



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

TIAGO DUTRA GALVÃO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR E
IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE OBSIDIANAS
UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM
EQUIPAMENTO PORTÁTIL (PXRF)**

TIAGO DUTRA GALVÃO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR E
IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE OBSIDIANAS
UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM
EQUIPAMENTO PORTÁTIL (PXRF)**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação, em Física, do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Londrina
2010

Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

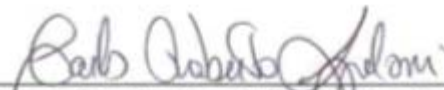
G182c	Galvão, Tiago Dutra. Característica química elementar e identificação de fontes de obsidianas utilizando fluorescência de raio X com equipamento portátil (PXRF) / 191 f. :il. Orientador: Carlos Roberto Appoloni. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós - Graduação em Física, 2010. Inclui bibliografia 1. Física nuclear aplicada – Teses. 2. Fluorescência de raio X portátil – Teses. 3. Radioatividade – Teses. 4. Técnica e aplicações nucleares – Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Física. III. Título. CDU 539.146
-------	---

TIAGO DUTRA GALVÃO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR E IDENTIFICAÇÃO DE
FONTES DE OBSIDIANAS UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X COM EQUIPAMENTO PORTÁTIL (PXRF)**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação, em Física, do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Roberto Apolloni
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Nemitala Added
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 26 de março de 2010

À Deus; aos meus pais Antonio e Sueli;
à Cibely pelo companheirismo, apoio
e compreensão incondicional; e a
tudo e todos que de alguma forma
contribuíram para este trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que interferiram direta e indiretamente na minha vida no decorrer da minha ínfima existência e mais especificamente durante esses últimos anos, período este, que estive como aprendiz de aluno, professor e pesquisador, ou seja, um aprendiz de cientista. Para as pessoas que interferiram de maneira construtiva neste período da minha vida, agradeço carinhosamente, pessoas assim ficarão ligadas a mim eternamente. Já para as pessoas que interferiram de maneira destrutiva, eu tenho muito mais a agradecer, pois elas me fizeram crescer me fortalecendo como um futuro profissional e como ser humano. Pessoas assim não serão lembradas por mim no decorrer dos anos, mas deixaram comigo lições importantes que jamais cairão no esquecimento. Sendo assim, fica aqui o meu agradecimento às pessoas que eu guardarei na memória:

Primeiramente a Deus, por me presentear com suas graças diariamente.

Aos meus pais, Antonio Galvão e Sueli F. D. Galvão, pela dedicação, credibilidade e amor incondicional. Por me darem em todos os momentos apoio, incentivo, força e conselhos que foram decisivos para a conquista dos meus objetivos e também pela compreensão da minha ausência nessa trajetória.

Aos meus familiares como um todo, sem exceção, pela compreensão e carinho.

À minha eterna companheira, Cibely F. Pacífico, pela lealdade, amor e dedicação ao longo desses duros anos.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni por depositar sua confiança no meu potencial me auxiliando, elucidando questões e me orientando durante este trabalho. Serei eternamente grato por seus ensinamentos, dedicação, confiança, amizade, paciência e conselhos que contribuiram para o meu crescimento

profissional e pessoal, e culminaram na conclusão de todas as etapas do presente trabalho.

Ao MSc. Fabio Lopes pela amizade, paciência e conselhos, e pela excelente colaboração neste trabalho, sempre apto e disposto a me auxiliar nas questões técnicas e na análise multivariada.

Aos Professores, Dr. Nemitala Added e Dr. Paulo Sergio Parreira, por aceitarem participar sem hesitar da composição da banca examinadora deste trabalho.

Aos meus amigos, Antônio Carlos Patrocínio Júnior, Flavio Franchello, Isaías Venâncio da Luz Filho, Leonardo Carmezim Marques, Renato Akio Ikeoka, Rodrigo Moreno Luna, Rodrigo Nagata e a todos os meus colegas de pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Otávio Portezan Filho pela minha primeira orientação no laboratório (LFNA), contribuindo para o meu conhecimento na área.

A todos os membros do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, e do Laboratório de Física Nuclear Aplicada pela ótima convivência ao longo dos últimos anos.

À Izabel do Nascimento, que sempre esteve disposta a me orientar e auxiliar nas mais variadas questões burocráticas durante os quatro anos de graduação e os dois anos de pós-graduação.

Aos professores, Dra. Rosa Scorzelli e Dr. Gerard Poupeau por fornecerem as amostras de obsidianas estudadas neste trabalho, sem as quais não seria possível a realização do mesmo.

À CAPES pela bolsa concedida na vigência do Mestrado.

“Não devemos acreditar nos muitos que dizem que só as pessoas livres devem ser educadas, deveríamos antes acreditar nos filósofos que dizem que apenas as pessoas educadas são livres.”

Epiceto, filósofo romano e ex-escravo, Discursos

GALVÃO, Tiago Dutra. **Caracterização química elementar e identificação de fontes de obsidianas utilizando fluorescência de raios X com equipamento portátil (PXRF)**. 2010. 191f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

RESUMO

O estudo de artefatos arqueológicos e do patrimônio cultural por meio de técnicas analíticas com equipamentos portáteis vem se tornando cada vez mais rotineiro nos dias atuais. Diversos tipos de equipamentos portáteis de EDXRF têm sido usados nas mais diferentes situações envolvendo análises *in situ* abrangendo uma extensa gama de geometrias, detectores, corrente e tensão aplicadas nos tubos de Raios X. Sendo assim, é de suma importância que a geometria dos sistemas portáteis utilizados neste estudo seja adequada para uma precisa obtenção e posterior análise dos dados. O presente trabalho tem como principal objetivo realizar a caracterização química elementar de 23 amostras de obsidianas sendo, 20 amostras do Equador, 2 amostras da Europa e 1 amostra do México, e posterior identificação das possíveis fontes atribuídas as amostras analisadas. Para isso, a sensibilidade analítica dos equipamentos portáteis foi otimizada por meio de um planejamento fatorial 2^4 para a determinação química elementar de objetos arqueológicos em laboratório e *in situ*, em especial obsidianas. Na otimização dos sistemas Portáteis de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) as variáveis estudadas foram: 1 - Distância detector-amostra; 2 - Distância Tubo de Raios X-amostra; 3 - Corrente aplicada no Tubo de Raios X e 4 - Tensão aplicada no Tubo de Raios X. O sistema utilizado para as análises de elementos com número atômico superior a 26 (Fe) foi: PXRF-LFNA-02, o qual é composto por um tubo de raios-X (com alvo e filtro de Ag) com potência de 4W, e um detector Si-PIN modelo XR-100CR da Amptek Inc. com resolução de 221eV para a linha de 5.9keV (com janela de Be de espessura de 25 μ m e colimador de Ag). Para as análises de elementos abaixo do número atômico 26 o sistema usado foi o PXRF-LFNA-03, composto por um tubo de raios-X com alvo de W com potência de 4W e um detector de Si-PIN modelo XR-100CR da Ampetc Inc. com resolução de 149eV para a linha de 5.9keV (com janela de Be de espessura de 12,7 μ m e colimador de Ag). Foi possível verificar a presença dos principais elementos nas diferentes amostras de obsidianas analisadas, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb. Todos esses elementos foram quantificados neste trabalho por meio de curvas de calibração, as quais foram avaliadas sistematicamente. De um modo geral, as curvas de calibração se mostraram significativas, considerando a Análise de Variância (ANOVA), para os intervalos de valores de concentrações estabelecidos pelas amostras de referencia. Os resultados obtidos para as concentrações dos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb estão acima de seus limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), possuindo assim significância estatística. Os resultados das concentrações de alguns elementos para determinadas amostras foram comparadas com resultados obtidos através de outras técnicas. A comparação mostrou que os valores de concentração obtidos por meio dos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X empregados neste trabalho são significativos e podem ser comparados sem maiores problemas com os valores obtidos por técnicas mais robustas como por exemplo, INAA, ICP-MS e PIXE. A otimização dos equipamentos PXRF-LFNA-02 e

PXRF-LFNA-03 foi essencial para a qualidade dos resultados de concentração obtidos, pois foi possível comparar os dados obtidos com o sistema PXRF-LFNA-02 otimizado e não otimizado e constatar uma diferença significativa nos valores. Através da análise de agrupamento utilizando-se os valores de concentrações obtidos, foi possível constatar que são formados três principais grupos de amostras, um formado pelas amostras CTX1, CTX2, CTX3 e CTX4 (da região de Cotopaxi), outro formado pelas amostras QSC1 e QSC2 (Quiscatola) e um grupo grande formado por todas as outras amostras. A amostra do México possui um fator discriminante favorável, que é a ausência do elemento Sr, o que acaba por ser o elemento chave dessa amostra em estudos de proveniência e identificação de fontes de obsidianas.

Palavras-chave: Fluorescência de raios X portátil. Otimização. Caracterização química. Estudos de proveniência.

GALVÃO, Tiago Dutra. **Elementary chemical characterization and identification of sources of obsidian using X-ray fluorescence portable device (PXRF)**. 2010. 191f. Dissertation (Master's in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2010

ABSTRACT

The study of archaeological and cultural heritage artifacts by means of analytical techniques with portable equipment has become increasingly routinely today. Various types of portable EDXRF equipment have been used in many different situations involving *in situ* analysis covering a wide range of geometries, detectors, current and voltage applied in the X-ray tubes. Therefore, it's extremely important that the geometry of the portable systems used in these studies be suitable for accurate acquisition and subsequent analysis of data. This study's main objective was to characterize the elemental chemistry of 23 samples of obsidian, 20 samples from Ecuador, 2 samples from Europe and 1 sample from Mexico and further identification of possible sources attributed to the samples. For this, the analytical sensitivity of mobile devices has been optimized using a factorial design 2^4 to determine elemental chemistry of archaeological objects in the laboratory and *in situ*, especially obsidian. For the optimization of the Portable Fluorescent X-ray Energy Dispersion (EDXRF) Systems, the variables studied were: 1 - Distance between sample and detector, 2 - Distance between sample and X-ray tube, 3 - Current applied at X-ray tube and 4 - Voltage applied at X-ray tube. The PXRF-LFNA-02 system, used for analysis of elements with atomic number greater than 26, is composed of a 4W X-ray tube (with Ag filter and target) and a Si-PIN detector model XR-100CR Ampetc Inc., which has a resolution of 221eV for the 5.9keV line (25 μ m-thickness Be window and Ag collimator). For the analysis of elements with atomic number lower than 26. The system used was PXRF-LFNA-03, composed of a 4W X-ray tube with W target and a Si-PIN detector, model XR - 100CR of Ampetc Inc., which has a resolution of 149eV for the 5.9keV line (12.7 μ m-thickness Be window and Ag collimator). It was possible to verify the presence of the main elements in the different samples analyzed obsidian, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr and Nb. All these elements were quantified in this work by the calibration curves, which were systematically evaluated. In general, the calibration curves were statistically significant, given the analysis of variance (ANOVA) for the ranges of concentrations set by the reference samples. The results for concentrations of K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr and Nb are above their limits of detection (LOD) and quantification (LQ), thus having statistical significance. The results of the concentrations of certain elements for certain samples were compared with results obtained by other techniques. The comparison showed that the concentration values obtained by means of portable equipment for X-ray Fluorescence in this work are significant and can be compared without any problems with the values obtained with more robust techniques such as INAA, ICP-MS and PIXE. The optimization of device PXRF-LFNA-02 and PXRF-LFNA-03 was essential for the quality of concentration results obtained, it was possible to compare data obtained with the system PXRF-LFNA-02 optimized and not optimized and observed a significant difference values. Through cluster analysis using the concentration obtained values, it was established that are formed three main groups of samples, one formed by samples CTX1, CTX2, CTX3 and CTX4 (the region of Cotopaxi),

another formed by the samples QSC1 and QSC2 (Quiscatola) and a large group formed by all the other samples. The sample of Mexico has a positive discriminant factor, which is the absence of the element Sr, which turns out to be the key element of the sample in studies of provenance and identifying sources of obsidian.

Keywords: Portable X-ray fluorescence. Optimization. Chemical characterization. Provenance studies.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características da radiação	39
Tabela 2 – Radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por ED-XRF (NASCIMENTO FILHO, 1999)	58
Tabela 3 – ANOVA para o ajuste através dos mínimos quadrados dos modelos lineares utilizados no ajuste dos dados experimentais.	82
Tabela 4 – Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^4	86
Tabela 5 – Amostras e fontes geológicas das obsidianas equatorianas analisadas por PXRF (DUTTINE et al., 2007).	96
Tabela 6 – Concentração dos elementos K, Ca, Ti, Mn e Fe das amostras de obsidianas de referência analisadas por PXRF.....	102
Tabela 7 – Concentração dos elementos Rb, Sr, Y, Zr e Nb das amostras de obsidianas de referência analisadas por PXRF	102
Tabela 8 – Fatores significativos e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial com o equipamento PXRF-LFNA-03	106
Tabela 9 – Fatores significativos e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial com o equipamento PXRF-LFNA-02	106
Tabela 10 – Planejamento Fatorial Completo 2^4 realizado para os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02	107
Tabela 11 – Resposta para o Planejamento Fatorial Completo 2^4 para o equipamento PXRF-LFNA-03	108
Tabela 12 – Resposta para o Planejamento Fatorial Completo 2^4 realizado com o equipamento PXRF-LFNA-02	109
Tabela 13 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Si.....	110
Tabela 14 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Si	112
Tabela 15 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do K.	113
Tabela 16 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Ca	114

Tabela 17 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Ti.....	115
Tabela 18 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Mn.....	116
Tabela 19 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Fe.....	117
Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Fe.....	118
Tabela 21 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Rb	119
Tabela 22 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Sr	120
Tabela 23 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Zr	121
Tabela 24 – Ensaios que apresentaram melhores respostas de razão pico-background para Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr e Zr no planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02.....	122
Tabela 25 – Ensaios que apresentaram melhores respostas de razão pico-background para Si, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr e Zr no planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03	123
Tabela 26 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.....	124
Tabela 27 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.....	124
Tabela 28 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-	

	LFNA-02 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.....	127
Tabela 29	– Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.....	130
Tabela 30	– Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.....	131
Tabela 31	– ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento potássio (K)	142
Tabela 32	– Limites de Detecção (LD) dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas	143
Tabela 33	– Limites de Detecção (LD) dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas	144
Tabela 34	– Limites de Quantificação (LQ) dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas	145
Tabela 35	– Limites de Quantificação (LQ) dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas	146
Tabela 36	– Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.....	147
Tabela 37	– Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.....	148
Tabela 38	– Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos K, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr e Zr, determinados por diferentes técnicas para as amostras de obsidianas de Mullumica (os dados de ICP e de XRF de bancada foram fornecidos por SCORZELLI)	149

Tabela 39 – Valores de concentrações dos elementos químicos Fe, Rb e Zr determinados por INAA e por PXRF para as amostras de obsidianas de Mullumica.....	150
Tabela 40 – Valores de concentrações dos elementos químicos Rb, Sr e Zr determinados por PIXE e por PXRF para as amostras de obsidianas de Mullumica, Quiscatola e Rio Guambi	151
Tabela 41 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o K	169
Tabela 42 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Ca	170
Tabela 43 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Ti.....	171
Tabela 44 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Mn.....	172
Tabela 45 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Fe	173
Tabela 46 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Fe	174
Tabela 47 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Rb.....	175
Tabela 48 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Sr.....	176
Tabela 49 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Zr.	177

Tabela 50 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento cálcio (Ca)	179
Tabela 51 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento titânio (Ti)	180
Tabela 52 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento manganês (Mn)	181
Tabela 53 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento ferro (Fe)	183
Tabela 54 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento rubídio (Rb).....	184
Tabela 55 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento estrôncio (Sr).....	186
Tabela 56 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento ítrio (Y)	187
Tabela 57 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento zircônio (Zr)	189
Tabela 58 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento nióbio (Nb)....	191

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de uma onda eletromagnética viajando no espaço.....	35
Figura 2 – Espectro detalhado da radiação eletromagnética (RODRIGUES, 2007)	37
Figura 3 – Diagrama exemplificando a desexcitação gama	38
Figura 4 – Representação esquemática da emissão de raios X característicos K_{α} e K_{β}	41
Figura 5 – Tubo de Coolidge usado para produção de raios X (foto retirada do site http://knol.google.com/k/história-da-radiologia).....	42
Figura 6 – Representação esquemática do tubo de Coolidge	42
Figura 7 – Esquema simplificado o efeito fotoelétrico (MOREIRA, 2006).....	47
Figura 8 – Esquema simplificado do espalhamento Rayleigh (MOREIRA, 2006)	48
Figura 9 – Modelo clássico para a incidência de fótons em um núcleo atômico.....	50
Figura 10 – Modelo clássico para o espalhamento de fótons pelo núcleo atômico	51
Figura 11 – Esquema simplificado do espalhamento Thomson (MOREIRA, 2006).....	51
Figura 12 – Ilustração esquemática do espalhamento Compton	52
Figura 13 – Formação de pares elétron-pósitron (MOREIRA, 2006)	55
Figura 14 – Níveis de energia para um elétron relativístico segundo a teoria de Dirac e o diagrama de Feynman (RODRIGUES, 2004).....	56
Figura 15 – Etapas básicas da análise por ED-XRF (PARREIRA, 2007)	57
Figura 16 – Emissão de raios X característicos para as correspondentes transições eletrônicas	60
Figura 17 – Diagrama parcial dos níveis de energia para as linhas espectrais das séries K e L de um elemento (CESAREO, 2000).....	62
Figura 18 – Diagrama parcial dos níveis de energia para as principais linhas K do Mn (PARREIRA, 2007).....	63

Figura 19 – Corte de absorção dos elétrons nas camadas K, L e M em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	64
Figura 20 – Efeito Auger para um átomo de Mg (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	65
Figura 21 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico em função da energia, para os elementos cálcio, cobre e urânio (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	67
Figura 22 – Rendimento da fluorescência dos níveis K, L e M em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	68
Figura 23 – Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	70
Figura 24 – Eficiência relativa dos detectores semicondutores de Si(Li) e de Ge(Li) (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	71
Figura 25 – Espectro em energia referente à única medida realizada em uma caneta dourada do acervo do Museu Histórico Nacional-RJ atribuída à época do Império (GALVÃO, 2007).....	73
Figura 26 – Espectro em energia referente à medida 1 de um porta guardanapos do acervo do Museu Histórico Nacional-RJ datado da época do Império (GALVÃO, 2007).....	74
Figura 27 – Geometria de excitação para um feixe de raios X monoenergético incidente em uma amostra de espessura D (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	75
Figura 28 – Razão de salto em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	77
Figura 29 – Espectro de calibração utilizando padrões de Fe e Zn, no software PMCA.....	90
Figura 30 – Espectro analisado por meio da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos (Espectro da amostra CTX4).....	91
Figura 31 – Localização das fontes de obsidianas estudadas por PXRf (estrelas vermelhas) e mapa geológico da Sierra de Guanami (DUTTINE et al., 2007).....	95

Figura 32 – Amostras de obsidianas da região de Mullumica no Equador analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03	96
Figura 33 – Amostras de obsidianas das regiões de Mullumica, Quiscatola e Rio Guambi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.....	97
Figura 34 – Amostras de obsidianas da região de Cotopaxi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 (a mostra CTX6 não foi analisada).....	97
Figura 35 – Amostras de obsidianas da região de Oyacachi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03	98
Figura 36 – Vista superior do porta amostra utilizado nas medidas das amostras de obsidianas	98
Figura 37 – Amostras de obsidianas da região de Pantelleria e Sardenha, na Itália, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03	99
Figura 38 – Mapa ilustrativo das ilhas italianas, de onde provêm as duas amostras de obsidianas da Europa (imagem retirada do site francatur.com.br).....	100
Figura 39 – Amostras de obsidianas da região de Yucatan, no México, analisada pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03	101
Figura 40 – Mapa ilustrativo da região de Yucatan no México, de onde a amostra de obsidiana do México é proveniente (imagem retirada do site pickatrail.com)	101
Figura 41 – Amostras de obsidianas certificadas analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03	103
Figura 42 – Sistema portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-02: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X (3) Detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão e (5) Notebook	104

Figura 43 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 14	125
Figura 44 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão ARC-URS com o equipamento PXRF-LFNA-03	125
Figura 45 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PAN-BTO com o equipamento PXRF-LFNA-03	126
Figura 46 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão GLASS com o equipamento PXRF-LFNA-03	126
Figura 47 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PACHUCA com o equipamento PXRF-LFNA-03.....	128
Figura 48 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão ARC-URS com o equipamento PXRF-LFNA-02	128
Figura 49 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PAN-BTO com o equipamento PXRF-LFNA-02	129
Figura 50 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão GLASS com o equipamento PXRF-LFNA-02	129
Figura 51 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PACHUCA com o equipamento PXRF-LFNA-02.....	132
Figura 52 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra 473 com o equipamento PXRF-LFNA-03	132
Figura 53 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra 473 com o equipamento PXRF-LFNA-02	133
Figura 54 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra BALT21 com o equipamento PXRF-LFNA-03	133
Figura 55 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra BALT21 com o equipamento PXRF-LFNA-02	134
Figura 56 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra México com o equipamento PXRF-LFNA-03	135
Figura 57 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra México com o equipamento PXRF-LFNA-02	136
Figura 58 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CM5 com o equipamento PXRF-LFNA-03.....	136
Figura 59 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CM5 com o equipamento PXRF-LFNA-03.....	137

Figura 60 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CTX1 com o equipamento PXRF-LFNA-03	137
Figura 61 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CTX1 com o equipamento PXRF-LFNA-02	137
Figura 62 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra GMB4 com o equipamento PXRF-LFNA-03	138
Figura 63 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra GMB4 com o equipamento PXRF-LFNA-02	138
Figura 64 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra OYA4V com o equipamento PXRF-LFNA-03	139
Figura 65 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra OYA4V com o equipamento PXRF-LFNA-02	139
Figura 66 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra QSC1 com o equipamento PXRF-LFNA-03.....	140
Figura 67 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra QSC1 com o equipamento PXRF-LFNA-02.....	140
Figura 68 – Curva de calibração para o elemento K (equipamento PXRF-LFNA-03)	141
Figura 69 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas obsidianas analisadas por meio da técnica de PXRF	153
Figura 70 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas de obsidianas equatorianas analisadas por meio da técnica de PXRF	154
Figura 71 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas obsidianas, da Europa e do México, analisadas por meio da técnica de PXRF	154
Figura 72 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Fe/Ti e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas	155
Figura 73 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Zr/Fe e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas	156

Figura 74 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Mn/Ca e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas.....	156
Figura 75 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Rb/Fe e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas	157
Figura 76 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Ti/Mn e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas	157
Figura 77 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento dos resultados das concentrações obtidas por meio da técnica de PXRF aplicada as amostras de obsidianas equatorianas	158
Figura 78 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento dos resultados das concentrações obtidas por meio da técnica de PXRF aplicada as amostras de obsidianas do Equador e da Europa.....	159
Figura 79 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 41	169
Figura 80 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 42.....	170
Figura 81 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 43.....	171
Figura 82 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 44.....	172
Figura 83 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 45.....	173
Figura 84 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 46.....	174
Figura 85 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 47.....	175
Figura 86 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 48.....	176
Figura 87 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 49.....	177
Figura 88 – Curva de calibração para o elemento Ca (equipamento PXRF-LFNA-03)	178
Figura 89 – Curva de calibração para o elemento Ti (equipamento PXRF-LFNA-03)	180
Figura 90 – Curva de calibração para o elemento Mn (equipamento PXRF-LFNA-03)	181
Figura 91 – Curva de calibração para o elemento Fe (equipamento PXRF-LFNA-03)	182
Figura 92 – Curva de calibração para o elemento Rb (equipamento PXRF-LFNA-02)	184

Figura 93 – Curva de calibração para o elemento Sr (equipamento PXRF-LFNA-02)	185
Figura 94 – Curva de calibração para o elemento Y (equipamento PXRF-LFNA-02)	187
Figura 95 – Curva de calibração para o elemento Zr (equipamento PXRF-LFNA-02)	188
Figura 96 – Curva de calibração para o elemento Nb (equipamento PXRF-LFNA-02)	190

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	28
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
3 FÍSICA NA ARQUEOMETRIA	32
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
4.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	35
4.1.1 Tipos de Radiação.....	36
4.1.2 Radiação Gama e Raios X	37
4.2 PRODUÇÃO DE RAIOS X	40
4.3 TUBO DE RAIOS X.....	41
4.4 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA	43
4.4.1 Efeito Fotoelétrico.....	46
4.4.2 Espalhamento Rayleigh.....	48
4.4.3 Espalhamento Thomson.....	49
4.4.4 Espalhamento Compton	51
4.4.5 Produção de Pares.....	54
4.5 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	57
4.5.1 Excitação dos Elementos Químicos	58
4.5.2 Linhas Espectrais	60
4.5.3 Produção de Fluorescência	65
4.5.4 Detecção e Medida dos Raios X	69
4.6 ANÁLISE QUALITATIVA.....	72
4.7 ANÁLISE QUANTITATIVA	74
4.7.1 Equação dos Parâmetros Fundamentais.....	75
4.7.2 Limite de Detecção	79
4.7.3 Limite de Quantificação	81
4.7.4 Metodologia de Quantificação	82
4.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO	84
4.9 PLANEJAMENTO FATORIAL	85

5 MATERIAIS E MÉTODOS	90
5.1 AMOSTRAS DE OBSIDIANAS	93
5.2 AMOSTRAS DE OBSIDIANAS DE REFERÊNCIA	102
5.3 EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (PXRF).....	103
5.4 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA	104
5.4.1 Triagem dos Fatores Significativos.....	105
5.4.2 Planejamento Fatorial 24.....	105
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
6.1 PLANEJAMENTO FATORIAL 24.....	108
6.2 ANÁLISE QUALITATIVA.....	123
6.3 ANÁLISE QUANTITATIVA	141
6.3.1 Curvas de Calibração	141
6.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO	152
7 CONCLUSÕES	161
REFERÊNCIAS	165
ANEXOS	168
ANEXO A – Planejamento Fatorial 24 para o sistema PXRF-LFNA-03.....	169
ANEXO B – Aqui são mostradas as retas de calibração obtidas através das medidas das amostras de referência e respectivas análises ANOVA, utilizando-se os equipamentos PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 para a análise dos elementos Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.	178

1 INTRODUÇÃO

Há aproximadamente meio século, o estudo e a pesquisa de proveniência de matérias primas utilizadas por nossos ancestrais encontram-se como o principal foco de investigação no campo da arqueologia. Numerosos estudos foram realizados dentro desse contexto, sobretudo na Europa Ocidental, sobre diferentes materiais entre os quais, as obsidianas (DUTTINE et al., 2007).

