K.; B. Vekemans, ADAMS, F. Monte Carlo simulation of X-ray fluorescence spectra: Part 4. Photon scattering at high X-ray energies, **Spectrochim. Acta Part B**. v. 54, p. 1711–1722, 1999.