Devido à fácil manipulação estes materiais foram muito utilizados para a confecção de diversos artefatos como, armas, facas, pontas de flechas, objetos de adorno e de decoração, objetos de rituais sagrados e diferentes ferramentas empregadas no cotidiano por culturas pré-hispânicas (SEELENFREUND et al., 2002).

Obsidianas são vidros vulcânicos naturais formados pelo rápido resfriamento das lavas, compostos basicamente de dióxido de silício (SiO_2), também conhecida como sílica, não possuindo formação cristalina. A existência de fontes é restrita a regiões tectônicas que sofreram eventos vulcânicos a partir do período terciário, existindo formações de obsidianas na Nova Zelândia, Europa, Japão, América do Norte, centro do México e América do Sul.

A composição elementar de fontes de obsidianas é característica dos processos geológicos envolvidos nas regiões vulcânicas que originam os diferentes tipos de rochas, sendo cada uma delas originada de diferentes etapas do vulcanismo. A dinâmica do magma, juntamente com o processo de metassomatismo, credita às fontes de obsidianas características peculiares com relação às suas composições e concentrações elementares.

Os artefatos produzidos com obsidianas podem ser encontrados em sítios arqueológicos muito distantes de áreas vulcânicas, o que implica em transporte e ou possível comércio entre as diferentes culturas (NEGASH, 2006). Assim a correta localização e caracterização de possíveis fontes dessas matérias primas permitem aos arqueólogos uma melhor compreensão do passado humano possibilitando fazer interferências sobre possíveis relações comerciais e culturais e eventualmente decifrar “antigas rotas de Obsidianas” entre as populações pré-históricas de diferentes localidades. Além disso, diversos museus tais como: Museu do Louvre em Paris, Museu Britânico em Londres possuem em sua coleção permanente, artefatos confeccionadas com obsidianas (THE BRITISH MUSEUM).

Atualmente várias metodologias são usadas para determinar a composição química de obsidianas e quase todas são baseadas em técnicas analíticas que necessitam a transformação física ou química das amostras (preparação das amostras) e, por conseguinte, esses procedimentos analíticos tornam-se dispendiosos e muito demorados. Devido à necessidade de preservar os artefatos, a Técnica de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF) mostra-se adequada a esse contexto, podendo o equipamento ser levado a campo ou a museus para análises pertinentes.

A técnica de fluorescência de raios X, XRF (*X-ray fluorescence*), tem por base a análise multielementar, instrumental e simultânea por fluorescência de raios X, a qual mede as intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos de uma dada amostra quando devidamente excitada. A fluorescência de raios X (XRF) possui as seguintes variantes: por dispersão de energia (ED-XRF), por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) e as sub-variantes da ED-XRF, denominadas fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), microfluorescência de raios X (μ ED-XRF) e a fluorescência de raios X portátil (PXRF).

A XRF foi exclusivamente realizada por espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF, *wave-length dispersive X-ray fluorescence*) até pouco mais da metade da década de 60. Essa variante requer o uso de um equipamento dispendioso, o qual se baseia na Lei de Bragg e dessa forma necessita que haja um movimento síncrono e preciso entre o cristal difrator e o detector (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Mais tarde com o advento dos dispositivos semicondutores, puderam ser desenvolvidos detectores como o de Si(Li), Ge(Li) e Ge(HP), capazes de discriminar raios X de energias próximas. Assim tornou-se possível a aplicação da fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), denominada também como fluorescência de raios X dispersiva em energia.

A ED-XRF é uma técnica de emprego mais prático e possui um custo menor em relação à WD-XRF sendo bastante utilizada para uma investigação qualitativa e quantitativa sobre a composição química dos mais variados tipos de amostras como por exemplo, amostras geológicas, ambientais, agropecuárias, agroindustriais, arqueológicas, de arte e do patrimônio cultural, entre tantas outras.

Com o desenvolvimento ao longo da última década de novos detectores semicondutores, capazes de funcionar a temperaturas próximas da temperatura ambiente, assim como a miniaturização de pré-amplificados, amplificadores e analisadores multicanal, tornou-se possível a aplicação da ED-XRF em análises *in situ*.

Dessa forma com um sistema de fluorescência de raios X portátil (como os desenvolvidos pelo LFNA) que opera segundo a variante ED-XRF, tornou-se possível a realização de medidas *in situ* de objetos os quais são de difícil manejo e/ou possuem um alto custo financeiro para serem transportados até o laboratório, para serem medidos e analisados, como por exemplo, obras de arte de museus e galerias, pinturas em murais, peças arqueológicas, entre os mais diversos objetos do patrimônio cultural e também das demais áreas do conhecimento.

A grande vantagem sobre outras técnicas é que ela permite uma análise não-destrutiva, multielementar e simultânea da amostra e encontra na sua variante ED-XRF uma versão relativamente mais barata e mais versátil da técnica na rápida determinação de vários elementos químicos da amostra a ser analisada.

Considerando as vantagens da técnica como procedimentos que não destroem as amostras, preservando assim a integridade do artefato arqueológico, é de vital importância para os arqueólogos a utilização de métodos analíticos não destrutivos que sejam de fácil aplicação, de baixo custo e que permitam as análises dos artefatos sem qualquer preparação química ou física.

Devido à necessidade de preservar os artefatos, a Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia com equipamento portátil torna-se adequada a esta finalidade, podendo o equipamento ser levado a campo ou a museus para análises (APPOLONI, 2007).

Com base nesse contexto, foram analisadas 23 amostras de obsidianas, sendo 20 amostras do Equador, 2 amostras da Europa e 1 amostra do México, com o objetivo de auxiliar na caracterização dessas amostras quanto às suas composições químicas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho está centrado na caracterização química e posterior agrupamento através de um estudo de proveniência utilizando Análises Estatísticas de Agrupamento como Análise de Componentes Principais e Análises de Dendograma para a identificação e diferenciação geológica das fontes de distintas obsidianas provenientes de diferentes sítios arqueológicos, como o situado ao Sul de Quito (Cotopaxi), para sua posterior correlação com as obsidianas utilizadas pelas sociedades ocupantes da região em tempos passados. Também propomos mostrar que é viável a utilização dos equipamentos PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 e a metodologia empregada para análises in situ de artefatos produzidos com obsidianas em museus e fontes de obsidianas ou sítios arqueológicos. A metodologia proposta é a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia com Equipamento Portátil, devido ao baixo custo, boa sensibilidade e alta velocidade analítica e principalmente à facilidade de deslocamento do equipamento aos diversos museus e sítios arqueológicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Parreira (2007), apresenta alguns métodos comumente utilizados na análise de diferentes tipos de matrizes, onde se determinam as sensibilidades analíticas e os coeficientes de absorção ou métodos que possam desprezar/minimizar os efeitos de absorção e reforço, como por exemplo, método dos parâmetros fundamentais com filme fino, método da regressão linear múltipla, método do padrão interno e o método do irradiador.

Milazzo (2003), discute a possibilidade da obtenção de análises quantitativas de XRF em aplicações arqueométricas, sendo considerada nos seguintes casos: no exame de objetos metálicos que possuem superfícies irregulares, moedas, por exemplo; objetos metálicos com uma natural ou artificial pátina sobre a superfície e amostras de vidro ou cerâmica para as quais os problemas em análises quantitativas surgem com a não detectabilidade dos elementos de número atômico (Z) baixo contidos na matriz. Este autor determina a titulação em moedas com uma camada superficial de pátina fazendo-se o uso de medidas da razão da intensidade de radiação entre os espalhamentos Rayleigh e Compton para altas energias dos raios X característicos incidentes.

Rhodes (1971), apresenta em seu trabalho as técnicas e aplicações de analisadores portáteis de raios X, utilizando fontes radioativas lacradas e um equipamento de detecção de cristal cintilador sólido de NaI(Tl). Craig et.al. (2007), examinam a aplicação de um Espectrometro de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF) em análises não destrutivas de obsidianas arqueológicas *in situ*, na fonte da região sul do Peru. Para cumprir isto, dados gerados por PXRF foram comparados aos resultados gerados por um equipamento de XRF de laboratório. Os pesquisadores analisaram 68 artefatos do sítio de Jiskairumoko, ao Sul do Perú, através da técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) e Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF). Os resultados foram comparados para consistência em termos da determinação da fonte e das concentrações elementares individuais. Ambos os instrumentos determinaram que 66 artefatos derivam da fonte de obsidianas de Chivay e identificaram que 2 artefatos não poderiam ser atribuídos a fonte. No trabalho também foi mostrado que a PXRF se mostrou adequada para a determinação das fontes de obsidianas ao sul do Peru e para a identificação de

espécimes químicas as quais requerem um método com uma maior sensibilidade analítica tais como, instrumentos de análises por ativação por nêutron (INAA).

Carter e Shackley (2007), mostram um estudo detalhado da exploração química de 42 artefatos de obsidianas de uma única estrutura Neolítica em Çatalhöyük (região central da Península de Anatólia, Turquia), usando Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF). A assinatura química (ou identidade) das amostras corresponde à duas fontes geológicas ao Sul de Capadócia: leste de Göllü Dag e Nenezi Dag. Os dados oferecem um contraponto com relação a análise prévia para o local de estudo, e sugere possíveis distinções intra-comunidade no que diz respeito a mudanças de aquisição de matéria-prima e na técnica empregada.

Hall e Kimura (2002), apresentam dados de elementos traço de seis fontes de obsidianas da ilha japonesa de Hokkaido. Os autores mostram trabalhos anteriores de estudiosos japoneses utilizando Análise por Ativação Neutrônica (NAA) e Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia que focam a análise dos elementos terras raras. Neste estudo, a técnica não destrutiva de EDXRF foi utilizada para gerar dados de elementos traço para 9 elementos. Gráficos bidimensionais de elementos traço (Ba, Rb, Sr, Y e Zr) foram utilizados para separar as fontes neste estudo. A separação foi confirmada pela utilização de análise discriminante linear. A DAS (Stepwise discriminant analysis) indicou que Ba, Sr, Rb, Ti, Y e Zr foram os elementos químicos mais discriminados (separados).

Bellot-Gurlet, Dorighel e Poupeau (2008), revisaram a ocorrência em campo, a composição elementar e as idades de formação de obsidianas colombianas e equatorianas. Foi mostrado neste trabalho que as fontes regionais de matérias-primas estão associadas a duas grandes estruturas vulcânicas: o Chacana e as caldeiras Paletara, localizadas ao leste da cordilheira do Equador e na Cordilheira Central dos Andes ao sul da Colômbia, respectivamente. Setenta e duas amostras foram analisadas por ICP-AES, por ICP-MS e por PIXE. Neste trabalho os mesmos dez tipos de composições elementares foram identificados independentemente pelas técnicas de ICP e PIXE. Quatro desses tipos eram previamente desconhecidos. A idade de formação dessas obsidianas previamente determinada por traços de fissão estão na faixa 0,17-1,58 Ma em Chacana e 3,46-4,27 Ma em Paletara. Eles concluíram que a maioria dos artefatos pré-colombianos e equatorianos hispânicos apresenta composições elementares compatíveis com as

estruturas Chacana, Paletara ou derivados de suas matérias-primas. No entanto, alguns deles apresentam idades determinadas por traços de fissão discordantes com as ocorrências de obsidiana atualmente conhecidas, o que implica que o inventário da origem regional ainda não se encontra encerrado.

Seelenfreund et. al. (2002), realizaram um estudo da proveniência de artefatos do “sítio 25-Las Estacas” Quebrada da Jorquera (Copiapó, Norte do Chile) realizado por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X, utilizando fontes radioativas anelares. Amostras de obsidianas de diferentes regiões arqueológicas do Chile, localizadas ao sul do Chile central (área vulcânica de Laguna del Maule, fontes de Las Coloradas e La Plata), “Radal Siete Tazas” e norte do Chile (Vulcão Copiapó) foram analisados. Os pesquisadores analisaram diferentes amostras de obsidianas de diferentes regiões geológicas do Chile, localizadas ao sul do Chile central (Laguna del Maule área vulcânica, fontes de La Coloradas e La Plata), "Siete Radal Tazas" e no Norte do Chile (Vulcão Copiapó) foram analisados. A análise foi realizada utilizando fontes de excitação anulares de ^{109}Cd e ^{241}Am e fluorescência de raios X. Isso permitiu aos pesquisadores a determinação das concentrações dos elementos Fe, Cu, Rb, Sr, Y, Zr, Ba. As concentrações dos elementos Rb, Sr, e Zr foram utilizadas para construir diagramas discriminantes, os quais mostram claramente o agrupamento das amostras de diferentes fontes, e a associação da amostra arqueológica de obsidiana à fonte Vulcão Copiapó, que geograficamente fica próxima ao sítio.

3 FÍSICA NA ARQUEOMETRIA

Em um de seus estudos com gases em tubos evacuados, o cientista William Crookes observou que ao submeter uma alta tensão ao gás preso no tubo, ocorria a emissão de radiação eletromagnética visível do tubo. O tubo que emitia essa radiação ainda desconhecida foi assim batizado de tubo de Crookes.

Essa radiação era consequência da ionização dos átomos do gás contido no tubo devido às colisões sofridas pelos átomos do gás e os elétrons, até então desconhecidos e chamados de raios catódicos, emitidos por efeito termiônico dentro do tubo.

Em 1895 o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, por meio de seus estudos com os raios catódicos observou de maneira acidental um tipo desconhecido de radiação peculiar, a qual recebeu o nome de raios X, pois era um fenômeno até então jamais observado. Roentgen ficou intrigado pela característica notável desse novo tipo de radiação, que era capaz de sensibilizar chapas fotográficas obstruídas por algum tipo de material opaco à luz visível.

Essa descoberta tomou logo notoriedade no meio científico e não demorou muito para que os raios X encontrassem diversas aplicações. A primeira área a adotar este tipo de radiação eletromagnética foi a medicina, depois iniciaram as aplicações nas áreas industrial, científica e tecnológica.

Foi na área científica onde ocorreram as contribuições mais valiosas da radiação descoberta por Roentgen, sendo os raios X empregados em diversos segmentos de pesquisa. Um poderoso exemplo da aplicação dos raios X é a técnica de fluorescência de raios X e suas variantes.

Através desta técnica é possível a determinação multielementar dos elementos químicos que possuem número atômico entre um determinado intervalo de valores (dependendo do equipamento adotado, características do detector, entre outros), sem que seja necessário que este material seja submetido a qualquer pré-tratamento que leve à destruição parcial ou total da amostra. Por esses motivos e muitas outras vantagens, o emprego desta técnica vem sendo cada vez mais solicitado nas diversas áreas do conhecimento, principalmente no estudo de objetos do patrimônio cultural onde tem grande aplicabilidade.

Um importante ramo de estudos do patrimônio cultural é a “ciência arqueológica” mais conhecida também como arqueometria, a qual consiste na

aplicação à arqueologia de técnicas e metodologias científicas. A arqueometria é uma área de pesquisa interdisciplinar envolvendo um grande número de pesquisadores de diferentes áreas como, físicos, químicos, biólogos, arqueólogos, engenheiros, entre outros.

Cada pesquisador, com sua especialidade, pode dar contribuições valiosas à arqueologia com a aplicação de suas técnicas e metodologias científicas dentro da arqueometria, a qual, por sua vez, tem como objetivo principal auxiliar na elucidação de teorias levantadas por arqueólogos acerca de diversas questões sobre paisagens passadas, clima, flora, fauna, bem como dieta e nutrição, saúde e patologias de cidadãos membros de civilizações antigas importantes.

Além dos que já foram citados, estudos como os de proveniência (de uso e de tecnologia de fabricação) de alguns artefatos podem levar a novas inferências sobre as variadas atividades sócio-culturais e sócio-econômicas das civilizações antigas, da possível existência de rotas de comércio desconhecidas às técnicas e tecnologias peculiares capazes de identificar um artefato como sendo construído por uma determinada civilização em um dado período de tempo no passado.

Dentre as técnicas e as metodologias científicas, utilizadas na arqueometria, encontram-se as da Física, como: Emissão de Raios X Induzida por Prótons (*Proton Induced X-Ray Emission – PIXE*), Espectroscopia de Absorção Atômica (*EAA*), Análises por Ativação de Neutrões (*Neutron Activation Analysis – NAA*), Fluorescência de Raios X (*X-Ray Fluorescence – XRF*), entre outras.

A fluorescência de raios X pode levar à determinação da composição química de peças arqueológicas de milhares de anos, através de uma análise multielementar, não-destrutiva e de baixo custo, sendo possível ainda, o emprego de um equipamento portátil. Através destes dados e de diversas informações científicas e históricas é possível determinar a procedência dos artefatos analisados.

Assim, aliada aos resultados fornecidos pela fluorescência de raios X e outras metodologias da física e da química a arqueologia e suas subáreas vão desvendando um pouco da história humana; pouco este, crucial e imprescindível para o auxílio do entendimento das culturas e costumes de povos antigos, que muitas vezes coexistem no imaginário do pesquisador com lacunas significantes a serem preenchidas pela história. É dessa forma que a Física traz uma ferramenta

poderosa, moldada com o desenvolvimento da ciência ao longo dos anos, capaz de contribuir relevantemente, dando respaldo a teorias e descobertas, aos diversos ramos da arqueologia e da arte bem como da conservação e restauro do patrimônio cultural.

Sem dúvida a fluorescência de raios X vem, através de sua aplicação em arte e arqueometria, propiciando uma diminuição das lacunas presentes na história da humanidade, muitas vezes modificando o passado, melhorando o presente e conseqüentemente, construindo um futuro mais próspero.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

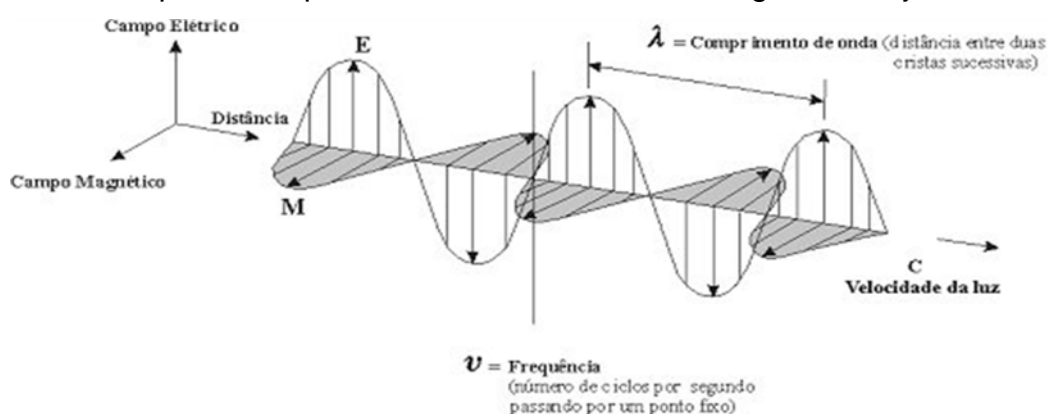
De modo geral, a maioria dos assuntos correlacionados com o termo “radiação” remete-se ao episódio que envolveu os ataques com bombas atômicas. Dificilmente encontram-se pessoas leigas no assunto conversando sobre atividades que envolvem radiação que não sejam sobre tais desastres, bomba atômica, acidentes com usinas nucleares, e conseqüentemente a produção de moléstias como câncer. Isso acontece provavelmente por falta de conhecimento pertinente do assunto.

Talvez as discussões em botequins fossem à luz de velas e o assunto debatido seria a tão temida “Energia Elétrica” caso sua primeira grande aplicação tivesse sido a “Cadeira Elétrica”.

Polêmicas à parte, pode-se entender por “radiação” qualquer propagação de energia através do espaço, em particular a partir de ondas eletromagnéticas (ou partículas).

Através desta definição, torna-se fácil e evidente pensar que todos os seres humanos nascem, crescem, desenvolvem-se e morrem em meio a um “mar de radiação” que vem do espaço, como um exemplo mais fiel, a radiação solar, sem a qual não seria possível a existência de vida tal a qual se conhece hoje.

A Figura 1 mostra um esquema simplificado de uma onda eletromagnética se propagando no espaço.



4.1.1 Tipos de Radiação

Como já foi dito anteriormente, pode-se pensar que o espaço esteja em sua completeza imerso em um "mar de radiação" e que tudo e todos são atingidos por vários tipos de energia em forma de onda eletromagnética ou partículas, ou seja, por radiação.

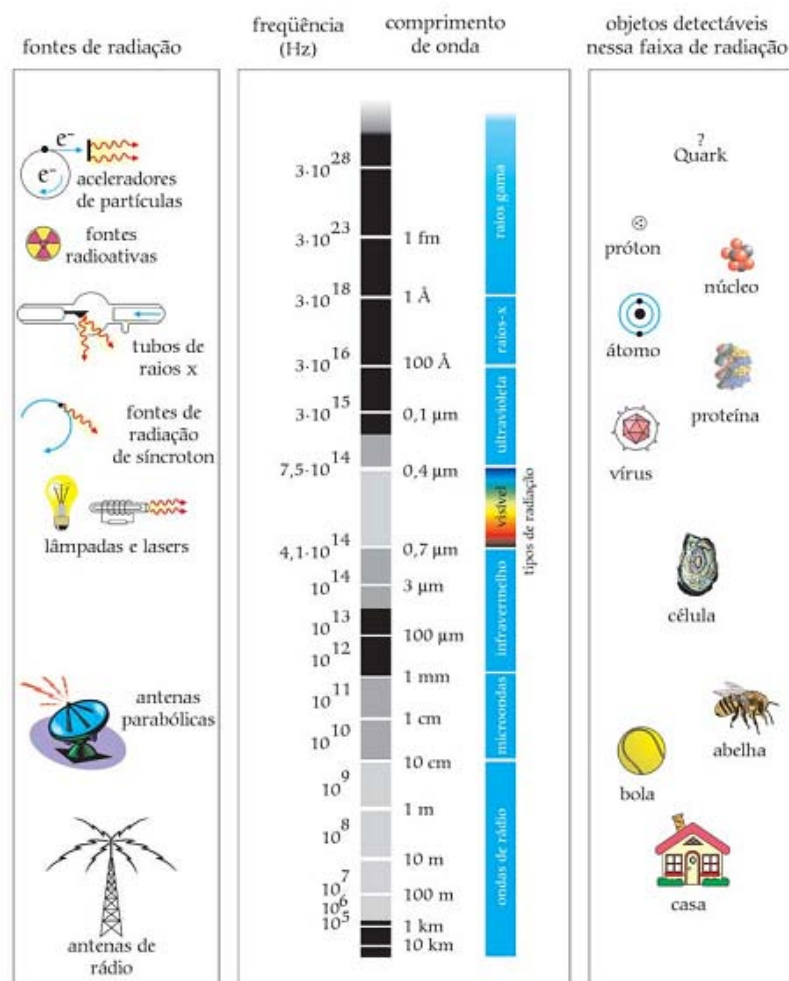
Os tipos de radiação são: ondas de radio, microondas, luz infravermelha, luz visível, luz ultravioleta, raios X, raios gama e radiação corpuscular.

Um tipo bastante importante de radiação é caracterizado de acordo com sua energia, ou seja, se sua energia é grande o suficiente para produzir ionizações nos átomos dos materiais com o qual interage. Caso seja, este tipo de radiação é denominado "radiação ionizante".

Ao atravessarem um material, as radiações ionizantes transferem energia para as partículas que forem encontradas em sua trajetória. Caso a energia transferida seja superior à energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este é ejetado de sua órbita. O átomo é momentaneamente transformado em um íon positivo. O elétron arrancado desloca-se no meio, impulsionado pela energia cinética adquirida neste processo. Esta energia é dissipada através da interação do elétron com elétrons e núcleos de outros átomos, eventualmente encontrados em sua trajetória. Novos íons podem, assim, serem introduzidos na matéria. O processo é interrompido quando, tendo sua energia dissipada em interações (choques), os elétrons (e suas cargas negativas) acabam capturados por moléculas do meio. A introdução de pares de íons (positivo e negativo) na matéria recebe o nome de ionização.

A Figura 2 mostra um espectro detalhado da radiação eletromagnética.

Figura 2 – Espectro detalhado da radiação eletromagnética (RODRIGUES, 2007).



4.1.2 Radiação Gama e Raios X

Quando o núcleo de um átomo está em um estado excitado, ele pode decair para um estado menos excitado emitindo radiação eletromagnética. Essa radiação é conhecida como raio gama, que pode ter energia da ordem de dezenas de KeVs a MeVs (PESSOA, 1978). As transições entre níveis nucleares devem conservar o momento angular e a paridade, o que faz com que a radiação emitida tenha características bem definidas.

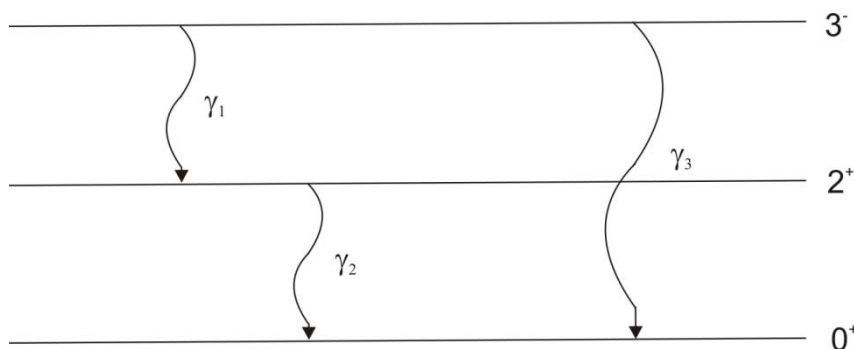
Segundo a teoria desenvolvida por Maxwell, do eletromagnetismo clássico, as ondas eletromagnéticas podem ser classificadas por equações expandidas em termos multipolares, com a ordem multipolar dependendo do momento angular (L , em unidades de \hbar associado à onda). Para cada valor de L

existem dois tipos de ondas eletromagnéticas, ondas do tipo elétricas e ondas do tipo magnéticas, onde cada tipo de onda possui uma paridade diferente (KAPLAN, 1983).

A definição da ordem multipolar é obtida fazendo-se o cálculo 2^L , com L sendo o momento angular associado à onda. Isso significa que se uma onda tiver momento angular igual a 1 ela será um dipolo, se tiver momento angular igual a 2 será um quadrupolo e assim sucessivamente.

Já a paridade da onda é obtida pelo cálculo $(-1)^L$ para as ondas do tipo elétrico e $(-1)^{L+1}$ para as ondas do tipo magnético. Um exemplo de como classificar a radiação gama pode ser extraído do diagrama da Figura 3.

Figura 3 – Diagrama exemplificando a desexcitação gama



A Figura 3 mostra um diagrama representando o estado fundamental, o primeiro estado excitado e o segundo estado excitado de um determinado núcleo. Se esse núcleo estiver no segundo estado excitado, ele pode decair para o primeiro estado excitado, emitindo a radiação γ_1 , ou para o estado fundamental, emitindo a radiação γ_3 . Se ele estiver no primeiro estado excitado, ele pode decair para o estado fundamental emitindo o fóton γ_2 .

O momento angular da radiação γ_1 será dado por:

$$|3 - 2| \leq L \leq |3 + 2| \Rightarrow 1 \leq L \leq 5$$

Isso significa que os valores possíveis de L são: L=1, L=2, L=3, L=4 e L=5. O estado inicial da transição tem paridade negativa enquanto o estado final tem paridade positiva. Para que a paridade seja conservada, o fóton tem que ter

paridade negativa. Desta forma a radiação γ_1 pode ter as características listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características da radiação

Momento angular (L)	Ordem multipolar	Paridade	Tipo de radiação
1	$2^1 =$ Dipolo	$(-1)^1 = -1$	Elétrica
2	$2^2 =$ Quadripolo	$(-1)^{2+1} = -1$	Magnética
3	$2^3 =$ Octopolo	$(-1)^3 = -1$	Elétrica
4	$2^4 =$ 16-polo	$(-1)^{4+1} = -1$	Magnética
5	$2^5 =$ 32-polo	$(-1)^5 = -1$	Elétrica

O momento angular da radiação γ_2 será dado por:

$$|2 - 0| \leq L \leq |2 + 0| \rightarrow 2 \leq L \leq 2$$

Como a radiação γ_2 só pode ter momento angular $L=2$ e as paridades dos estados inicial e final são positivas, essa radiação deve ser um quadripolo do tipo elétrico com paridade positiva.

O momento angular da radiação γ_3 será dado por:

$$|3 - 0| \leq L \leq |3 + 0| \rightarrow 3 \leq L \leq 3$$

Como a radiação γ_3 só pode ter momento angular $L=3$ e as paridades dos estados inicial (negativa) e final (positiva) são diferentes, essa radiação deve ser um octopolo do tipo elétrico com paridade negativa.

Como já dito anteriormente, no item 3, os raios-X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Konrad Röntgen em seus experimentos com raios catódicos. Os raios X, diferentemente da radiação gama, são produzidos “extra-núcleo” na interação de uma energia incidente com os níveis eletrônicos do átomo emissor do raio X em questão.

A produção de raios X acontece de duas formas, pela desaceleração dos elétrons que compõe o feixe ao se aproximarem do alvo (Bremsstrahlung) ou pela desexcitação dos átomos que compõe o alvo.

4.2 PRODUÇÃO DE RAIOS X

Como é sabido da teoria eletromagnética, toda carga acelerada emite radiação, sendo assim os raios X podem ser assim obtidos. Quando elétrons de alta energia sofrem uma brusca desaceleração eles emitem radiação na faixa dos raios X.

Uma maneira prática de se obter raios X é com o uso de um tubo de raios catódicos, porém um dispositivo conhecido como tubo de Coolidge é mais frequentemente usado na produção de raios X. O tubo de Coolidge constitui-se basicamente de um invólucro de vidro no qual se faz vácuo e em seu interior há um cátodo e um ânodo, os quais são submetidos a uma diferença de potencial.

O cátodo sofre aquecimento e emite elétrons por efeito termiônico, os quais são acelerados pela diferença de potencial imposta entre o cátodo e o ânodo, em direção ao ânodo. Ao interagirem com o ânodo por meio de colisões, os elétrons são freados e assim emitem espectro contínuo de raios X.

O metal utilizado como cátodo deve possuir um alto ponto de fusão para que não derreta e interrompa a produção de raios X, porém, alguns elétrons conseguem penetrar mais no material do ânodo, provocando a ionização dos átomos constituintes do ânodo devido à transferência de energia na colisão. Essa ionização acarreta uma reorganização dos níveis quânticos do átomo por meio de saltos quânticos.

Esses saltos quânticos são acompanhados da emissão de radiação eletromagnética com energias discretas dadas pela diferença de energia entre os níveis quânticos da transição eletrônica. Dessa forma, em um tubo de raios X tem-se a emissão de raios X de freamento (Bremsstrahlung) e de raios X característicos, onde pode ser observado um espectro contínuo, sobreposto as linhas espectrais características dos elementos químicos constituintes do ânodo.

Os raios X característicos são emitidos quando um elétron de um dos níveis mais internos (K ou L) do átomo é ejetado, deixando uma vacância. A desexcitação ocorre quando um elétron de um nível mais externo preenche essa

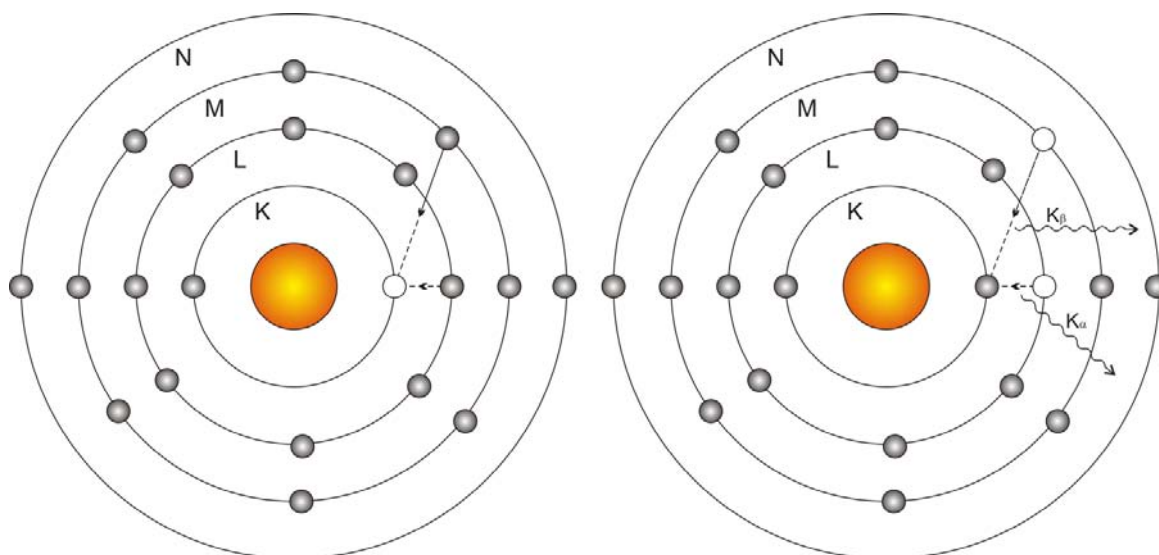
vacância e por conservação de energia dos níveis discretos necessariamente é emitido um raio X de energia igual à diferença de energia de ligação entre os dois níveis.

Quando a vacância está na camada K e é preenchida por um elétron proveniente da camada L, o raio X emitido é chamado K_{α} . Se o elétron sai da camada M, o raio X é chamado K_{β} .

A Figura 4 mostra um átomo com uma vacância na camada K e as duas emissões de raios-X possíveis. Se a vacância está na camada L e o elétron sai da camada M, o raio X é chamado L_{α} , se o elétron sai da camada N, o raio X é chamado L_{β} , e assim sucessivamente. A

Figura 4 mostra um esquema da emissão dos raios X característicos K_{α} e K_{β} .

Figura 1 – Representação esquemática da emissão de raios X característicos K_{α} e K_{β} .

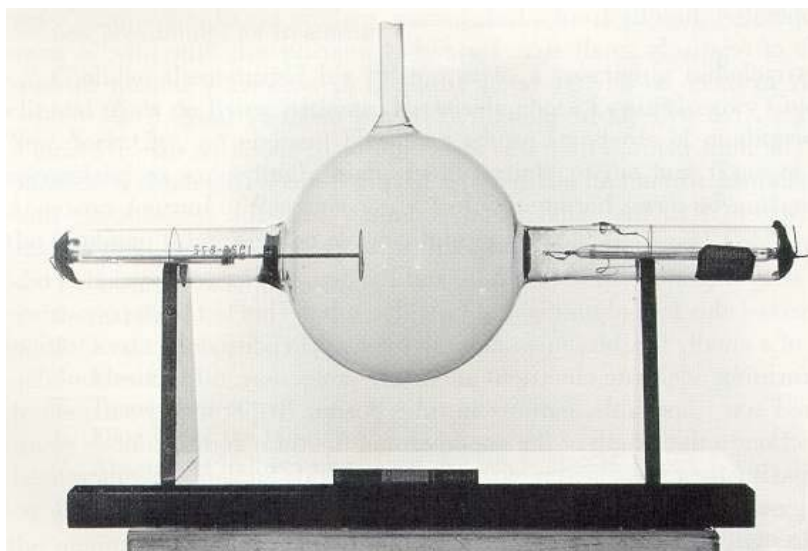


4.3 TUBO DE RAIOS X

Um tubo de raios X, conhecido também como tubo de Coolidge, é basicamente constituído por um cátodo emissor do feixe eletrônico, uma placa oca constituída de um material de alto ponto de fusão (por exemplo, o tungstênio), envoltos por um tubo de vidro com o interior evacuado e um sistema de arrefecimento. A ser atingida pelo feixe eletrônico, a placa oca aquece praticamente

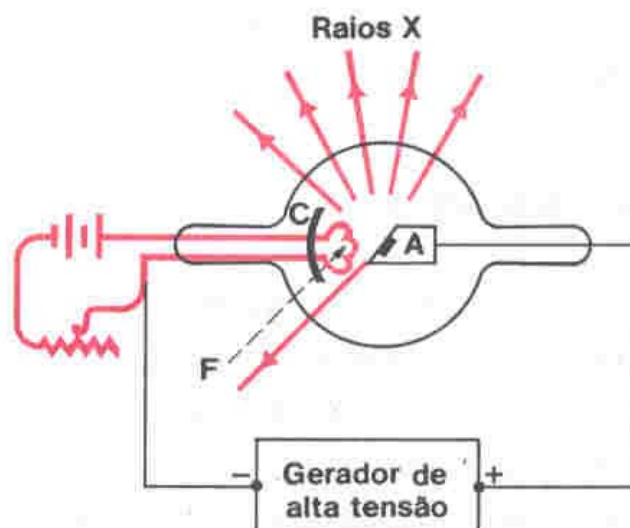
à temperatura de fusão do material, portanto, necessita ser refrigerada com um óleo especial que circula pelo sistema de arrefecimento, onde há trocas de calor entre a placa e o óleo refrigerador.

Figura 2 – Tubo de Coolidge usado para produção de raios X (foto retirada do site <http://knol.google.com/k/história-da-radiologia>).



A Figura 5 mostra uma foto de um tubo de Coolidge usado para a produção de raios X. Um esquema ilustrativo do tubo de Coolidge é mostrado na Figura 6, onde é possível identificar os principais elementos constituintes do equipamento, sendo F o filamento, C o cátodo e A o ânodo ou alvo.

Figura 3 – Representação esquemática do tubo de Coolidge.



O gradiente térmico ocorre pelo fato dos elétrons acelerados ganharem energia no processo de aceleração e desaceleração repentina, que no momento da frenagem, emitem parte da energia adquirida em forma de radiação eletromagnética, essa radiação eletromagnética é constituída de fótons de raios X.

A energia emitida, devido à desaceleração do feixe eletrônico ocasionada pelos choques sofridos com o alvo, varia de zero até um valor máximo em consequência das diversas angulações possíveis para as trajetórias dos elétrons do feixe, gerando assim, a largura de faixa de emissão do espectro eletromagnético em comprimentos de ondas diversos. Desta forma as frequências emitidas contêm em seu espectro o comprimento de onda dos raios X que vai de 0,05 ângström até centenas de angströms. Portanto, dependendo da energia cinética dos elétrons no feixe eletrônico e, conseqüentemente, da diferença de potencial no tubo de raios X, os fótons de raios X emitidos pela frenagem dos elétrons caracterizam-se por um espectro contínuo, porém como já dito na seção anterior há a emissão de linhas espectrais características de raios X emitidos pelos átomos constituintes do material alvo.

4.4 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

No artigo intitulado por “Uma Teoria Quântica para o Espalhamento dos Raios X por Elementos Leves” de autoria do físico americano Arthur Holly Compton, ganhador do Prêmio Nobel de Física de 1927 (juntamente com C.T.R. Wilson), está registrado o seguinte comentário: “A presente teoria depende essencialmente da suposição de que cada elétron que participa do processo espalha um quantum completo (fóton). Isto envolve também a hipótese de que os quanta de radiação vêm de direções definidas e são espalhados em direções bem definidas. O apoio experimental da teoria indica de forma bastante convincente que um quantum de radiação carrega consigo tanto momento quanto energia” (EISBERG, 1979).

Este comentário é a pura comprovação de que se fizeram necessárias as hipóteses das características corpusculares da radiação quando esta interage com a matéria. Assim a idéia do fóton foi introduzida no cenário científico causando mal estar em muitos dos cientistas renomados da época, sem que fosse necessário abandonar a teoria ondulatória, imprescindível e satisfatória para a explicação dos fenômenos de interferência e difração da radiação.

Portanto a radiação eletromagnética possui um comportamento dual, onde suas características de onda ou partícula são manifestadas individualmente dependendo do tipo de fenômeno abordado.

Na interação com a matéria o comportamento corpuscular da radiação eletromagnética é manifestado e uma abordagem sobre este comportamento deve ser realizada para se explicar os fenômenos que ocorrem nesta interação.

Supondo que um feixe de fótons de raios X incida sobre a superfície plana de um objeto material de baixa espessura, interagindo assim com os átomos desse objeto, esta interação acarreta na remoção de fótons do feixe inicial incidente, sendo cada fóton removido de uma só vez, ou seja, em um evento único (KAPLAN, 1983).

Este evento único de remoção de fótons pode ser caracterizado por uma absorção efetiva do fóton pela estrutura interna (átomos e seus elétrons) do objeto material, ou por um espalhamento deste fóton fazendo com que ele seja deslocado da direção inicial do feixe.

A remoção de fótons do feixe inicial devido à interação com o objeto é regida por um “decaimento exponencial”, pois a intensidade de um feixe homogêneo de fótons de raios X decresce exponencialmente à medida que este feixe atravessa um objeto material. A variação na intensidade do feixe de raios X ao atravessar o objeto é dada então pela simples equação diferencial:

$$dI = -\mu.I.dx \quad (1)$$

onde dx é a espessura infinitesimal (baixa espessura) e μ uma constante de proporcionalidade denominada coeficiente de atenuação de massa de um objeto de espessura x .

Considerando o feixe de fótons monoenergético e que o objeto material da interação possua uma composição homogênea ao longo de sua espessura x , é possível realizar a integração da equação (1) sobre toda a espessura do objeto material de superfície plana, determinando assim o decaimento exponencial sofrido pelo feixe monoenergético ao atravessar o objeto homogêneo,

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2)$$

A equação (2) é conhecida como Lei de Lambert-Beer. A Lei de Lambert-Beer pode ser expressa em termos do número de fótons que atravessa uma unidade de área do objeto material por unidade de tempo (fótons/cm².s), $B = I \cdot h\nu$, sendo a energia do fóton $h\nu$, B_0 o fluxo inicial do feixe de fótons e I o fluxo de energia correspondente (KAPLAN, 1983):

$$B = B_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (3)$$

Basicamente os processos que são responsáveis em retirar elétrons do feixe de fótons inicial, absorvendo-os efetivamente ou somente espalhando-os em direções diferentes da direção do feixe de fótons inicial, ou seja, processos responsáveis em atenuar o feixe inicial, são processos físicos que devem ser levados em conta conforme a energia do feixe de fótons, entre outros fatores.

Os principais processos físicos na interação dos fótons (radiação eletromagnética) com a matéria são: o efeito fotoelétrico, efeito de absorção total dos fótons que interagem com o material; espalhamento Rayleigh e espalhamento Thomson, ambos espalhamentos elásticos; espalhamento Compton, espalhamento inelástico; e a produção de pares elétron-pósitron.

Levando em conta todos esses processos físicos, o coeficiente de absorção de massa total será uma somatória contendo todas as contribuições relativas a cada processo, de absorção e de espalhamento,

$$\mu_T(E_0) = \sum_i \mu_{Ai}(E_0) + \sum_j \mu_{Sj}(E_0) \quad (4)$$

onde a primeira somatória à direita da igualdade corresponde aos coeficientes de atenuação para os processos de absorção e a segunda somatória está relacionada com os coeficientes de atenuação para os processos de espalhamento, elástico ou inelástico.

O coeficiente de atenuação de massa pode ser expresso em termos das secções de choques dos processos físicos de interações, ou seja,

$$\mu_T(E_0) = N(\sigma_R(E_0) + \sigma_F(E_0) + \sigma_P(E_0)) + ZN\sigma_C(E_0) \quad (5)$$

onde N é o número de átomos absorventes por m^3 , Z é o número atômico, $\sigma_R(E_0)$ é a secção de choque para o espalhamento Rayleigh, $\sigma_F(E_0)$ é a secção de choque para o efeito fotoelétrico, $\sigma_P(E_0)$ é a secção de choque para a produção de pares elétron-pósitron e $\sigma_C(E_0)$ é a secção de choque para o espalhamento Compton (APPOLONI, 2007).

4.4.1 Efeito Fotoelétrico

Por volta de 1887 o físico alemão Rudolf Heinrich Hertz, em um de seus experimentos envolvendo estudos com relação à propagação de ondas eletromagnéticas, conseguiu o feito de comprovar a teoria eletromagnética de Maxwell. Por outro lado, em um de seus trabalhos com a luz ultravioleta, foi o primeiro a observar e a descobrir o efeito fotoelétrico, que mais tarde seria explicado pelo físico alemão Albert Einstein através de uma revolucionária teoria a qual se baseia na formulação corpuscular da radiação eletromagnética, explicação essa que o levou a ganhar o prêmio Nobel mais tarde.

O efeito fotoelétrico consiste na transferência total da energia da radiação eletromagnética incidente para um elétron que esteja ligado ao átomo. Caso a energia transferida ao elétron seja suficiente para romper a energia de ligação desse elétron, o mesmo é ejetado, ocorrendo assim, o efeito fotoelétrico.

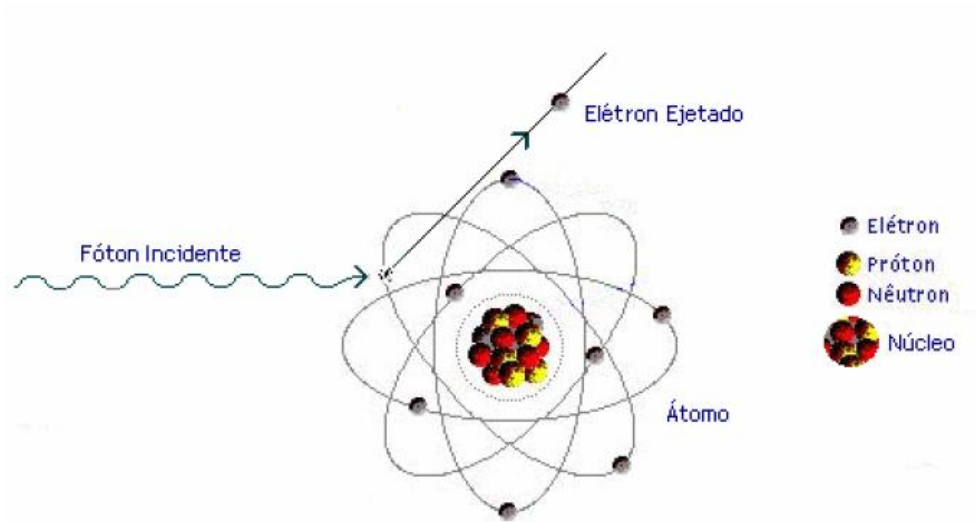
De acordo com a teoria proposta por Einstein, a radiação eletromagnética é composta de fótons, ou seja, entidades corpusculares de energia com valores quantizados, sendo essa energia igual à $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν a frequência da energia.

Assim os fotoelétrons, ou melhor, os elétrons ejetados devem possuir uma energia cinética,

$$E_K = h.\nu - W \quad (6)$$

onde W é a função trabalho, que está associada ao trabalho gasto para ionizar o átomo superando a energia de ligação do elétron no nível quântico correspondente e ejetar o elétron com uma energia cinética E_K .

Figura 4 – Esquema simplificado o efeito fotoelétrico (MOREIRA, 2006).



Para energias pequenas, desprezando-se assim os efeitos relativísticos, porém suficientes para a ionização do nível K, por exemplo, a seção de choque para o efeito fotoelétrico por átomo é dada por (KAPLAN, 1983):

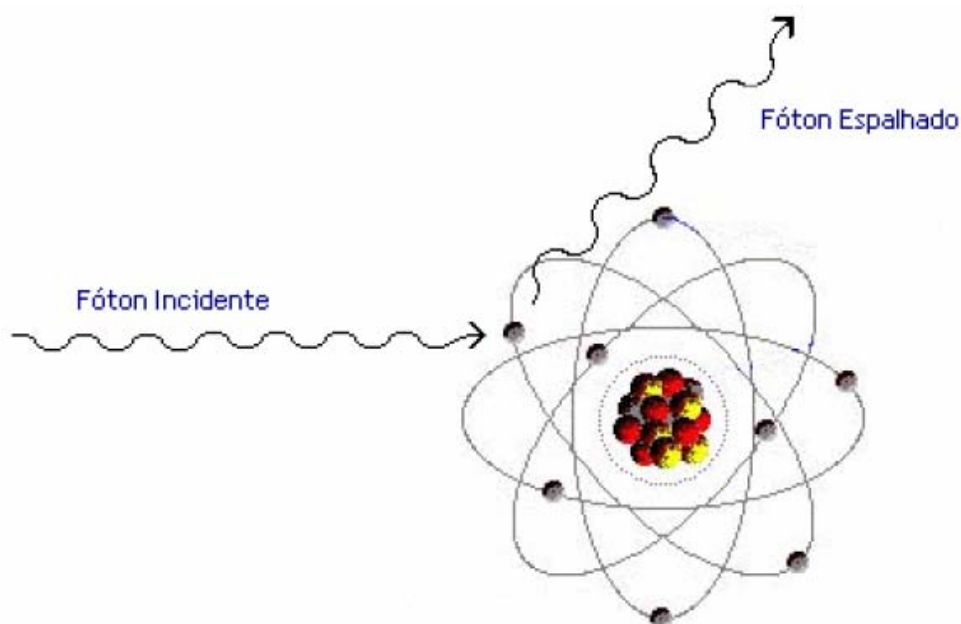
$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (7)$$

sendo $m_0 c^2$ a energia de repouso do elétron e $\alpha = 1/137$ a constante de estrutura fina. A equação (7) está relacionada com a probabilidade de produzir efeito fotoelétrico no nível quântico K, onde a probabilidade para a ocorrência da ejeção dos fotoelétrons é maior. A Figura 4 mostra um esquema simplificado do efeito fotoelétrico descrito neste item.

4.4.2 Espalhamento Rayleigh

O processo denominado espalhamento Rayleigh consiste num espalhamento elástico, ou coerente, do feixe de fótons pela colisão com os elétrons ligados à eletrosfera atômica, ocorrendo uma mudança de sua trajetória sem perda de energia. A Figura 5 mostra um esquema simplificado do espalhamento Rayleigh.

Figura 5 – Esquema simplificado do espalhamento Rayleigh (MOREIRA, 2006).



Por ser uma colisão elástica, fótons são espalhados com a mesma energia com que colidiram com os elétrons ligados, os quais permanecem ligados. Portanto a energia dos fótons é conservada após a colisão, não havendo transferência de energia dos fótons para os elétrons.

No estudo dos cristais se utiliza a difração de raios X de altas energias, pois a radiação incidente no sólido cristalino deve conter um comprimento de onda da ordem das distâncias interplanares da estrutura do sólido, ou seja, alguns Angströms, para que ocorra o fenômeno de difração (teoria da difração). Este tipo de estudo se aplica a uma sondagem da estrutura interna de sólidos cristalinos, sendo regido pelo espalhamento Rayleigh dos fótons de raios X incidentes no material.

A secção de choque para o espalhamento Rayleigh, para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_0c^2$) é expressa por (BURCHAM, 1974),

$$d\sigma_R(E) = r_0 |f_\theta|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) d\Omega \quad (8)$$

onde $r_0 = e^2/m_0c^2$ corresponde ao raio clássico do elétron; f_θ é o fator de espalhamento atômico, que leva em consideração a distribuição de carga da nuvem eletrônica; e $d\Omega$ é o ângulo sólido para o ângulo de difusão θ .

4.4.3 Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson também é um processo de espalhamento elástico ou coerente, pois não há transferência de energia dos fótons espalhados, sendo conservada a energia do feixe de fótons inicial, havendo transferência apenas de momento linear dos fótons.

O nome associado a esse processo de espalhamento é devido ao físico inglês Joseph John Thomson, que propôs e estudou este tipo de espalhamento elástico através de seus experimentos com ondas eletromagnéticas. Thomson considerou que as ondas eletromagnéticas, da radiação incidente no material, faziam oscilar os átomos do material via interação com os níveis eletrônicos. Ao oscilarem, os elétrons dos átomos emitiam ondas eletromagnéticas de mesma frequência que as ondas iniciais, ou seja, a radiação eletromagnética espalhada.

Com essa maneira de interpretar este fenômeno, Thomson calculou a secção de choque diferencial para o espalhamento das ondas eletromagnéticas pela eletrosfera (BURCHAM, 1974).

$$d\sigma_T = r_0^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) d\Omega \quad (9)$$

onde $r_0 = e^2/m_0c^2$ é o raio clássico do elétron, m_0 é a massa do elétron, e $d\Omega$ é o ângulo sólido para o ângulo de difusão θ .

Considerando o ângulo sólido $d\Omega = 2\pi \sin\theta \cdot d\theta$ com variação para um ângulo de difusão entre $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, a equação (9) pode ser facilmente integrada e ser expressa por,

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \quad (10)$$

Apesar dos cálculos de Thomson estarem corretos, o espalhamento Thomson se deve à interação dos fótons da radiação incidente com o campo coulombiano do núcleo atômico e não com a eletrosfera, como Thomson propôs inicialmente. Isso é facilmente corrigido substituindo-se a massa do elétron pela massa do núcleo na equação para o raio r_0 da equação (9).

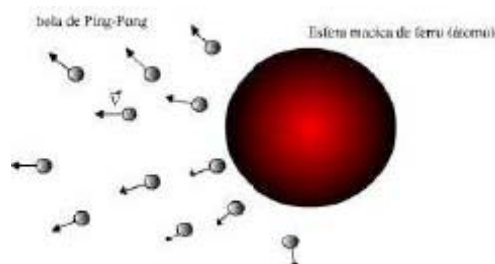
Usando um modelo simples embasado na teoria clássica, o espalhamento Thomson é facilmente entendido. Considerando um conjunto de bolinhas de ping-pong que são lançadas contra uma grande esfera maciça de ferro, Figura 6, as pequenas bolinhas vão interagir com a esfera maciça e serão espalhadas em diversas direções, Figura 10, continuando intacta e sem recuar a esfera de ferro.

Esse processo é o análogo clássico do espalhamento Thomson, onde os fótons são representados pelas bolinhas de ping-pong e o núcleo atômico pela esfera maciça de ferro. As colisões são elásticas e a energia dos fótons espalhados é conservada como no caso das bolinhas no modelo clássico.

Figura 6 – Modelo clássico para a incidência de fótons em um núcleo atômico.

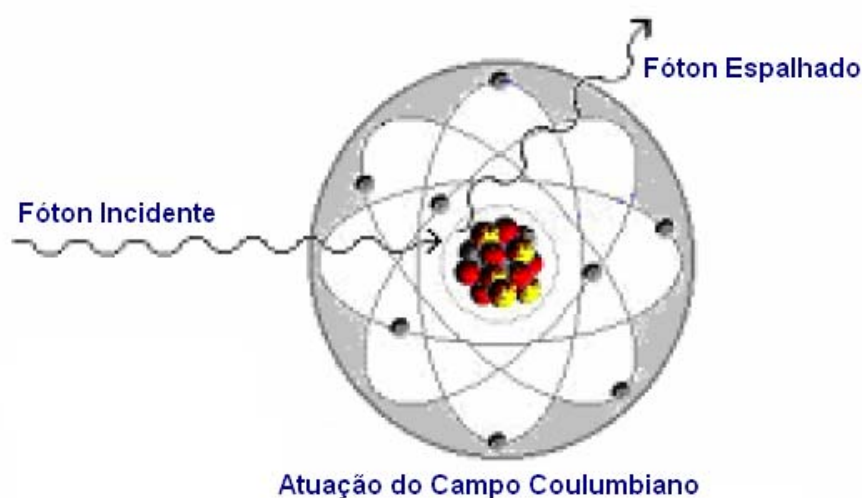


Figura 7 – Modelo clássico para o espalhamento de fótons pelo núcleo atômico.



A Figura 8 mostra um esquema simplificado de um fóton sofrendo o espalhamento Thomson.

Figura 8 – Esquema simplificado do espalhamento Thomson (MOREIRA, 2006).

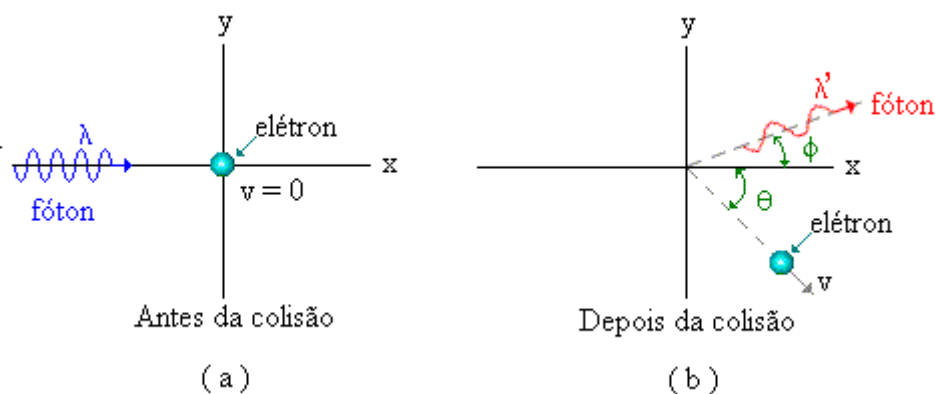


4.4.4 Espalhamento Compton

Em seus estudos de espalhamento da radiação eletromagnética pela matéria, o físico americano Arthur Holly Compton observou que a radiação espalhada sofria um deslocamento em seu comprimento de onda com relação à radiação incidente. Usando um feixe de fótons de raios X incidente sobre um alvo de carbono, Compton mediu a intensidade dos fótons de raios X espalhados em função de seus comprimentos de onda.

O pesquisador notou que os fótons eram espalhados com um comprimento de onda maior do que os que incidiam no alvo, conseqüentemente uma freqüência e energia menor, constatando que este fenômeno tratava-se de um espalhamento inelástico, ou incoerente, de fótons de raios X por elétrons com baixa energia de ligação no átomo, os quais por meio da transferência parcial de energia durante a colisão são ejetados do átomo em uma dada direção. A diferença entre as energias do fóton incidente e de ligação do elétron é muito elevada a ponto de ser coerente supor que a colisão que ocasionou o espalhamento do fóton e do elétron ocorreu entre um fóton e um elétron livre.

Figura 9 – Ilustração esquemática do espalhamento Compton.



A Figura 12 mostra o espalhamento Compton para um fóton de energia $h\nu$ e comprimento de onda λ que ao colidir com um elétron pouco ligado em repouso é espalhado em um ângulo ϕ e com comprimento λ' . O elétron é espalhado com um ângulo de θ .

Através da conservação da energia e do momento do sistema, e levando em conta os efeitos relativísticos, pode-se determinar o comprimento de onda do fóton espalhado (SIEGBAHN, 1979), sendo c a velocidade da luz no vácuo e m_0 a massa do elétron,

$$\frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi) \quad (11)$$

rearranjando e definindo $\alpha = \frac{hv}{m_0c^2}$, tem-se a equação expressa em termos da frequência do fóton,

$$hv' = \frac{hv}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (12)$$

A energia cinética com que o elétron é ejetado do átomo é dada por (SIEGBAHN, 1979):

$$T = hv \frac{\alpha(1 - \cos \phi)}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (13)$$

ou dada em termos do ângulo de espalhamento do elétron,

$$T = hv \left[\frac{2\alpha}{1 + 2\alpha + (1 + \alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \theta} \right] \quad (14)$$

onde as relações entre os ângulos de espalhamento do fóton e do elétron são dadas

$$\text{por } \cos \phi = 1 - \frac{2}{(1 + \alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \theta + 1} \text{ e } \cot g \theta = (1 + \alpha) \operatorname{tg} \left(\frac{\phi}{2} \right).$$

A secção de choque por elétron para os fótons espalhados com um ângulo sólido $d\Omega$ em uma direção ϕ foi calculada no domínio da mecânica quântica por Klein e Nishima, sendo (SIEGBAHN, 1979):

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{hv'}{hv} \right) \left(\frac{hv}{hv'} + \frac{hv'}{hv} - \operatorname{sen}^2 \phi \right) \quad (15)$$

Substituindo a equação (12) na equação (15),

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos \phi)]^2} \left[1 + \cos^2 \phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos \phi)^2}{[1 + \alpha(1 - \cos \phi)]} \right] \right\} \quad (16)$$

No limite de baixas energias dos fótons, para $\alpha \ll 1$, a equação (16) constitui-se a secção de choque para o espalhamento Thomson dada pela equação (9).

Realizando a integral da equação (16) é encontrada a secção de choque total do espalhamento Compton, expressa por:

$$\sigma_e = 2\pi \cdot r_0^2 \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\} \quad (17)$$

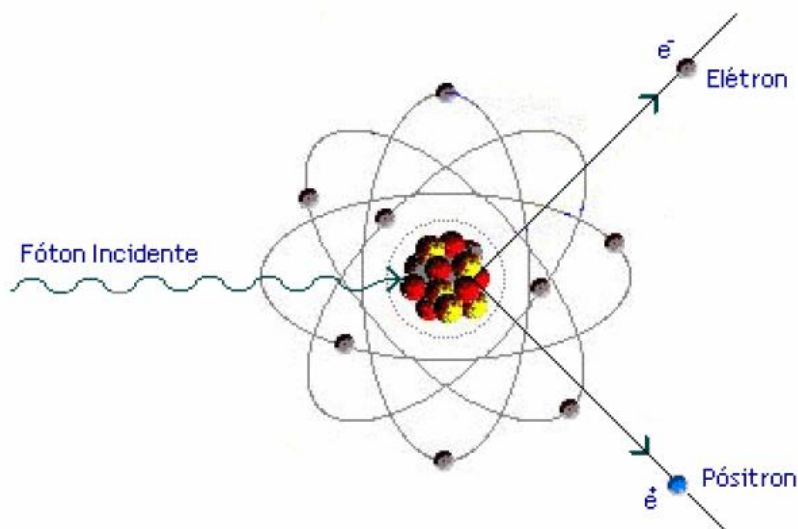
4.4.5 Produção de Pares

O processo de produção de pares constitui também um processo de absorção de energia dos fótons incidentes num material qualquer. Dentre os processos físicos, descritos aqui, da interação da radiação eletromagnética com a matéria, a produção de pares elétron-pósitron é o único que não possui análogo clássico, ou seja, ele não pode ser entendido através das bases da física clássica.

Para o caso da interação dos fótons de raios X de energias bem menores que 1,02 MeV, com a matéria, que configura o caso de medidas de XRF, a produção de pares elétron-pósitron obviamente não ocorre e será discutida aqui por uma questão de completeza.

Neste fenômeno um fóton de alta energia interage com a matéria em uma interação com o campo elétrico do núcleo de um átomo constituinte do material, sendo toda a sua energia convertida na formação de um par elétron-pósitron, onde o elétron e o pósitron saem em direções opostas com uma certa energia cinética. Isto pode ser visto na ilustração esquemática da Figura 10.

Figura 10 – Formação de pares elétron-pósitron (MOREIRA, 2006).



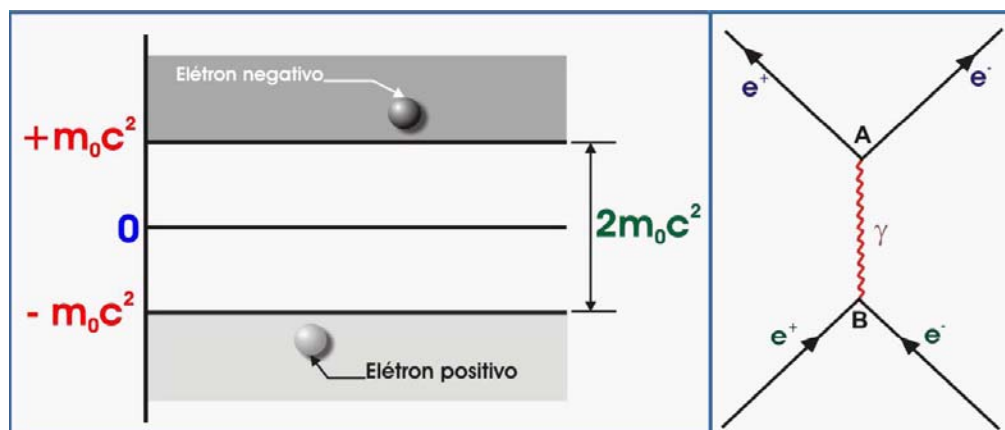
O pósitron é a anti-partícula do elétron. Ele possui as mesmas características que o elétron, possuindo mesmo valor numérico de carga, porém com sinal contrário, mesmo valor de momento magnético, mas também com sentido contrário ao do elétron.

A produção de pares foi observada experimentalmente por Anderson em 1933 durante suas pesquisas sobre raios cósmicos (EISBERG, 1979).

Como este processo não possui analogia com nenhum fenômeno explicado através de um modelo clássico, seu entendimento só foi possível aliado a resultados experimentais e com a grande contribuição do físico matemático inglês Paul Adrien Maurice Dirac à física quântica com uma equação que leva seu nome, equação de Dirac.

Para que a equação de Dirac seja resolvida, deve-se considerar que o elétron pode ser encontrado em dois estados quânticos, um estado caracterizado por uma energia positiva e o outro caracterizado por uma energia negativa. Mais tarde foi descoberto que para um elétron livre os únicos valores de energias possíveis eram maiores que $+m_0c^2$ ou menores que $-m_0c^2$, onde os elétrons não poderiam estar em uma região entre essas duas energias. A Figura 11 mostra de maneira esquemática as regiões de energias possíveis para os elétrons livres e o intervalo de energias proibidas.

Figura 11 – Níveis de energia para um elétron relativístico segundo a teoria de Dirac e o diagrama de Feynman (RODRIGUES, 2004).



Porém um elétron livre com energia negativa não possui significado físico real e a explicação ou interpretação para este fenômeno vem da mecânica quântica (KAPLAN, 1983).

De acordo com as leis da mecânica quântica um elétron pode ser transmitido através de uma transição descontínua de um estado de energia positiva a um estado de energia negativa. Dirac deu uma interpretação física para este fenômeno puramente quântico, quando supôs que todos os estados de energia negativa estão sempre ocupados e que os elétrons que são observados fisicamente são os elétrons dos estados de energia positiva.

À medida que os elétrons do estado de energia negativa fossem removidos, por exemplo, pela interação de um feixe de fótons com o campo nuclear, apareceriam buracos nesses estados de energia negativa onde esses buracos vazios possuiriam as características de partículas idênticas aos elétrons, porém com sinais de carga e momento magnético contrários. Essas partículas foram então identificadas como sendo pósitrons.

A produção de pares se torna relevante apenas para altas energias, para que o elétron seja removido do estado de energia negativa ele deve receber uma energia mínima $2m_0c^2$, que corresponde à 1,02 MeV para que assim possa chegar à região de energias possíveis positivas. A secção de choque diferencial para a formação de pares sendo emitido um pósitron com energia cinética dada por T_+ é expressa por (BURCHAM, 1974):

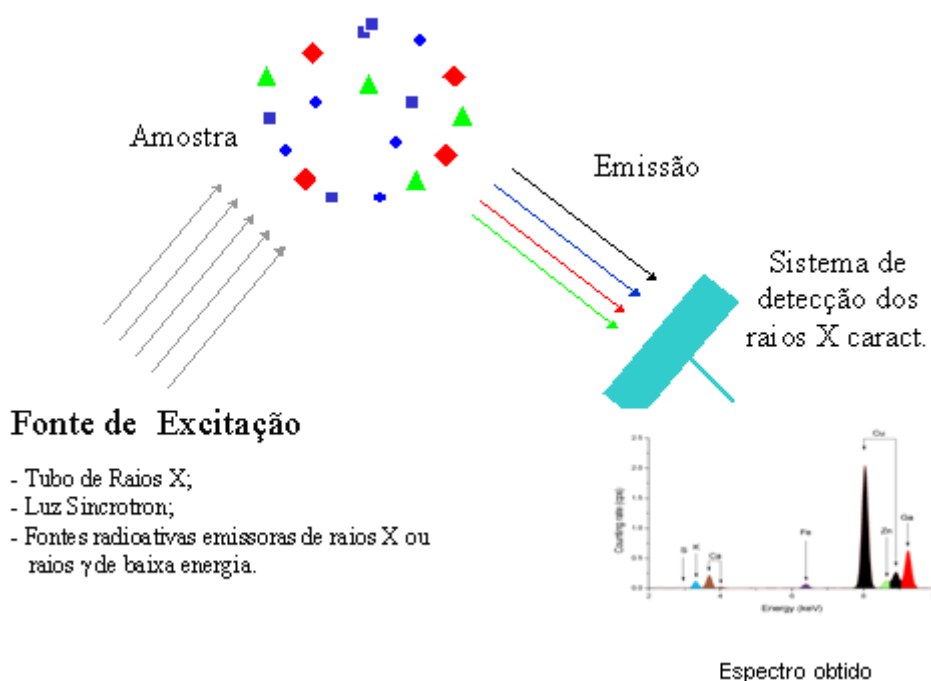
$$d\sigma_p = \frac{\sigma_0 Z^2 P}{h\nu - 2m_0c^2} dT_+ \quad (18)$$

onde $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_0} \right)^2 = 5,8 \times 10^{-32} m^2$ e $P = p(h\nu, Z)$ a distribuição de energia entre elétrons e pósitrons.

4.5 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X consiste em se utilizar um feixe de radiação eletromagnética para induzir os elementos químicos que compõem uma determinada amostra, de um determinado tipo de matriz, a emitirem raios X característicos.

Figura 12 – Etapas básicas da análise por ED-XRF (PARREIRA, 2007).



Essa análise baseia-se nas seguintes etapas: excitação dos elementos químicos constituintes da amostra, emissão dos raios X característicos

dos elementos excitados e por fim, detecção dos raios X característicos emitidos. A Figura 12 ilustra o processo.

4.5.1 Excitação dos Elementos Químicos

Para que ocorra a produção de raios X característicos emitidos por um átomo é necessário que uma fonte externa forneça a energia necessária para a ionização do átomo (fonte de excitação).

Tabela 1 – Radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por ED-XRF (NASCIMENTO FILHO, 1999).

radionuclídeo	meia-vida (anos)	tipo de desintegração*	energia do fóton (keV)	emissão (%)
Fe-55	2,7	CE	6 (Mn K)	28,5
Pu-238	86,4	α	12-17 (U L)	13,0
Cd-109	1,29	CE	22 (Ag K) 88 γ	107,0 4,0
I-125	0,16	CE	27 (Te K) 35 γ	138,0 7,0
Pb-210	22	β	11-13 (Bi L) 47 γ	24,0 4,0
Am-241	428	α	14-21 (Np L) 60 γ	37,0 36,0
Gd-153	0,65	CE	41 (Eu K) 70 γ 97 γ 103 γ	110,0 2,6 30,0 20,0
Co-57	0,74	CE	6,4 (Fe K) 14 γ 122 γ 136 γ	??? 8,2 88,9 8,8

* CE = captura eletrônica; α = partícula alfa; β = partícula beta negativa; γ = raio gama

Em outras palavras, a energia a ser utilizada na excitação do átomo deve ser maior que a energia de ligação dos elétrons, denominada energia de corte de absorção.

Na Tabela 1 estão descritos os radionuclídeos mais utilizados como fontes de excitação em análises por fluorescência de raios X por dispersão de energia.

O processo de excitação da amostra pode ocorrer de várias maneiras. A excitação pode se dar por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; por incidência de partículas alfa, partículas beta negativas, raios X e gama de baixa energia emitidos por radionuclídeos; ou até mesmo por raios X de um espectro contínuo, provenientes de um tubo de raios X.

Já no processo em que são utilizadas fontes radioativas, emissoras de raios gama de baixa energia, partículas alfa, partículas beta negativas, não há necessidade de um equipamento eletrônico sofisticado e caro. Neste caso a excitação é menos dispendiosa, mais barata, de mais fácil operação. Porém há uma perda de sensibilidade analítica, pois possuem intensidades inferiores às máquinas geradoras de raios X, e a desvantagem de requerer um sistema de blindagem radiológica devido à emissão contínua de radiação.

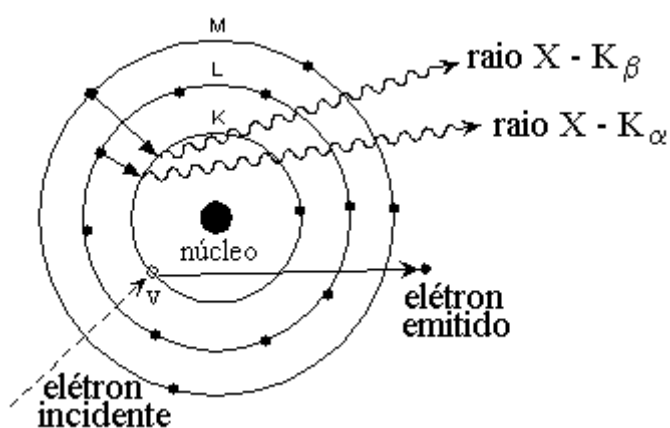
Na excitação por partículas aceleradas onde são utilizados elétrons, prótons ou íons o processo é relativamente caro e dispendioso, pois são empregadas máquinas sofisticadas e caras, as quais são capazes de gerar altas tensões elétricas de baixíssimas flutuações para a aceleração adequada das partículas.

O tipo de sistema de excitação mais utilizado é o que se utiliza como fonte de excitação as máquinas geradoras de raios X, porém para certos tipos de amostras, como por exemplo, amostras em que se tem o conhecimento prévio de uma alta concentração dos elementos a serem estudados, empregam-se fontes radioativas sem nenhum problema. Escolhendo-se de maneira adequada o radionuclídeo que será usado como fonte de excitação, pode-se dar maior ênfase a uma determinada faixa de elementos químicos que se objetiva analisar.

4.5.2 Linhas Espectrais

Quando um átomo de um dado elemento químico é devidamente excitado, ocorre a ejeção de elétrons das camadas mais internas deste átomo (efeito fotoelétrico), ficando assim, vacâncias a serem preenchidas nessas camadas. Em consequência disto, elétrons de níveis eletrônicos mais externos realizam um salto quântico para ocupar essas vacâncias.

Figura 13 – Emissão de raios X característicos para as correspondentes transições eletrônicas.



Cada transição eletrônica é acompanhada pela emissão de energia na forma de um fóton monoenergético de raio X, que depende do tipo de transição eletrônica dos elétrons no átomo, ou seja, da diferença entre os níveis inicial e final (linhas espectrais), sendo impossível existir dois átomos de elementos químicos diferentes com as mesmas energias para uma mesma transição. Por exemplo, a transição entre os níveis L e K de cada átomo, como mostra a Figura 13.

Cada estado energético do átomo é caracterizado por uma seqüência de números quânticos que dão as informações quânticas do estado.

Cada estado quântico é caracterizado pelos seguintes números quânticos: n, l, m_l, s, m_s, j e m_j . O número quântico $n = 1, 2, 3, \dots$, é denominado número quântico principal, ele especifica os níveis quânticos K, L, M, ..., caracterizados pela seqüência numérica de n , respectivamente. Este número

representa os níveis discretos de energia, por isso pode possuir qualquer número inteiro, como mostrado anteriormente. O número quântico $l = 0, \dots, (n - 1)$ é conhecido como número quântico de momento angular orbital do elétron; o número quântico $m_l = -l, (-l + 1), \dots, 0, 1, 2, \dots, +l$ é o número quântico relacionado à componente z do momento angular orbital do elétron; s é o número quântico de spin intrínseco do elétron, sendo $m_s = -\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$ o número quântico relacionado com as duas possíveis projeções do spin intrínseco antiparalela ou paralela; $j = |l - s|, \dots, |l + s|$ é o número quântico de momento angular total devido ao resultado do acoplamento dos números quânticos l e s do elétron.

As transições eletrônicas ocorridas na eletrosfera de um átomo, que conseqüentemente culminam na emissão das linhas espectrais dos raios X característicos para um dado átomo de um elemento, não ocorrem de maneira aleatória, mas sim são governadas pelas leis da mecânica quântica. Uma condição básica para as transições eletrônicas é que elas devem obedecer às regras de seleção, dadas por:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l \geq \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

A Figura 14 mostra um diagrama parcial dos níveis de energia referentes às transições que levam à emissão das linhas espectrais K e L. Já a Figura 18 mostra um diagrama para as linhas K do elemento químico manganês (Mn).

Figura 14 – Diagrama parcial dos níveis de energia para as linhas espectrais das séries K e L de um elemento (CESAREO, 2000).

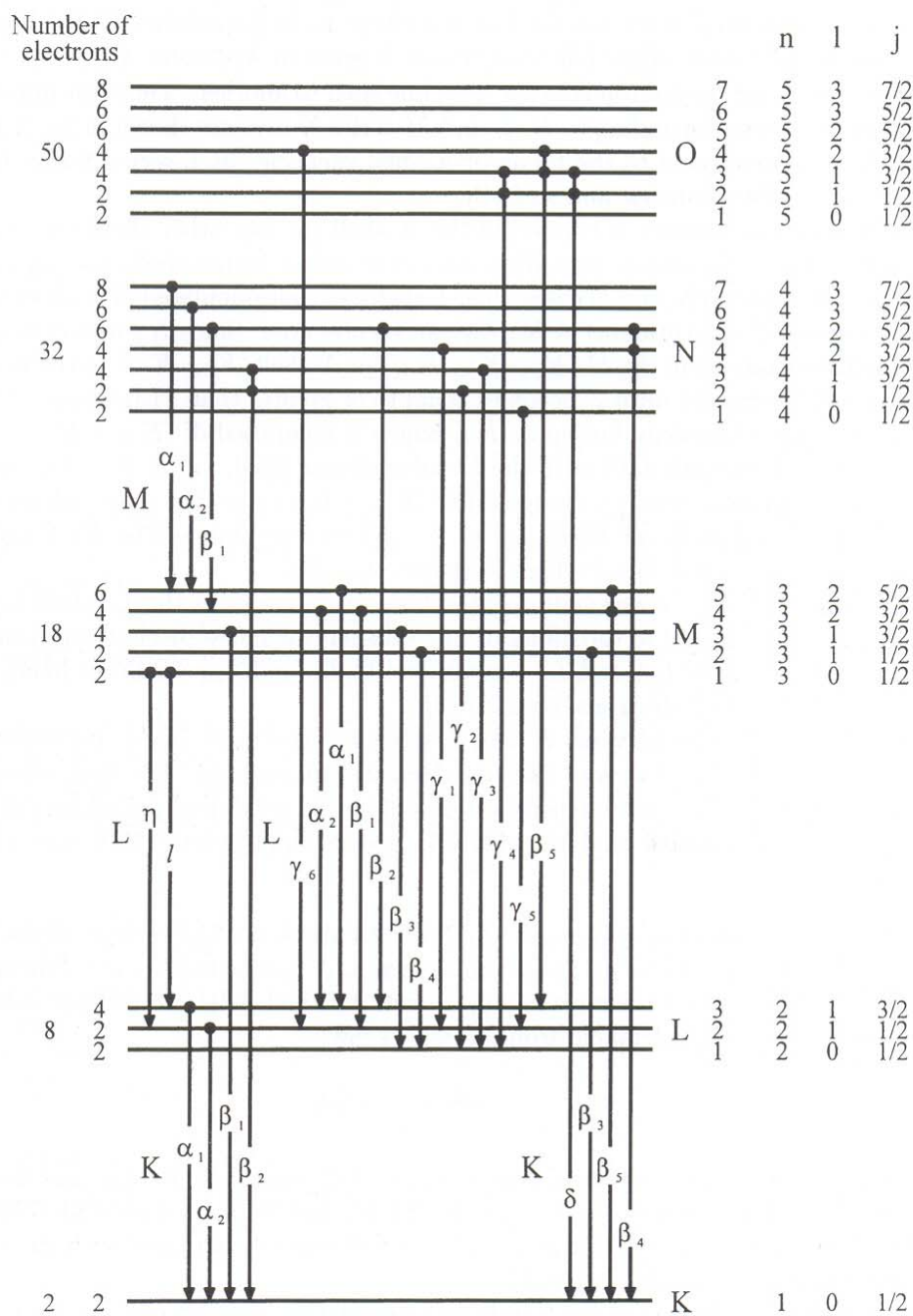
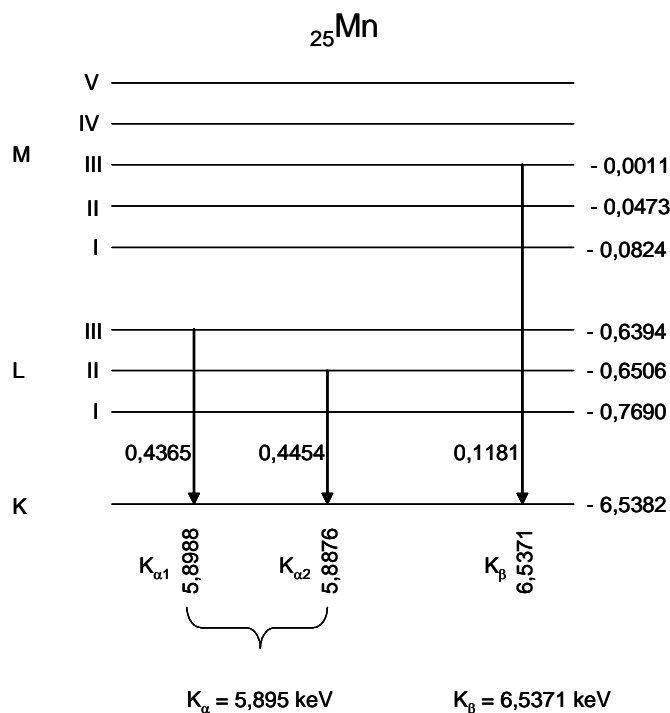


Figura 15 – Diagrama parcial dos níveis de energia para as principais linhas K do Mn (PARREIRA, 2007).



A energia de corte de absorção pode ser calculada de maneira aproximada através da equação (19) (KAPLAN, 1983):

$$E = \frac{me^2(Z-b)^2}{8\varepsilon_0 h^2 n^2} \quad (19)$$

sendo E a energia de ligação eletrônica (joules), m a massa de repouso do elétron com valor numérico de $9,11 \cdot 10^{-31}$ kilogramas, e a carga elétrica do elétron com valor em módulo de $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, Z o número atômico do elemento emissor dos raios X, b a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente, ε_0 a permissividade elétrica no vácuo com valor de $8,8534 \cdot 10^{-12}$ Coulombs.Newton⁻¹.metro⁻², h a constante de Planck que possui o valor $6,625 \cdot 10^{-34}$ Joules.s, e n o número quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.),

A equação (19) pode ser dada em Joules por:

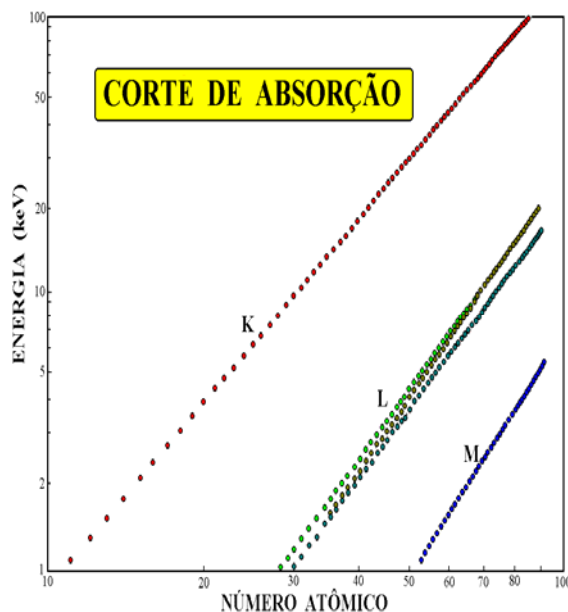
$$E = 2,18 \times 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (20)$$

ou em unidades de elétron-Volt, sabendo que $1\text{ev} = 1,6 \times 10^{-19}$ Joules, por,

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (21)$$

Através das equações (20) e (21), pode ser observado que a energia de corte de absorção ou energia de ligação para um dado nível é proporcional ao número atômico do elemento, ou melhor, a energia de corte é diretamente proporcional a um polinômio de grau 2 em Z (número atômico).

Figura 16 – Corte de absorção dos elétrons nas camadas K, L e M em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).



Na Figura 16 é mostrado um gráfico em escala logarítmica da energia de corte de absorção em função do número atômico para os níveis K, L e M.

Como os raios X característicos são emitidos a partir de uma dada transição eletrônica, que está relacionada com a diferença de energia de ligação entre os níveis quânticos inicial e final, é intuitivo concluir que a energia dos raios X

característicos também sejam diretamente proporcional a um polinômio de grau 2 em Z (número atômico). A equação (21) permite calcular a energia de um raio X característico emitido por consequência da transição eletrônica entre os níveis n_i e n_f .

$$E_X = E_{n_i} - E_{n_f}$$

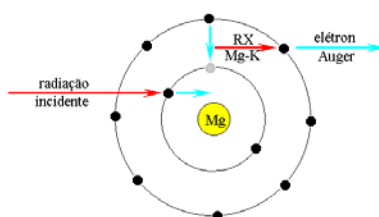
$$E_X = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n_i^2} - 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n_f^2} \quad (22)$$

$$E_X = 13,65(Z-b)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (23)$$

4.5.3 Produção de Fluorescência

A intensidade de emissão das linhas espectrais dos raios X característicos de um elemento químico qualquer como, por exemplo, a linha $K_{\alpha 1}$, depende dos seguintes eventos probabilísticos: da probabilidade dos fótons incidentes ionizarem o átomo na camada k, da probabilidade da vacância criada na camada K ser preenchida por um elétron da camada L_{III} e da probabilidade do fóton $k_{\alpha 1}$ não ser absorvido pelo próprio átomo e emitir um elétron Auger como mecanismo de desexcitação do átomo (efeito Auger) (APPOLONI, 2007).

Figura 17 – Efeito Auger para um átomo de Mg (NASCIMENTO FILHO, 1999).



O efeito Auger, também conhecido como efeito fotoelétrico interno, corresponde ao fenômeno de liberação do excesso de energia que pode ocorrer em um átomo excitado. Este processo de desexcitação dos átomos consiste em uma transição eletrônica não acompanhada de radiação, com ejeção de um elétron a partir de um estado inicial do átomo com uma vacância na camada eletrônica mais interna. Inicialmente, um átomo neutro recebe uma radiação com certa quantidade de energia, capaz de retirar um elétron de sua camada eletrônica K, deixando-o com uma vacância nesta camada. Nos átomos leves, há grande possibilidade de que a vacância criada seja preenchida por um elétron proveniente das camadas eletrônicas externas, por uma transição não radioativa. Esta transição é acompanhada da ejeção de um elétron com energia cinética igual à diferença entre a energia do raio X K e a energia de ligação do elétron da camada eletrônica externa (KAPLAN, 1983). Os elétrons emitidos são denominados elétrons Auger (KNOLL, 1999). A Figura 17 mostra um esquema ilustrativo do efeito Auger. O efeito Auger é bastante significativo para elementos de baixo Z (APPOLONI, 2007).

O primeiro evento probabilístico restringe-se ao fato de que os fótons sejam absorvidos pela matéria, mais especificamente pelos seus átomos constituintes e que suas energias sejam transferidas para os elétrons, ocasionando assim a ionização do átomo. Dessa forma o coeficiente de absorção de massa μ ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), o qual corresponde a uma somatória dos coeficientes de absorção de massa dos efeitos, fotoelétrico, Compton e produção de pares, é dado por:

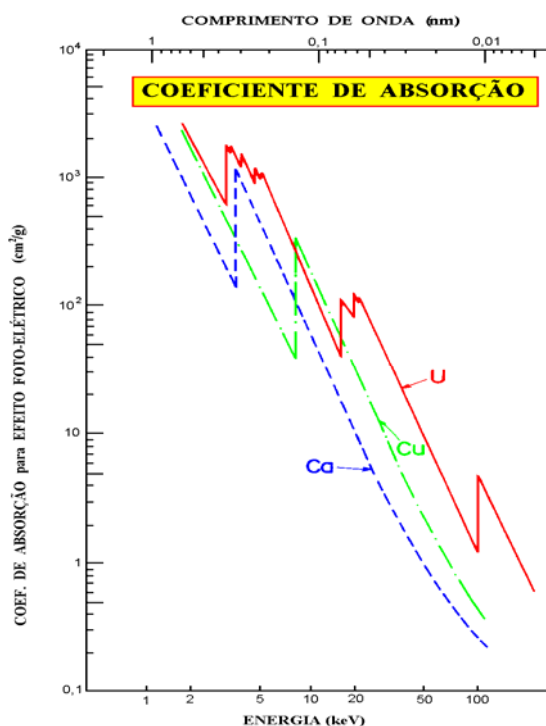
$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) + \kappa(E) \quad (24)$$

onde $\tau(E)$ é o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), $\sigma(E)$ corresponde ao coeficiente de absorção de massa para o espalhamento Compton ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) e $\kappa(E)$ é o coeficiente de absorção de massa para a produção de pares (KAPLAN, 1983).

Para energias menores que 1,02 MeV não há produção de pares e o termo que corresponde ao coeficiente de absorção de massa para a produção de pares não existe, pois absorção de fótons para a produção de pares só acontece para energias maiores que 1,02 MeV. Assim para a fluorescência de raios X o termo $\kappa(E)$ é nulo.

Para o intervalo de energias de excitação de 100 keV à 1,02 MeV o efeito predominante na interação dos fótons com a matéria é devido ao espalhamento Compton, portanto para essa faixa de energia o termo dominante no coeficiente de absorção de massa total é o termo $\sigma(E)$. Entretanto, para a fluorescência de raios X que ocorre em uma faixa de energia de excitação até 100 keV, o efeito dominante na absorção de fótons pela matéria é o efeito fotoelétrico.

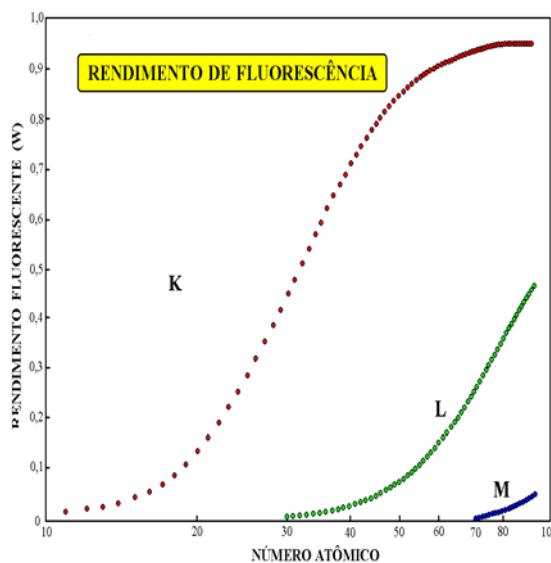
Figura 18 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico em função da energia, para os elementos cálcio, cobre e urânio (NASCIMENTO FILHO, 1999).



Na Figura 18 está representada a dependência do coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico em função do feixe de radiação incidente para os seguintes elementos, cálcio (Ca), cobre (Cu) e urânio (U). As variações bruscas apresentadas no gráfico são conhecidas como cortes de absorção K_{ab} . Os valores das energias correspondentes a essas descontinuidades são as energias necessárias para a ionização de cada nível quântico correspondente, ou seja, para que haja a ionização do nível K o feixe de excitação deve possuir uma energia superior ao valor da energia K_{ab} .

Nesta figura ficam bem evidentes os cortes de absorção para o nível quântico K para os elementos Ca e Cu; juntamente com o corte para o nível K, e para os níveis L e M, com 3 sub-níveis e 5 sub-níveis, respectivamente; para o elemento U.

Figura 19 – Rendimento da fluorescência dos níveis K, L e M em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).



O segundo evento probabilístico, relacionado com a probabilidade de transição, sedimenta-se no escopo das leis da mecânica quântica, sendo responsável, em princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral (VAN GRIEKEN, 2002). A Figura 22 mostra o rendimento da fluorescência de raios X para os níveis quânticos K, L e M em função do número atômico.

Por último, a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger, está intimamente relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada K de um dado elemento químico i de interesse, definida pela seguinte equação:

$$w_i = \frac{N_f}{N_K} \quad (25)$$

onde N_f é o número de fótons de raios X característicos que efetivamente são emitidos e conseguem emergir do átomo, e N_k o número de vacâncias produzidas no nível quântico K. Seguindo o mesmo raciocínio, pode-se determinar o rendimento de fluorescência de raios X que ocorre para os outros níveis quânticos do átomo, sendo o rendimento para os níveis L, M, N,..., mais baixo devido à menor probabilidade de ocorrer fluorescência nestes níveis.

4.5.4 Detecção e Medida dos Raios X

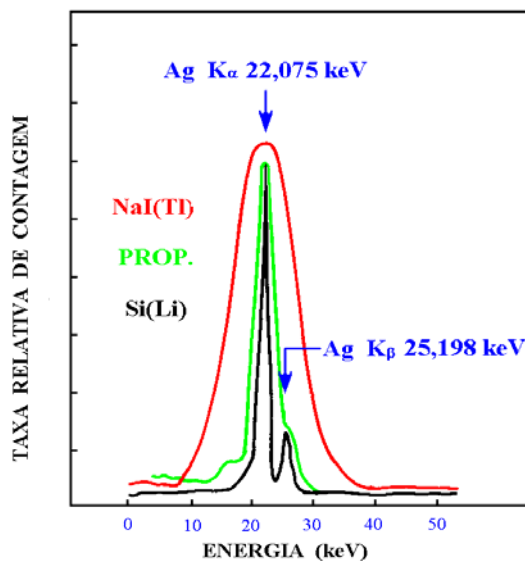
A caracterização (separação) dos raios X emitidos por uma amostra, para a identificação de seus elementos, pode ser feita através da dispersão por comprimento de onda ou por energia dos fótons emitidos. Para a variante ED-XRF, a equação (22) torna-se indispensável no entendimento da proporcionalidade entre a energia, ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector, e o elemento químico que está sendo analisado.

A detecção dos fótons de raios X característicos pode ser realizada pelos seguintes detectores: detector proporcional, detector de cristal cintilador de iodeto de sódio NaI (TI) e pelos detectores semicondutores de Si(Li), Si-PIN e Ge(Li).

Nos sistemas de ED-XRF, onde a análise por fluorescência de raios X é baseada na dispersão de energia dos fótons de raios X característicos, são necessários detectores de alta resolução que consigam separar com alta precisão dois picos de energias próximas, pois são medidos raios X de várias energias diferentes.

A Figura 23 mostra a resolução em energia para os detectores proporcional, cristal cintilador de iodeto de sódio NaI(TI), e semicondutor de Si(Li) para fótons de raios X de 22,1 e 25,2 keV emitidos pelo elemento químico prata (Ag).

Figura 20 – Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata (NASCIMENTO FILHO, 1999).



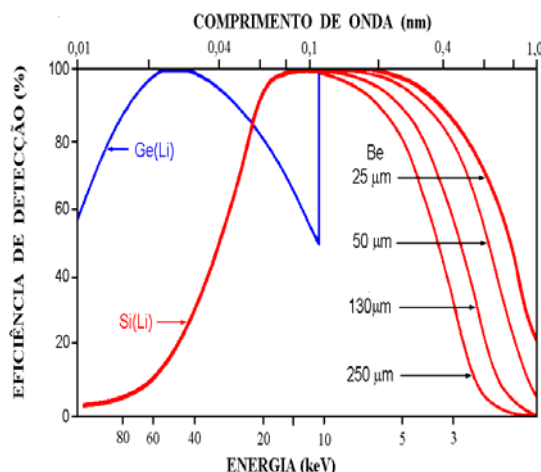
Os detectores de Si(Li) são detectores semicondutores compostos por uma zona empobrecida de silício, tipo p, e uma zona empobrecida com lítio, tipo n. Os fótons entram no detector e interagem com o silício produzindo pares elétrons-buracos numa região com existência de um desequilíbrio de cargas, denominada região de depleção. Esses portadores de carga (elétron-buraco, tipo p e n) são atraídos para as extremidades do cristal devido à ação do campo elétrico produzido pela diferença de tensão aplicada no cristal semiconductor. A carga armazenada produz um pulso proporcional à quantidade de energia depositada no detector pelos fótons de raios característicos (KNOLL, 1999).

Esses detectores necessitam de uma energia de aproximadamente 3 eV para que a radiação ionizante produza um par elétron-buraco no Si, o que resulta em uma ótima resolução em energia, da ordem de 185 eV para a linha de 5,9 KeV da fonte de ⁵⁵Fe (KNOLL, 1999). Portanto, na análise por ED-XRF são utilizados os detectores semicondutores de silício ativado com lítio, Si(Li), e de germânio ativado com lítio.

De modo geral, um equipamento com detector semiconductor de Si(Li) possui uma melhor eficiência na detecção das linhas espectrais K emitidas pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e as linhas espectrais L de elementos mais pesados. Já para linhas espectrais de fótons de

raios X de energias mais altas emitidas por elementos com número atômico maior que 50, um equipamento com um detector de Ge(Li) é mais utilizado por possuir uma maior eficiência (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Figura 21 – Eficiência relativa dos detectores semicondutores de Si(Li) e de Ge(Li) (NASCIMENTO FILHO, 1999).



A Figura 24 mostra a eficiência dos detectores semicondutores de Si(Li) e de Ge(Li) para diversas espessuras da janela de berílio (Be).

Os detectores semicondutores possuem uma boa resolução e grande eficiência para as faixas de elementos citados acima. Porém possuem uma grande desvantagem, pois o cristal semicondutor precisa ser mantido à temperatura do nitrogênio líquido, cerca de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a processos dinâmicos dos átomos de lítio à temperatura ambiente, que causam a destruição das principais propriedades desses detectores.

Na obtenção dos espectros nas medidas por dispersão de energia são utilizados, basicamente, um analisador de pulsos multicanal acoplado a um sistema de aquisição de dados, e um computador. Nesta análise, é a área sob o pico que é proporcional à intensidade dos fótons de raios X emitidos por um elemento e conseqüentemente proporcional à concentração do elemento em questão.

O detector usado neste trabalho foi o de semicondutor Si-PIN cujo princípio é semelhante ao do Si(Li), ou seja, o pulso eletrônico é devido a produção de pares elétron-buraco. Este detector é tipo p-n com o elemento silício na região

interna, entre os tipos p e n do detector e funciona sendo refrigerado por efeito Peltier, sem a necessidade de um sistema de arrefecimento com nitrogênio líquido.

4.6 ANÁLISE QUALITATIVA

Uma análise puramente qualitativa em metodologias de caracterização elementar de uma dada amostra de interesse é definida como aquela que possui o principal objetivo de verificar a presença ou a ausência de alguns elementos químicos na matriz sob análise. Na definição da Comunidade Européia isso é expresso como: “avaliação da presença ou ausência de um ou mais elementos em uma amostra devido às suas propriedades físicas e químicas” (657/EC, 2002).

Muitas técnicas analíticas de caracterização química, com diferentes metodologias empregadas, são atualmente utilizadas na análise de variados tipos de matrizes. A escolha da técnica, da metodologia empregada e do tipo de análise a ser aplicada depende fortemente do tipo de resposta que se almeja encontrar. Sendo assim, para muitos estudos torna-se suficiente, e não menos importante, apenas a avaliação da presença ou da ausência de alguns elementos químicos constituintes de uma amostra em análise, ou seja, a identificação dos elementos, ficando para uma segunda análise mais refinada a quantificação destes elementos.

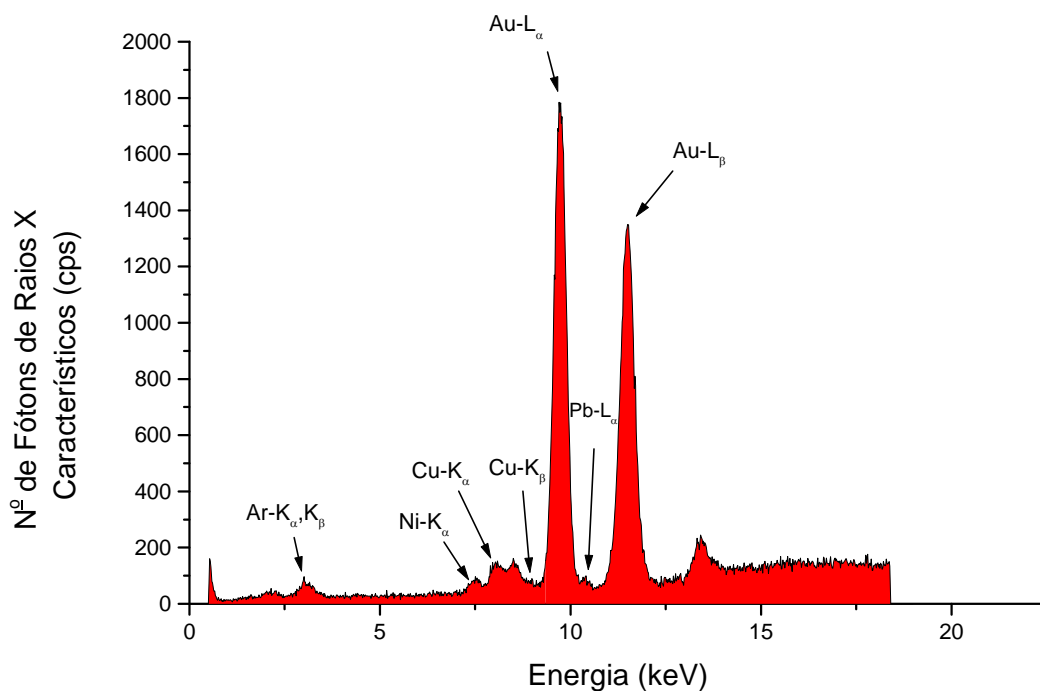
Este tipo de análise acontece em alguns casos de estudos de rotina de laboratórios onde às vezes o principal interesse em uma primeira análise é a identificação de determinados elementos na amostra antes de se requerer uma estimativa da concentração dos mesmos por meio de um estudo quantitativo.

Como um exemplo, a avaliação de uma amostra metálica cujo objetivo seja determinar a presença de metais nobres como ouro (Au) e prata (Ag), ao invés de tentar quantificar esses elementos na amostra como uma primeira etapa, poderia ser suficiente assegurar se eles estão presentes abaixo ou acima de um determinado nível de concentração (GALVÃO, 2007).

Na Figura 22 é apresentado um espectro referente a uma única medida realizada em uma caneta com aspecto dourado, do acervo do Museu Histórico Nacional do Rio de Janeiro, atribuída à época do Império no Brasil. Há a presença das linhas L do elemento químico ouro (Au) com intensidade muito maior

do que para os outros elementos medidos. Isso é um indicativo da presença do metal precioso ouro (Au) na liga metálica da caneta.

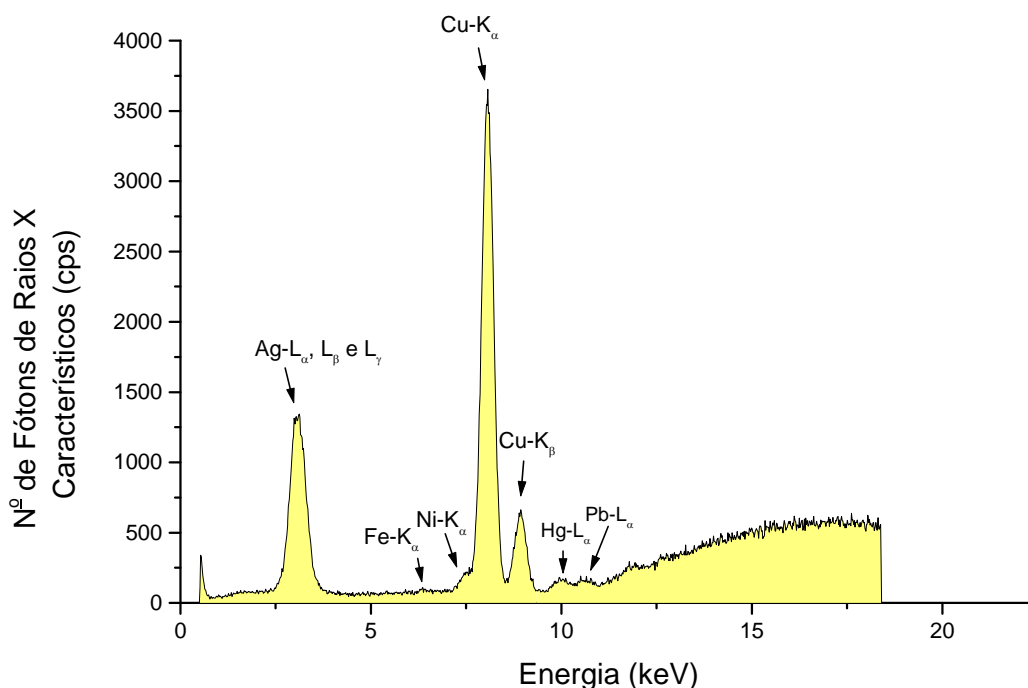
Figura 22 – Espectro em energia referente à única medida realizada em uma caneta dourada do acervo do Museu Histórico Nacional-RJ atribuída à época do Império (GALVÃO, 2007).



Já a Figura 26 mostra um espectro de uma peça analisada pelo sistema de Fluorescência de Raios X PXRFLFNA-02 que não apresenta as linhas do elemento ouro (Au). A peça analisada é um porta guardanapos também atribuída à época do Império no Brasil. No entanto há um aumento no pico da prata que aparece no espectro da Figura 26 em virtude do tubo de Raios X do sistema de Fluorescência possuir um alvo de prata (Ag).

Sendo assim, seguindo o mesmo raciocínio que anteriormente pode-se inferir que o porta guardanapos possui em sua constituição uma liga metálica que contém o metal precioso prata (Ag).

Figura 23 – Espectro em energia referente à medida 1 de um porta guardanapos do acervo do Museu Histórico Nacional-RJ datado da época do Império (GALVÃO, 2007).



Métodos qualitativos são usados neste caso como técnicas de mapeamento antes da quantificação por métodos rotineiros o que possibilita a redução no tempo e no custo das análises (TRULLOLS, 2004).

4.7 ANÁLISE QUANTITATIVA

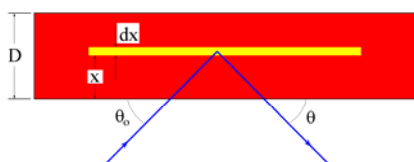
Para a realização de uma análise quantitativa é extremamente importante a familiaridade e a aplicação de uma equação matemática, que traduza a correlação entre intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos e suas concentrações numa amostra de um dado tipo de matriz. Neste tipo de análise o objetivo é a quantificação de alguns elementos químicos presentes na amostra por meio da utilização do método dos parâmetros fundamentais.

No item a seguir, item 4.7.1, será feita uma discussão sobre a equação dos parâmetros fundamentais, sua aplicabilidade e não aplicabilidade em alguns casos para estudos quantitativos em certas matrizes.

4.7.1 Equação dos Parâmetros Fundamentais

Como já dito anteriormente, a técnica denominada por fluorescência de raios X possui a grande capacidade de correlacionar as intensidades dos raios X característicos (número de fótons emitidos por unidade de tempo) emitidos pelos elementos químicos de uma amostra (de um tipo qualquer de matriz que se deseja analisar), à medida que a mesma é submetida a um sistema adequado de excitação.

Figura 24 – Geometria de excitação para um feixe de raios X monoenergético incidente em uma amostra de espessura D (NASCIMENTO FILHO, 1999).



Supondo um feixe monoenergético de raios X, como o emitido por fontes radioativas, para a excitação dos elementos químicos de uma amostra homogênea com espessura regular, representado de maneira ilustrativa na Figura 24, é necessário considerar os seguintes eventos no processo de excitação: a probabilidade da radiação monoenergética atingir a camada dx localizada a uma profundidade x na amostra; a probabilidade da radiação monoenergética de produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada dx , produzindo assim raios X característicos; e a probabilidade do fóton de raio X característico $K\alpha$ produzido na camada dx não sofrer absorção pela própria amostra ao longo da espessura x e ser detectado pelo sistema de detecção gerando um pulso eletrônico, caracterizando assim uma contagem.

Levando em consideração todos esses eventos probabilísticos, pode-se chegar à equação matemática denominada equação básica dos parâmetros fundamentais, a qual é dada por:

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A_i \quad (26)$$

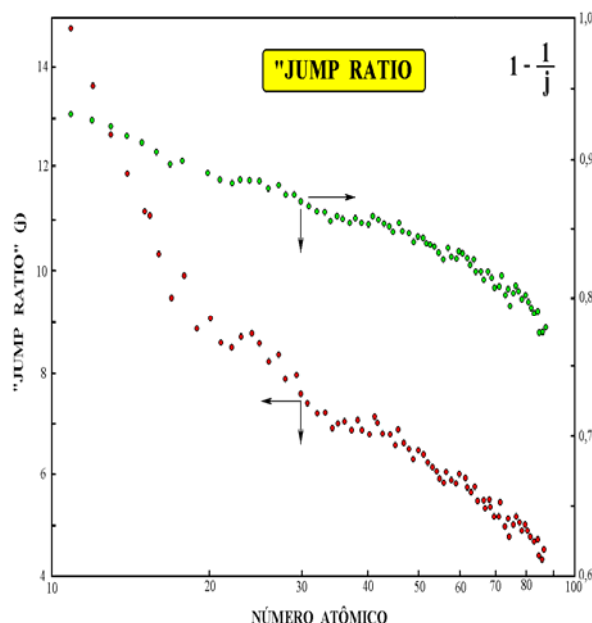
sendo I_i a intensidade líquida dos raios X (cps), C_i a concentração do elemento químico i de interesse (em gramas por grama de amostra), S_i a sensibilidade analítica elementar ($\text{cps}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) e A_i o fator de absorção da matriz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), referentes ao elemento i em questão.

A sensibilidade analítica do sistema S_i para um dado elemento i de interesse carrega consigo a dependência dos seguintes termos, ε , τ_i , w_i , j_i e f_i , além de um fator de geometria que é ajustado para uma dada configuração do sistema de medidas. O termo τ_i é o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) do elemento de interesse i para o feixe de fótons de excitação; w_i é o rendimento de fluorescência de nível quântico K para o elemento i ; j_i é denominado como razão de salto (*jump ratio*) do elemento i ; f_i é a fração de fótons emitidos como raios X $K\alpha$, ou seja, raios X provenientes de uma transição entre os níveis L e K no átomo do elemento i , e ε a eficiência do detector na energia dos fótons de raios X característicos.

Como foi visto na seção 4.5.3, a Figura 21 mostra os cortes de absorção para o efeito fotoelétrico dos elementos, cálcio (Ca), cobre (Cu) e urânio (U). Analisando a Figura 21, nota-se claramente que o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico possui dois valores para o mesmo valor de energia de corte, um valor superior e um valor inferior. O valor superior está associado à probabilidade de ionizar todos os níveis quânticos (níveis K , L , M ,...), ou seja, a probabilidade de se retirar elétrons desses níveis; já o valor inferior corresponde à probabilidade de ionizar os mesmos níveis quânticos, exceto o nível K (níveis L , M ,...).

A razão entre esses dois valores, superior e inferior, do coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico, fornece a probabilidade relativa de se ionizar todos os níveis quânticos; em outras palavras, é a probabilidade de se retirar elétrons de todos os níveis quânticos em relação à probabilidade da retirada de elétrons dos mesmos níveis, menos o nível K . Essa razão de probabilidades é denominada como razão de salto ou *jump ratio*. A Figura 25 ilustra a dependência da razão de salto (*jump ratio*) com o número atômico.

Figura 25 – Razão de salto em função do número atômico (NASCIMENTO FILHO, 1999).



O termo $\left(1 - \frac{1}{j_i}\right)$ representa probabilidade de se ionizar o nível quântico K em relação a todos os outros níveis quânticos do elemento i,

consequentemente o termo $\tau_i \cdot \left(1 - \frac{1}{j_i}\right)$ representa o número total de ionizações ocorridas na camada K para o elemento de interesse i, uma vez que τ_i é o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico para o mesmo elemento.

O valor da eficiência ε do detector é determinado pelas especificações do detector dadas pelo fabricante do equipamento, bem como as dimensões dos seus componentes, distância entre a amostra e o detector, condição de excitação (sob vácuo, sob uma atmosfera de ar, gás hélio, gás nitrogênio, etc). Com essas e outras especificações é possível realizar o cálculo teórico da eficiência do detector, levantando uma curva de eficiência.

O fator de absorção A_i pode ser determinado empiricamente para algumas situações experimentais através de métodos não muito complicados como, por exemplo, o método do irradiador (PARREIRA, 2007).

Portanto, a equação (26) fornece as informações pertinentes para uma análise quantitativa, onde a intensidade é obtida através das contagens dos

fótons de raios X característicos, por unidade de tempo de exposição da amostra à radiação de excitação, computados pelo sistema de aquisição. A sensibilidade elementar pode ser obtida experimentalmente através de medidas de padrões, ou seja, amostras em que estejam especificadas as concentrações dos elementos.

Dessa forma, para a aplicação da equação dos parâmetros fundamentais deve ser necessário o conhecimento prévio dos fatores físicos discutidos acima, bem como a determinação do fator de absorção A_i da amostra para o elemento de interesse i , o qual é definido como:

$$A_i = \frac{1 - e^{-\chi_i \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi_i \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (27)$$

onde ρ_0 é a densidade da matriz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), D é a espessura da amostra e χ_i é o coeficiente de absorção de massa total que é dado por:

$$\chi_i = \frac{\mu_{0i}}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu_i}{\text{sen}\theta} \quad (28)$$

sendo μ_{0i} e μ_i os coeficientes de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) para a energia dos fótons de excitação e dos fótons detectados, respectivamente.

O fator de absorção pode ser considerado $A_i = 1$ para amostras de pequenas espessuras como, por exemplo, filmes finos. Isso é possível porque o termo $\chi_i \cdot \rho_0 \cdot D$ na equação (27) tende a zero à medida que a espessura da amostra se torna diminuta ($D \rightarrow 0$). Neste caso não há maiores problema com relação ao fator de absorção na utilização da equação (26).

Já para o caso de amostras espessas ($D \rightarrow \infty$) o fator de absorção se configura como $A_i = \frac{1}{\chi_i \cdot \rho_0 \cdot D}$. Dessa forma, para a utilização da equação (26)

devem ser determinados todos os termos discutidos anteriormente, que em muitos casos não é uma tarefa fácil de ser realizada.

No entanto, neste trabalho foi utilizado um método alternativo com a hipótese de que as matrizes das amostras de referência multielementares são

semelhantes às das amostras analisadas. Com essa hipótese, acredita-se que os efeitos de auto-absorção e reforço são levados em consideração e as curvas de calibração utilizadas para a realização da análise quantitativa podem ser obtidas através de uma regressão linear simples.

4.7.2 Limite de Detecção

Uma grandeza bastante importante em análises químicas elementares é o Limite de Detecção. O Cálculo do Limite de Detecção determina qual o valor mínimo de concentração de um elemento químico i de interesse, analisado pelo método empregado, para que o mesmo seja detectado pelo sistema de medida.

O Limite de Detecção de um dado elemento i de interesse que compõem uma dada amostra é expresso na literatura, em especial em diversos trabalhos de espectrometria de Raios X, através da seguinte equação (desconsiderando o fator de Absorção) (CURIE, 1968):

$$LD_i = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_{BG,i}}{t}} \quad (29)$$

onde LD_i é o limite de detecção para o elemento i de interesse (g.cm^{-2}), IBG_i é a taxa de contagem ou intensidade (cps) do background (ou fundo) sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica ($\text{cps.g}^{-1}.\text{cm}^2$) do elemento i , e t é o tempo (s) de medida.

À primeira vista, pode surgir um grave equívoco devido à dependência explícita no tempo, levando a uma conclusão errada de que se pode melhorar o LD_i aumentando o tempo de medida para um dado sistema de medidas. No entanto, esta equação pode ser apresentada de uma maneira mais adequada de modo a ser entendida sem causar nenhum equívoco.

A estatística de medidas nucleares está baseada no número de eventos, ou seja, no número de contagem, e não sobre as taxas de contagem. A raiz quadrada da contagem de fundo ainda é contagem, e representa a contagem estatística da incerteza da medida ou o *background*, em princípio, o ruído do sinal. A

raiz quadrada de uma taxa de contagem não é mais uma taxa de contagem e, portanto, a sua aparição na equação do limite de detecção não possui uma lógica com a estatística de contagens (KUMP, 1997).

A taxa de contagem do *background* não é medida diretamente, mas é uma quantidade obtida pela razão entre o resultado da integração das contagens do *background* pelo tempo de medida t . Como já dito, a equação (29) define o limite de detecção e é calculado como uma intensidade líquida igual ao triplo da incerteza do *background* sob a linha do elemento de interesse.

Sendo a taxa de contagem do *background* como:

$$I_{BG,i} = \frac{BG_i}{t} \quad (30)$$

e utilizando o método de propagação de erros, tem-se:

$$\frac{\sigma_{I_{BG,i}}}{I_{BG,i}} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{BG_i}}{BG_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \quad (31)$$

A equação acima é o erro associado à taxa de contagem dada pela equação (29). O erro no tempo pode ser considerado desprezível, pois na maioria dos casos esse valor é muito pequeno, a equação (31) pode ser reduzida à:

$$\frac{\sigma_{I_{BG,i}}}{I_{BG,i}} = \frac{\sqrt{BG_i}}{BG_i} \quad (32)$$

A incerteza $\sigma_{I_{BG,i}}$ pode ser escrita então como:

$$\sigma_{I_{BG,i}} = \frac{\sqrt{BG_i}}{t} = \sqrt{\frac{I_{BG,i}}{t}} \quad (33)$$

Finalmente, considerando a definição de limite de detecção “intensidade líquida igual ao triplo da incerteza do *background* sob a linha do

elemento de interesse” pode-se escrever a seguinte equação para o limite de detecção:

$$LD_i = 3 \frac{I_{BG,i}}{S_i} \frac{\sqrt{BG_i}}{BG_i} \quad (34)$$

A equação (34) em sua natureza é idêntica a equação (29), sendo conceitualmente mais adequada, pois mostra de maneira explícita a dependência do limite de detecção sobre a razão entre a taxa de contagem $I_{BG,i}$ e a sensibilidade S_i , sobre o fator 3 que define o intervalo de confiança ou o critério estatístico para a intensidade mínima da linha espectral e sobre a razão $\frac{\sqrt{BG_i}}{BG_i}$ que representa a incerteza relativa do Background sob a linha espectral de interesse (KUMP, 1997).

Com isso, fixados os conceitos e a correta definição do limite de detecção para um dado elemento de interesse, o LD_i pode ser calculado. No entanto, sem qualquer equívoco com relação aos conceitos envolvidos é muito mais prático utilizar a equação (31) para realizar os cálculos dos limites de detecção para os elementos de interesse em uma investigação de caracterização química elementar utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF).

4.7.3 Limite de Quantificação

Uma grandeza muito importante em análises quantitativas é o limite de quantificação (CURIE, 1968). O limite de quantificação refere-se como o menor valor de concentração para o analito i de interesse que pode ser possível de se determinar para níveis aceitáveis de acurácia e precisão em um conjunto de medidas.

Uma discussão conceitual semelhante à realizada no item anterior torna-se válida também para o limite de quantificação, e por questões práticas o cálculo desta grandeza pode ser feito pela seguinte equação (desconsiderando o fator de absorção):

$$LQ_i = \frac{10}{S_i} \sqrt{\frac{I_{BG,i}}{t}} \quad (35)$$

4.7.4 Metodologia de Quantificação

Com a utilização das curvas de calibração construídas para os 10 elementos químicos analisados, obteve-se a equação de calibração referente a cada um dos elementos. A avaliação das curvas construídas, ou seja, a significância da regressão foi investigada por meio da Análise de Variância (ANOVA).

Tabela 2 – ANOVA para o ajuste através dos mínimos quadrados dos modelos lineares utilizados no ajuste dos dados experimentais.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	
% de variação explicada	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
% máxima de variação explicável	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$		

A “ANOVA” é uma ferramenta estatística que possui como objetivo avaliar a qualidade do ajuste de um modelo aplicado a um conjunto de dados experimentais, como por exemplo, no modelo utilizado em uma curva de calibração. A Tabela 2 mostra os fatores levados em consideração na Análise de Variância no ajuste de um modelo. Nesta Tabela, n_i é o número de repetições de medidas para um dado nível i da variável independente, m é o número de níveis distintos da variável independente, $n = \sum n_i$ é o número total de medidas realizadas e p é o número de parâmetros do modelo aplicado (neste caso e nos outros, o modelo será linear, portanto, $p=2$).

A soma quadrática residual SQ_r é composta pela soma quadrática devida ao erro puro SQ_{ep} e pela soma devida à falta de ajuste SQ_{faj} ($SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj}$). A SQ_r reflete apenas as informações sobre a dispersão das respostas (medidas) y_{ij} , em cada nível i , em torno de suas próprias médias, dando informação sobre o erro aleatório. Já o termo SQ_{faj} está associado a falta de ajuste do modelo com relação às respostas obtidas.

Admitindo que os erros associados no processo sigam uma distribuição gaussiana (normal), pode-se aplicar um teste verificando se a equação de regressão é, de fato, estatisticamente significativa. Quando não há relação nenhuma entre as variáveis, dependente e independente, de um modelo aplicado, pode-se considerar sem perda de generalidade que a razão entre as médias MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F (NETO, 2001).

Comparando a razão MQ_R/MQ_r com o valor tabelado de $F_{vR,vr}$, onde vR e vr configuram os respectivos graus de liberdade de MQ_R e MQ_r , para um certo intervalo de confiança desejado, caso $MQ_R/MQ_r > F_{vR,vr}$, há evidência estatística suficiente para acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis, dependente e independente, que estão sendo modeladas por uma dada curva, sendo o caso mais ideal $MQ_R/MQ_r > 10F_{vR,vr}$. Essa condição garante então que a regressão é estatisticamente significativa.

A média quadrática devida ao erro puro MQ_{ep} não depende do modelo escolhido e corresponde a uma estimativa da variância σ^2 atribuída as respostas obtidas, já a média quadrática devida á falta de ajuste MQ_{faj} depende do modelo e faz uma estimativa de σ^2 caso não haja falta de ajuste do modelo

empregado. Havendo falta de ajuste do modelo utilizado o valor de MQ_{faj} , além de estimar σ^2 , fará uma estimativa da falta de ajuste do modelo.

Para avaliar se o modelo utilizado para ajustar os dados possui ou não falta de ajuste, pode-se, como anteriormente, aplicar um teste F agora para a razão MQ_{faj}/MQ_{ep} . Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão bastante falta de ajuste do modelo utilizado, sendo considerado um ajuste adequado para o caso de $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{vfaj,vep}$.

4.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

A análise de agrupamento trata-se de uma técnica de análise estatística multivariada, que tem como objetivo extrair o máximo de informações das medidas referentes a um sistema que possui um conjunto de variáveis, como por exemplo, a composição química das amostras que serão analisadas neste trabalho (RIBEIRO, 2001). Essa técnica é indispensável para a interpretação dos dados quando existem muitas variáveis (mais de três) a serem analisadas simultaneamente, onde a representação dessas variáveis por meio de gráficos convencionais torna-se inviável.

O objetivo da análise de agrupamento é observar a formação de agrupamentos naturais das amostras à partir de suas similaridades e correlação, e tudo isso é feito numa estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas num sistema de grupos e subgrupos dependendo do grau de similaridade e correlação. Com isso, os dados são agrupados em "clusters", ou aglomerados, sendo que os resultados são apresentados na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma do tipo amostra versus similaridade, onde é possível visualizar a correlação e a similaridade entre as amostras analisadas. Os dendogramas representam os dados contidos em um espaço de múltiplas dimensões (FELICISSIMO, 2004).

Para agrupar as amostras em clusters, a análise de agrupamento se baseia na distância espacial entre as mesmas. A similaridade entre as amostras é avaliada medindo-se inicialmente as distâncias entre os pares de amostras e colocando num mesmo agrupamento aquelas amostras com menores distâncias entre si. A seguir, a distância entre esses pequenos agrupamentos é medida e estabelecem-se então novos agrupamentos e assim por diante até que todas as

amostras tenham sido enquadradas neste ou naquele grupo, segundo diferentes graus de similaridade. Esse procedimento é repetido até que todos os pontos sejam agrupados, ocasionando a construção do dendograma (RIBEIRO, 2001).

Há muitas maneiras de construir agrupamentos em um espaço n-dimensional. A maneira matemática mais básica para a análise da distância geométrica entre pontos que encontrou maior aplicação em trabalhos com resultados experimentais é a distância Euclidiana.

4.9 PLANEJAMENTO FATORIAL

Um Planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística utilizada em experimentos que envolvem dois ou mais fatores, ou seja, variáveis que interferem de maneira direta ou indireta nas respostas de interesse do experimento realizado (NETO, 2001). Estes fatores podem possuir valores discretos, quando se tratar de variáveis quantitativas, ou “níveis”, se as variáveis envolvidas forem qualitativas.

Ao realizar um Planejamento Fatorial o experimentador desenvolve todas as possibilidades de combinações dos fatores estudados entre seus níveis estabelecidos. Este estudo proporciona uma investigação a respeito do efeito de cada fator sobre a variável resposta, bem como os efeitos das interações entre os próprios fatores sobre a resposta que se deseja obter, ou seja, são investigadas todas as influencias de todas as variáveis experimentais, fatores e efeitos de interação sobre a resposta ou respostas.

Considerando uma investigação de k fatores em dois diferentes níveis o planejamento fatorial a ser desenvolvido necessitará obrigatoriamente de 2^k ensaios ou experimentos a serem realizados. Em um caso de 4 variáveis em dois níveis (k=4), é necessário realizar $2^4 = 16$ ensaios para a conclusão do planejamento fatorial, para 8 variáveis (k=8) serão necessários $2^8 = 256$ ensaios, e assim por diante (NETO, 2001).

Aos níveis dos fatores estudados podem ser atribuídos os sinais – (menos) para o nível inferior e + (mais) para o nível superior, enquanto que os sinais para os efeitos de interação, como por exemplo, efeito **13**, serão dados pela regra de multiplicação de sinais entre os sinais dos efeitos principais **1** e **3**. No entanto, antes mesmo de se realizar um Planejamento Fatorial é necessário estabelecer um

planejamento experimental. Qual a problemática a ser atacada? O que se conhece sobre o problema? O que é desconhecido? Quais os tipos de variáveis devem ser investigadas? Quais os tipos de respostas são desejados e quais podem ser obtidas experimentalmente? Quais as melhores técnicas ou metodologias devem ser empregadas? Essas e outras são as questões que devem ser respondidas antes mesmo que se comece qualquer experimento.

Sendo assim, este tipo de ferramenta estatística é aplicado a um sistema experimental em estudo após ser estabelecido qual a variável resposta que se deseja e quais são os principais fatores, ou seja, quais as variáveis que influenciam de maneira significativa a variável resposta ao serem manipuladas.

Após a definição dos principais fatores e a realização dos ensaios experimentais, pode ser construída a matriz de coeficientes de contrastes. A matriz dos coeficientes de contrastes é utilizada para o cálculo dos efeitos, principais e de interação, chamados de contrastes.

Tabela 3 – Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 24.

M	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

A Tabela 3 mostra a matriz de coeficientes de contrastes construída para um planejamento fatorial completo 24, a primeira coluna representando a média dos fatores, as quatro primeiras colunas representando os 4 fatores principais e as

demais colunas representando todas as possíveis interações entre os fatores principais.

Denominando a matriz por \mathbf{X} , tomando o produto $\mathbf{X}^t \mathbf{y}$, onde \mathbf{y}_i é o vetor coluna com os valores das respostas dos 16 ensaios para um dado elemento i de interesse. O contraste referente à média é dado pelo primeiro elemento do vetor coluna $\mathbf{X}^t \mathbf{y}$ multiplicado por $1/2^k$, onde k constitui o número de fatores. Já os demais contrastes são obtidos em ordem multiplicando os elementos correspondentes pelo fator $1/2^{k-1}$ (NETO, 2001).

$$X^t y_i = \begin{bmatrix} y_M \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 123 \\ 1234 \end{bmatrix} \quad (36)$$

Esse procedimento foi adotado para calcular todos os efeitos dos contrastes, principais e de interação, para os elementos analisadas no estudo da otimização dos equipamentos PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-02, com relação às quatro variáveis estudadas, posição do detector (x), posição do tubo de raios X (y), tensão elétrica no tubo (U) e corrente elétrica no tubo (i).

Calculados os efeitos, pode-se efetuar uma análise por meio de gráficos normais, que auxiliará na interpretação dos resultados obtidos. A análise através de gráficos normais é um importante recurso estatístico que auxilia não só na determinação dos efeitos significativos, bem como na diferenciação entre esses efeitos e os efeitos que são atribuídos somente a ruídos.

Para iniciar este tipo de análise é necessário ter em mente a noção de probabilidade cumulativa. Considerando que o conjunto de dados obedeça a uma distribuição gaussiana, dada pela equação (37), uma distribuição normal.

$$f(x)dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (37)$$

Considerando um valor qualquer da variável x que esteja sobre a curva, pode-se chamar de probabilidade cumulativa ou probabilidade acumulada à área da cauda da gaussiana à esquerda do valor da variável em questão. Um gráfico da probabilidade cumulativa numa distribuição normal corresponde a uma curva monotonicamente crescente, em forma de S que tende assintoticamente de zero à esquerda para 1 à direita (NETO, 2001).

No entanto, essa curva crescente em forma de S pode ser linearizada por meio de uma mudança de variável, modificando a escala do eixo das ordenadas, essa mudança consiste em expandir a escala simetricamente em torno do ponto correspondente a variável x de modo a expandir a curva em “S” para uma reta.

Sendo assim, para um conjunto de dados, pode ser associado a cada ponto a probabilidade acumulada do ponto central do intervalo que ele representa, fazendo um gráfico dessas probabilidades contra os valores das variáveis em uma escala linear, os pontos devem sobrepôr uma sigmóide. Efetuando a mudança de escala no eixo das ordenadas espera-se que os pontos se ajustem razoavelmente a uma reta.

Essa hipótese pode ser aplicada ao conjunto de valores dos efeitos dos contrastes calculados e ao serem colocados em um gráfico normal de efeitos contra variável normal padronizada, dada por:

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (38)$$

onde μ é a média populacional e σ o seu desvio padrão, com base no Teorema do Limite Central, pode-se considerar os valores dos efeitos como sendo retirados de uma distribuição aproximadamente normal, possuindo média $\mu=0$. Com isso, os valores que se ajustarem bem a uma reta que passa praticamente sobre o ponto zero do eixo das abscissas podem ser considerados, sem perda de generalidade, como pontos advindos de uma população normal de média zero, no caso dos

efeitos, tratam-se de efeitos que não possuem significância estatística e, portanto, não possuem significado físico.

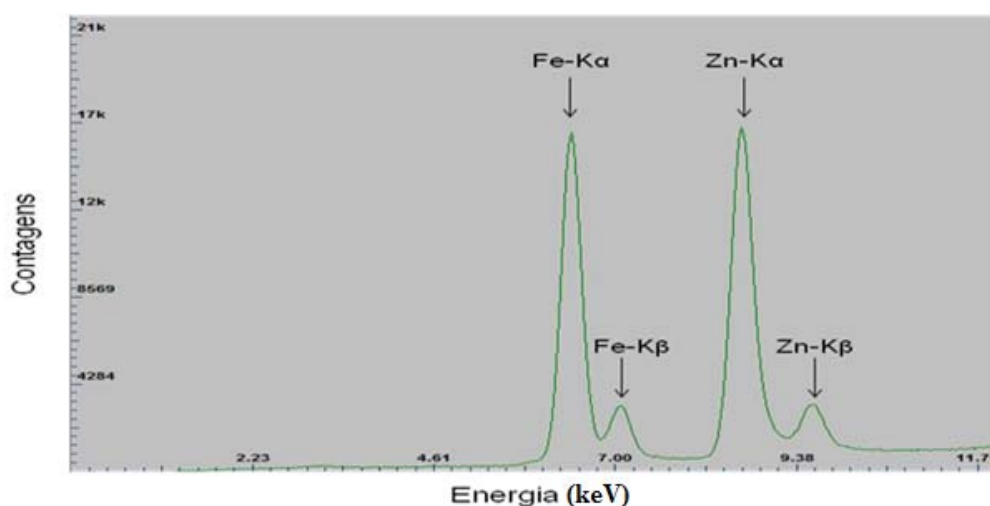
Admitindo essa análise, os efeitos que realmente possuem significância estatística devem ficar o mais afastado possível da região central da distribuição dos dados por onde certamente pode passar uma reta de ajuste.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Na otimização dos equipamentos utilizados foram realizadas uma triagem e testes experimentais para a definição concreta dos principais fatores influentes e posteriormente para a definição dos níveis destes fatores. Todas as medidas realizadas nos testes foram para uma mesma amostra de obsidiana da região vulcânica de Cotopaxi (Sul de Quito), por meio de dois sistemas portáteis de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03).

Todas as medidas (testes do Planejamento Fatorial e das amostras) foram realizadas em uma atmosfera de ar, com um tempo de excitação-deteção para as amostras de 1000 segundos. A aquisição dos espectros foi realizada utilizando o software PMCA que acompanha o sistema de deteção. O programa *PMCA* foi configurado para um *Group 2*, um *ADC GAIN*, ganho do multicanal (MCA 8000A, Amptek Inc.) de 1024 canais, com um *Threshold* de 40, sendo o amplificador operado com um ganho de 2,5 e 2,8, respectivamente, para o sistema PXRF-LFNA-02 e para o PXRF-LFNA-03.

Figura 26 – Espectro de calibração utilizando padrões de Fe e Zn, no software PMCA.



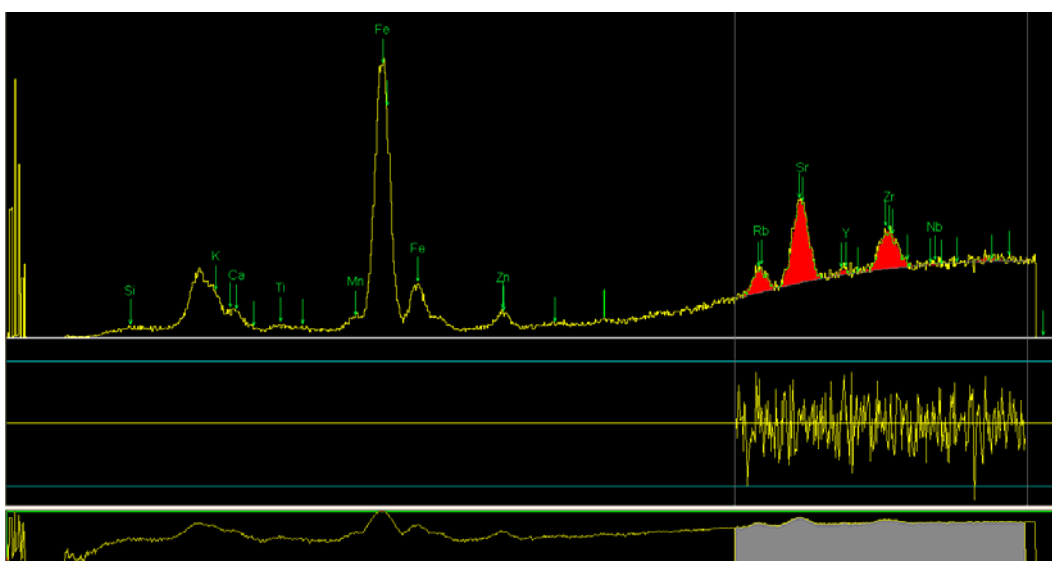
Com um tempo de excitação-deteção de 50 segundos foram levantados os espectros dos padrões de ferro e de zinco para posteriormente ser realizada a calibração em energia dos mesmos, de modo que o canal de aquisição atribuído ao fóton contado fique correlacionado com sua energia correspondente.

Para obter os espectros de calibração, foram utilizados padrões de Fe e Zn, a Figura 26 mostra um espectro de calibração obtido através do software PMCA para o equipamento PXRF-LFNA-02.

Com o sistema calibrado em energia, puderam ser realizadas as medidas das contagens dos fótons de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos das peças para um tempo de excitação-deteção de 1000 segundos.

A análise da área líquida e a deconvolução dos picos de cada espectro foram realizadas utilizando o software Quantitative X-Ray Analysis (WinQXAS), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Com esse software, foram obtidas as contagens, o desvio padrão e a contagem de fundo para cada elemento químico identificado no espectro de cada amostra. Como o software WinQXAS analisa apenas espectros no formato *.spe, utilizou-se o software WinSPEDAC que converte o espectro do formato *.asc, proveniente do PMCA, em *.spe. A Figura 27 mostra um exemplo do funcionamento do software WinQXAS para a análise dos espectros, no caso é mostrado um espectro da amostra CTX4 obtido através da medida realizada com o equipamento PXRF-LFNA-02.

Figura 27 – Espectro analisado por meio da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos (Espectro da amostra CTX4).



Para as análises dos dados obtidos pelo WinQXAS, foram consideradas apenas as intensidades (área líquida dividida pelo tempo de aquisição) dos elementos químicos cujas áreas líquidas eram maiores que três vezes seu desvio padrão. Depois disso foi calculada a média das intensidades, de cada elemento químico, das cinco medidas realizadas em cada amostra. Esse procedimento foi repetido para cada uma das 4 amostras de obsidianas de referência, bem como para as 23 amostras de obsidianas analisadas neste trabalho, ambas analisadas através dos dois equipamentos, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.

As amostras certificadas utilizadas foram, PAN-BTO, ARC-URS, Glass Buttes e Sierra de Pachuca. Dessa forma, foram construídas as curvas de calibração (Intensidade versus Concentração) para os seguintes elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

Após a construção das curvas de calibração foi possível obter as equações de calibração para cada um dos 10 elementos químicos acima. As curvas de calibração foram ajustadas a um modelo linear, o qual teve sua qualidade avaliada por meio de uma Análise de Variância (ANOVA).

Após a avaliação dos modelos, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb foram calculados da seguinte maneira. Primeiro foram calculadas as intensidades do background sob o pico de interesse para cada um dos elementos, utilizando a equação:

$$\sigma_{BG}^i = \frac{\sqrt{N_{BG}^i}}{t} \quad (39)$$

onde N_{BG} é a contagem do background sob o pico de interesse, i é o elemento químico de interesse e t é o tempo de irradiação da amostra.

Feito isso, foram calculadas as intensidades do LD (I_{LD}) e LQ (I_{LQ}) para todos os elementos utilizando as equações (40) e (41),

$$I_{LD}^i = 3\sigma_{BG}^i \quad (40)$$

$$I_{LQ}^i = 10\sigma_{BG}^i \quad (41)$$

Substituindo a equação (39) nas equações (40) e (41), pode-se escrever as seguintes equações:

$$I_{LD}^i = 3 \frac{\sqrt{N_{BG}^i}}{t} \quad (42)$$

$$I_{LQ}^i = 10 \frac{\sqrt{N_{BG}^i}}{t} \quad (43)$$

O último passo, depois de calculadas as intensidades, I_{LD} e I_{LQ} , para os elementos de interesse K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, os valores obtidos foram substituídos nas respectivas equações de calibração, possibilitando finalmente o cálculo dos valores das concentrações dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os elementos de interesse.

Para o cálculo da concentração de cada um dos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, detectados nas amostras de obsidianas, foram substituídos os valores medidos das intensidades nas respectivas equações de calibração, calculando assim, a concentração dos elementos e seus respectivos desvios.

5.1 AMOSTRAS DE OBSIDIANAS

I Amostras de Obsidianas do Equador

As estruturas vulcânicas encontradas ao norte do Equador estão concentradas em uma região de origem tectônica com aproximadamente a forma de um vale alongado com fundo plano, formada quando um bloco de território fica

afundado em relação ao território circundante, como um resultado dos movimentos combinados de falhas geológicas paralelas. Esta região é denominada em geologia estrutural por *fossa tectônica* ou *graben* (GUERRA, 1969).

A formação de um *graben* resulta do afundamento relativo de um bloco, formando uma estrutura que se distingue dos vales de origem erosiva pela presença de escarpas de falha em ambos os lados da zona deprimida. Dada a sua origem tectônica, os *graben* estão frequentemente associados a estruturas complexas onde se alternam as zonas deprimidas (os *graben*) e as zonas levantadas (os *horst*), em faixas com relativo paralelismo.

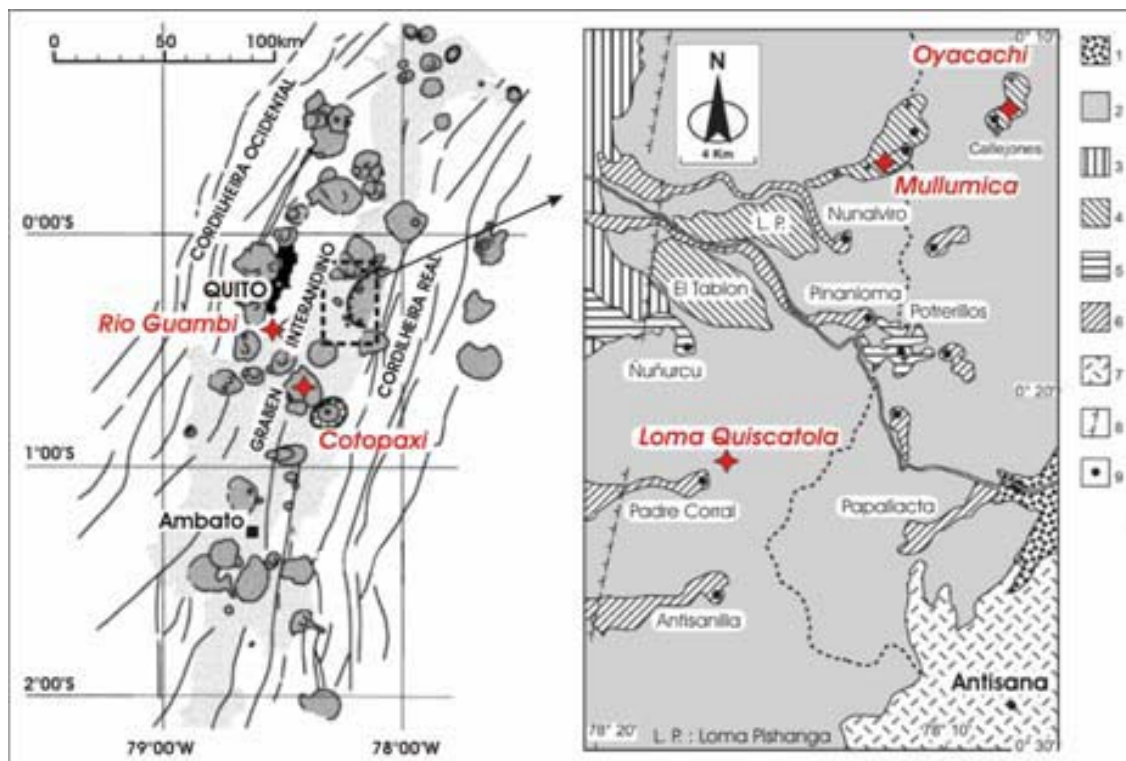
Dessa forma, as amostras de obsidianas analisadas neste trabalho foram coletadas no graben interandino entre a Cordilheira Ocidental e a Cordilheira Real, como mostrado na Figura 31 (figuras modificadas de HALL et al., 1999 e BIGAZZI et al., 2005).

Na Figura 31 estão identificadas as seguintes regiões: (1) soco metamórfico da Cordilheira Real, (2) material vulcânico não diferenciado, (3) depósitos vulcano-clásticos do graben interandino, (4) obsidiana, (5) centros vulcânicos silícicos não-vitrofíricos, (6) fluxo de lava andesítica, (7) produtos vulcânicos do stratovulcão Antisana, (8) falhas normais do graben interandino e (9) crateras e bocas eruptivas.

As coletas das amostras foram realizadas em 4 diferentes fontes primárias e em 1 fonte secundária, sendo as 5 fontes localizadas nas proximidades de Quito. Essas amostras foram fornecidas gentilmente pelo Professores, Dra. Rosa B. Scorzelli (CBPF-Brasil) e Dr. Gerard Poupeau (CNRS-França), o que viabilizou este trabalho.

A Tabela 4 mostra uma breve descrição das 20 amostras de obsidianas de Equador analisadas pelos sistemas de PXRf empregados neste estudo.

Figura 28 – Localização das fontes de obsidianas estudadas por PXRF (estrelas vermelhas) e mapa geológico da Sierra de Guanami (DUTTINE et al., 2007).



De acordo com dados obtidos através de um estudo de datação por traços de fissão (FT), estas fontes podem ter sido exploradas por civilizações pré-hispânicas em seus sistemas, sócio-cultural e sócio-econômico (DUTTINE et al., 2007).

Tabela 4 – Amostras e fontes geológicas das obsidianas equatorianas analisadas por PXRF (DUTTINE, et al., 2007).

Fonte	Ocorrência	Datação FT	Ref.	Quantidade de Amostras
Mullumica Camp. Inf.	Fluxo massivo	0,17 – 0,20 Ma	CM	5
Mullumica Camp. Sup.	Fluxo massivo	0,18 – 0,20 Ma	CSM	2
Oyacachi	Lentes e blocos em depósitos de ignimbrite	0,18 – 0,20 Ma	OYA	5
Quiscatola - Yanaurcu	Blocos em breccia vulcânica	1,38 – 1,64 Ma	QSC	2
Cotopaxi	Depósitos de fluxos piroclásticos	0,02 – 0,54 Ma	CTX	4
Rio Guambi	Depósitos secundários	-----	GMB	2

Figura 29 – Amostras de obsidianas da região de Mullumica no Equador analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



Figura 30 – Amostras de obsidianas das regiões de Mullumica, Quiscatola e Rio Guambi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



Figura 31 – Amostras de obsidianas da região de Cotopaxi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 (a mostra CTX6 não foi analisada).



Figura 32 – Amostras de obsidianas da região de Oyacachi, no Equador, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



As Figuras 32 a 35 mostram as fotos em escala das amostras de obsidianas equatorianas analisadas pelos dois equipamentos portáteis otimizados, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03. Como pode ser notado, tratam-se de amostras pequenas e bastante irregulares, o que dificultou o processo de medidas.

Sendo assim, as amostras foram colocadas dentro de um porta amostra revestido na parte inferior por uma película de Mylar, o qual pode ser visto na Figura 36.

Figura 33 – Vista superior do porta amostra utilizado nas medidas das amostras de obsidianas.



II Amostras de obsidianas da Europa (Itália)

Obsidianas estão freqüentemente presentes nos sítios neolíticos do Mediterrâneo Ocidental, que se estendem por boa parte das ilhas italianas. Estudos por traços de fissão (FT) e análises geoquímicas mostram que todas as obsidianas desta região possuem apenas formações vulcânicas das ilhas italianas de Sardenha, Pantelleria, Lipari e Palmarola (BOURDONNEC, 2006).

Duas amostras atribuídas à Europa, da região das ilhas italianas de Sardenha e Pantelleria, foram analisadas neste estudo, 473 (Sardenha) e BALT21 (Pantelleria). Como no caso das amostras equatorianas, estas duas amostras também foram fornecidas gentilmente pelo Professor Dr. Gerard Poupeau (CNRS-França), viabilizando este trabalho.

Figura 34 – Amostras de obsidianas da região de Pantelleria e Sardenha, na Itália, analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



As duas amostras de obsidianas da Europa (Itália), Pantelleria e Sardenha, podem ser vista em escala na Figura 37. A Figura 38 mostra um mapa ilustrativo das ilhas italianas.

Devido às dimensões destas amostras, as medidas também foram realizadas utilizando o porta amostra mostrado na Figura 36, como no caso das amostras equatorianas.

Figura 35 – Mapa ilustrativo das ilhas italianas, de onde provêm as duas amostras de obsidianas da Europa (imagem retirada do site francatur.com.br).



III Amostra de obsidiana do México

Apenas 1 amostra atribuída ao México foi medida neste estudo. Esta amostra é atribuída a região do estado de Yucatan, ao norte da Península de Yucatan no México. A região faz fronteira com os estados mexicanos de Campeche e Quintana e trata-se de uma região de intenso turismo. A Figura 36 mostra uma foto em escala da amostra mexicana analisada neste trabalho.

Figura 36 – Amostras de obsidianas da região de Yucatan, no México, analisada pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



Figura 37 – Mapa ilustrativo da região de Yucatan no México, de onde a amostra de obsidiana do México é proveniente (imagem retirada do site pickatrail.com).



Devido às dimensões da amostra mexicana, as medidas foram realizadas sem a utilização do porta amostra mostrado na Figura 36. A face posterior da amostra possui uma excelente regularidade, facilitando o processo de medidas. A Figura 37 mostra um mapa ilustrativo da região de Yucatan no México.

5.2 AMOSTRAS DE OBSIDIANAS DE REFERÊNCIA

As amostras de referência utilizadas na quantificação dos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, constituintes das amostras de obsidianas, são amostras certificadas por diferentes laboratórios de medidas e por diferentes técnicas analíticas. Ao serem analisadas, as amostras certificadas não sofreram nenhum processo de preparação de amostras, preservando assim sua integridade física e química. Isso é essencial para um estudo onde se objetiva a caracterização química elementar de objetos ou artefatos arqueológicos valiosos para o patrimônio cultural, os quais de modo algum devem ser destruídos total ou parcialmente.

Tabela 5 – Concentração dos elementos K, Ca, Ti, Mn e Fe das amostras de obsidianas de referência analisadas por PXRF.

Amostra de referência	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)
ARC-URS	2,44	0,27	0,13	0,47	1,38
PAN-BTO	1,99	0,13	0,32	0,24	6,22
Glass Buttes	1,91	0,35	0,13	0,31	0,64
Sierra de Pachuca	2,02	0,02	0,24	1,01	1,51

Tabela 6 – Concentração dos elementos Rb, Sr, Y, Zr e Nb das amostras de obsidianas de referência analisadas por PXRF.

Amostra de referência	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
ARC-URS	254,00	47,80	37,10	86,90	54,30
PAN-BTO	177,00	5,20	163,50	1823,50	376,50
Glass Buttes	97,00	69,40	25,20	102,40	7,81
Sierra de Pachuca	187,00	2,50	105,50	921,00	83,80

As Tabelas 6 e 7 mostram as concentrações certificadas para as 4 amostras de referência utilizadas para a quantificação dos elementos de interesse estudados neste trabalho.

A Figura 38 mostra uma foto das 4 amostras de obsidianas de referência (padrões) utilizadas neste trabalho.

Figura 38 – Amostras de obsidianas certificadas analisadas pelos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.



5.3 EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (PXRF)

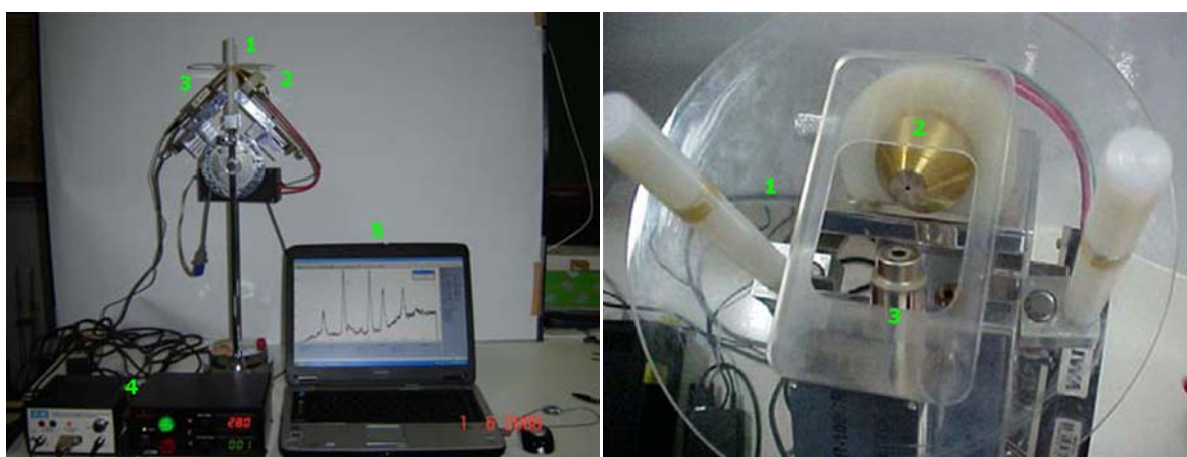
O sistema PXRF-LFNA-02, utilizado neste trabalho para análises dos elementos com número atômico $Z \geq 26$ (Fe), é constituído de um mini tubo de raios-X de 4W (modelo FTC 100 Moxtek Inc.) com anodo de prata (Ag) e filtro de prata (Ag) de espessura de 50 μm e um detector de Si-PIN (modelo XR-100CR Amptek Inc., com janela de Be de espessura de 25 μm e colimador de Ag) com resolução de 221 eV para a linha de 5,9 keV acoplado a um pré-amplificador, ambos refrigerados por Efeito Peltier. Este sistema possui ainda uma fonte de tensão com amplificador modelo PX2CR, analisador multicanal MCA8000A e um notebook (Toshiba) para a aquisição e tratamento dos dados.

Já o sistema PXRF-LFNA-03 foi empregado para as análises dos elementos com número atômico $Z \leq 26$ (Fe), sendo esse semelhante ao sistema PXRF-LFNA-02, constituído de um tubo de raios-X com alvo de tungstênio (W), detector de Si-PIN (modelo XR-100CR Amptek Inc., com janela de Be de espessura de 12,7 μm e colimador de Ag) com resolução de 149 eV para a linha de 5,9 keV. Para ambos os sistemas, as medidas foram tomadas utilizando-se colimadores de prata (Ag) com diâmetros de aproximadamente 4 mm posicionados na entrada do detector, de modo a diminuir o espalhamento Compton nos espectros obtidos. O tempo de medida foi de 1000 s para uma geometria tubo-detector de 45°.

Nas medidas com o sistema PXRF-LFNA-02 foi utilizado um filtro de Ag com o intuito de minimizar o background e assim garantir uma maior razão pico-background para as linhas na faixa de energia de interesse. Com esta configuração a energia média do feixe de raios X é da ordem de 17 keV.

Na Figura 39 é mostrado um dos sistemas Portáteis (sistema PXRF-LFNA-02) utilizados para as medidas das obsidianas analisadas neste trabalho.

Figura 39 – Sistema portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-02: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X (3) Detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão e (5) Notebook.



5.4 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA

As variáveis estudadas neste trabalho foram: 1 – distância entre amostra e detector; 2 – distância entre amostra e tubo de raios-X; 3 – corrente aplicada ao tubo de raios-X e 4 – Tensão aplicada ao tubo de raios-X.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^4 utilizando os dois sistemas portáteis PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03. As medidas do Planejamento Fatorial 2^4 foram realizadas de forma randômica, de modo a garantir a aleatoriedade do experimento. Porém, antes de ser realizado o Planejamento Fatorial foi realizada uma triagem dos fatores principais, aqueles que possuem uma maior influência sobre as respostas desejadas. Posteriormente foram realizados testes experimentais para a definição dos níveis dos fatores estabelecidos.

5.4.1 Triagem dos Fatores Significativos

O objetivo central deste trabalho é a determinação elementar em matrizes de obsidianas. No entanto, para que isso seja realizado da melhor maneira possível é bastante importante que primeiro estejam bem claros os fatores que ao serem manipulados influenciarão de forma significativa as respostas de interesse.

Portanto, o primeiro passo tomado foi realizar uma triagem dos fatores que poderiam contribuir com influência relevante nas respostas obtidas para as medidas de obsidianas com o sistema de Fluorescência de Raios-X Portátil PXRF-03. Os fatores observados como relevantes, na triagem realizada, são aqueles listados na Tabela 7.

Através de testes preliminares de otimização para o sistema PXRF-03 utilizando a amostra de obsidiana CTX4, foi possível separar dois níveis para os 4 fatores analisados (posição do detector, posição do tubo de raios X, tensão elétrica do tubo e corrente elétrica do tubo), cujas medidas para estes níveis se mostraram mais satisfatórias.

5.4.2 Planejamento Fatorial 2^4

Na Tabela 7 são mostrados os 4 fatores resultantes da triagem realizada e seus respectivos níveis escolhidos para o sistema PXRF-LFNA-03 de acordo com os testes experimentais de otimização. Os testes experimentais foram realizados intensivamente fixando uma variável e variando todas as outras, esse procedimento foi repetido para as 4 variáveis e foi possível montar um extenso conjunto de dados, os quais foram minuciosamente analisados para posterior escolha dos níveis apresentados na Tabela 7.

O mesmo procedimento foi realizado para os níveis apresentados na Tabela 8, no entanto o equipamento utilizado foi o PXRF-LFNA-02. Sendo assim, os dados contidos nas Tabelas Tabela 7 e Tabela 8 são resultados de uma longa e trabalhosa triagem baseada nas respostas de pico-background e realizada como parte do processo inicial de otimização dos equipamentos de medidas.

Tabela 7 – Fatores significativos e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial com o equipamento PXRF-LFNA-03.

Sistema PXRF-03		
	Níveis	
Fatores	(-)	(+)
1 Posição do detector (x)	2,2cm	2,3cm
2 Posição do tubo (y)	1,9cm	2,0cm
3 Tensão elétrica (U)	30kV	40kV
4 Corrente elétrica (i)	4 μ A	5 μ A

Tabela 8 – Fatores significativos e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial com o equipamento PXRF-LFNA-02.

Sistema PXRF-02		
	Níveis	
Fatores	(-)	(+)
1 Posição do detector (x)	1,5cm	1,8cm
2 Posição do tubo (y)	1,8cm	1,3cm
3 Tensão elétrica (U)	28kV	35kV
4 Corrente elétrica (i)	10 μ A	12 μ A

Com os fatores estabelecidos e seus diferentes níveis escolhidos em testes experimentais, foi executado um planejamento fatorial completo 2⁴ de dois níveis de modo a facilitar a investigação dos quatro fatores, uma vez que esta análise estatística deve ser realizada em pelo menos dois níveis, pois se observa uma possível variação na resposta de interesse à medida que os fatores são manipulados variando de nível.

A Tabela 9 mostra os resultados dos 16 ensaios realizados com todas as possíveis combinações entre os níveis inferiores e superiores, - e +, dos 4 fatores estudados.

Tabela 9 – Planejamento Fatorial Completo 2^4 realizado para os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Os ensaios foram realizados de forma randômica, de modo a garantir a aleatoriedade das medidas não privilegiando estatisticamente uma ou outra medida.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui são mostrados os resultados para as intensidades dos raios X (já descontados da radiação de fundo), para os elementos majoritários presentes nas amostras de obsidianas de referência e das amostras de obsidianas analisadas neste trabalho, juntamente com os espectros característicos.

6.1 PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴

Na Tabela 10 são mostradas as respostas, razão pico-background (P/B), para os elementos Si, K, Ca, Ti, Ba, Mn e Fe analisados na realização do planejamento fatorial 2⁴ com o equipamento PXRF-LFNA-03.

Tabela 10 – Resposta para o Planejamento Fatorial Completo 2⁴ para o equipamento PXRF-LFNA-03.

Resposta razão Pico-Fundo							
Ensaio	Si	K	Ca	Ti	Ba	Mn	Fe
1	1,749	5,589	5,010	0,580	0,141	0,486	7,291
2	1,239	4,995	4,543	0,531	0,091	0,466	6,902
3	2,090	6,486	5,260	0,606	0,112	0,452	7,214
4	1,553	5,107	4,454	0,548	0,128	0,436	6,857
5	1,534	4,034	3,163	0,523	0,119	0,643	7,884
6	1,143	3,421	2,843	0,493	0,109	0,602	7,598
7	1,856	5,682	4,087	0,548	0,118	0,677	8,290
8	1,416	4,350	3,175	0,492	0,118	0,640	7,767
9	1,831	5,211	4,497	0,522	0,124	0,458	6,951
10	1,371	3,983	4,056	0,582	0,116	0,453	6,538
11	2,105	5,780	4,272	0,566	0,120	0,423	6,964
12	1,670	5,192	4,520	0,517	0,102	0,503	6,733
13	1,342	3,739	2,783	0,462	0,099	0,612	6,658
14	1,155	3,261	2,524	0,424	0,106	0,616	6,412
15	1,751	5,311	3,180	0,510	0,102	0,630	6,892
16	1,282	3,550	2,729	0,441	0,096	0,611	6,485

Da mesma forma, as respostas razão pico-background (P/B) para os elementos Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr e Zr analisados no planejamento fatorial com o sistema PXRF-LFNA-02 são mostradas na Tabela 11. Os dados apresentados nas Tabelas 11 e 12 são referentes às medidas realizadas com a amostra de obsidiana CTX4.

Tabela 11 – Resposta para o Planejamento Fatorial Completo 2^4 realizado com o equipamento PXRF-LFNA-02.

Resposta razão Pico-Fundo							
Ensaio	Mn	Fe	Ni	Zn	Rb	Sr	Zr
1	1,140	32,203	2,000	0,562	0,377	1,033	0,238
2	1,128	34,302	2,673	0,730	0,367	0,979	0,222
3	1,134	33,754	2,222	0,427	0,407	1,055	0,220
4	1,128	26,784	0,273	0,448	0,374	0,962	0,192
5	0,925	27,551	0,157	0,636	0,480	1,274	0,293
6	1,000	26,118	5,535	0,799	0,436	1,220	0,277
7	1,000	26,951	0,772	0,462	0,462	1,310	0,294
8	0,780	23,619	0,613	0,500	0,462	1,265	0,300
9	1,137	33,143	0,052	0,574	0,365	0,980	0,210
10	1,237	34,975	3,000	0,784	0,354	0,977	0,205
11	1,209	34,354	2,450	0,505	0,391	1,007	0,224
12	1,184	36,400	0,492	0,609	0,399	1,030	0,222
13	0,922	27,340	0,180	0,616	0,475	1,259	0,308
14	0,860	25,344	5,580	4,486	0,453	1,292	0,283
15	0,813	23,750	4,258	0,414	0,458	1,267	0,294
16	0,826	25,099	0,790	0,494	0,201	1,306	0,307

I. Planejamento Fatorial 2^4 para o equipamento PXRF-LFNA-03

A seguir serão mostrados os resultados dos contrastes obtidos para os elementos químicos analisados no planejamento fatorial. Esse procedimento também será seguido na apresentação dos resultados do planejamento fatorial 2^4 para o equipamento PXRF-LFNA-02. Também será mostrada aqui uma análise

realizada por meio de gráficos normais para o elemento Si, enquanto que esta análise para os outros elementos será apresentada no Anexo I.

Análise para a razão P/B do elemento Si

Tabela 12 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 realizado para o equipamento PXRFLFNA-03 na análise do Si.

MÉDIA	1,568 ± 0,014
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,429 ± 0,028
2 Posição do tubo (y)	0,295 ± 0,028
3 Tensão elétrica (U)	-0,266 ± 0,028
4 Corrente elétrica (i)	-0,009 ± 0,028
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,042 ± 0,028
13	0,057 ± 0,028
14	0,041 ± 0,028
23	-0,012 ± 0,028
24	-0,017 ± 0,028
34	-0,096 ± 0,028
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	-0,041 ± 0,028
124	-0,023 ± 0,028
134	0,003 ± 0,028
234	0,003 ± 0,028
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,036 ± 0,028

Os cálculos dos efeitos são mostrados na Tabela 13, os quais indicam a significância, levando em conta o desvio estimado, dos fatores estudados e suas interações. Analisando rapidamente os valores atribuídos aos efeitos é

importante notar que os principais efeitos são mais significativos, com exceção do efeito relacionado ao fator **4**.

Já os efeitos correspondentes às interações de dois, três e quatro fatores podem ser considerados desprezíveis, pois possuem valores pequenos, menores ou bem próximos do desvio estimado, com exceção do efeito **34**, o qual corresponde à interação entre os fatores **3** e **4**.

Analisando apenas os efeitos principais, os resultados mostram que quando o fator **1**, referente à posição do detector, passa do seu nível inferior (2,2 cm) para o seu nível superior (2,3 cm) há uma queda de 43% na resposta, neste caso a razão pico/fundo. Seguindo o mesmo raciocínio, quando o fator **2**, posição do tubo, passa do seu nível inferior (1,9 cm) para o seu nível superior (2,0 cm) há uma melhora de 29% na resposta obtida.

Para o fator **3**, tensão elétrica, a razão pico/fundo tem uma redução de 27% na medida em que há uma mudança de nível, do inferior (15 kV) para o superior (20 kV). Já o efeito relacionado com o fator **4**, corrente elétrica, é desprezível e provavelmente é devido a erros aleatórios provenientes de flutuações inerentes ao processo de medida.

As melhores respostas, razões pico/fundo, para o Si foram encontradas para os ensaios **3** e **11**, onde o ensaio **11** proporcionou uma melhor resposta, como pode ser visto na Tabela 11. Isso está em concordância com o tipo de análise realizada acima, pois de acordo com esta, para maximizar a razão pico-background para o Si os fatores significativos **1**, **2** e **3** devem estar nos níveis, -, + e -, respectivamente, o que correspondem aos ensaios **3** e **11**.

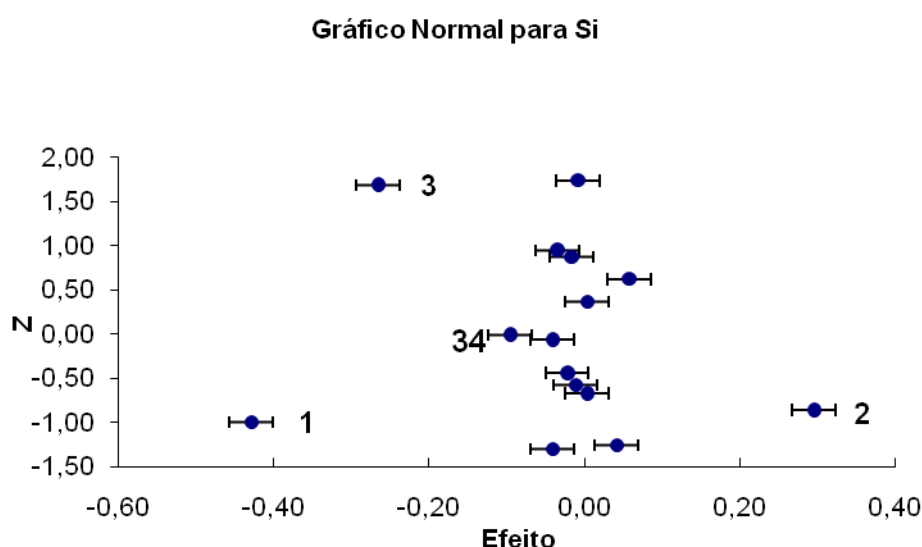
Os resultados ainda podem ser interpretados com o auxílio da análise por meio de gráficos normais. Como pode ser notado no gráfico normal da Figura 40, os efeitos principais na análise do elemento silício (Si) correspondem aos fatores **1**, **2** e **3** (posição do detector, posição do tubo e tensão elétrica no tubo, respectivamente). O que está de acordo com os dados da Tabela 12.

Análise por meio de Gráficos Normais

Tabela 13 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 e os valores de probabilidade cumulativa para o Si.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,43	0-6,67	3,33	-1,00
2	-0,27	6,67-13,33	10,00	1,68
3	-0,10	13,33-20,00	16,67	-0,01
4	-0,042	20,00-26,67	23,33	-0,07
5	-0,041	26,67-33,33	30,00	-1,30
6	-0,036	33,33-40,00	36,67	0,95
7	-0,023	40,00-46,67	43,33	-0,44
8	-0,017	46,67-53,33	50,00	0,87
9	-0,012	53,33-60,00	56,67	-0,58
10	-0,0091	60,00-66,67	63,33	1,73
11	0,0028	66,67-73,33	70,00	0,36
12	0,0028	73,33-80,00	76,67	-0,67
13	0,041	80,00-86,67	83,33	-1,26
14	0,057	86,67-93,33	90,00	0,62
15	0,29	93,33-100,00	96,67	-0,86

Figura 40 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 13.



O mesmo tipo de tratamento analítico realizado para o elemento silício (Si) é válido para os dados apresentados na seqüência para os demais

elementos químicos analisados. A análise por meio de gráficos normais foi empregada para todos os elementos químicos analisados no Planejamento Fatorial Completo 2^4 , e são mostrados no Anexo I.

Análise para a razão P/B do elemento K

Tabela 14 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do K.

MÉDIA	4,731 ± 0,091
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-1,00 ± 0,18
2 Posição do tubo (y)	0,90 ± 0,18
3 Tensão elétrica (U)	-1,12 ± 0,18
4 Corrente elétrica (i)	-0,45 ± 0,18
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,27 ± 0,18
13	-0,05 ± 0,18
14	-0,02 ± 0,18
23	0,21 ± 0,18
24	0,01 ± 0,18
34	0,05 ± 0,18
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	-0,23 ± 0,18
124	0,11 ± 0,18
134	-0,06 ± 0,18
234	-0,19 ± 0,18
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,25 ± 0,18

Análise para a razão P/B do elemento Ca

Tabela 15 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Ca.

MÉDIA	3,82 ± 0,06
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,43 ± 0,12
2 Posição do tubo (y)	0,28 ± 0,12
3 Tensão elétrica (U)	-1,52 ± 0,12
4 Corrente elétrica (i)	-0,50 ± 0,12
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,05 ± 0,12
13	-0,06 ± 0,12
14	0,20 ± 0,12
23	0,18 ± 0,12
24	-0,07 ± 0,12
34	-0,02 ± 0,12
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	-0,14 ± 0,12
124	0,18 ± 0,12
134	-0,07 ± 0,12
234	-0,09 ± 0,12
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,08 ± 0,12

Análise para a razão P/B do elemento Ti

Tabela 16 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Ti.

MÉDIA	0,5215 ± 0,0066
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,036 ± 0,013
2 Posição do tubo (y)	0,014 ± 0,013
3 Tensão elétrica (U)	-0,070 ± 0,013
4 Corrente elétrica (i)	-0,037 ± 0,013
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,022 ± 0,013
13	-0,012 ± 0,013
14	0,012 ± 0,013
23	0,008 ± 0,013
24	-0,003 ± 0,013
34	-0,017 ± 0,013
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	0,008 ± 0,013
124	-0,013 ± 0,013
134	-0,018 ± 0,013
234	0,013 ± 0,013
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	0,012 ± 0,013

Análise para a razão P/B do elemento Mn

Tabela 17 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Mn.

MÉDIA	$0,5443 \pm 0,0061$
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	$-0,007 \pm 0,012$
2 Posição do tubo (y)	$0,005 \pm 0,012$
3 Tensão elétrica (U)	$0,169 \pm 0,012$
4 Corrente elétrica (i)	$-0,012 \pm 0,012$
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	$0,009 \pm 0,012$
13	$-0,017 \pm 0,012$
14	$0,022 \pm 0,012$
23	$0,017 \pm 0,012$
24	$0,003 \pm 0,012$
34	$-0,011 \pm 0,012$
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	$-0,014 \pm 0,012$
124	$0,007 \pm 0,012$
134	$-0,006 \pm 0,012$
234	$-0,017 \pm 0,012$
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	$-0,013 \pm 0,012$

Análise para a razão P/B do elemento Fe

Tabela 18 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03 na análise do Fe.

MÉDIA	7,090 ± 0,025
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,357 ± 0,050
2 Posição do tubo (y)	0,121 ± 0,050
3 Tensão elétrica (U)	0,317 ± 0,050
4 Corrente elétrica (i)	-0,771 ± 0,050
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,023 ± 0,050
13	-0,009 ± 0,050
14	0,032 ± 0,050
23	0,099 ± 0,050
24	0,008 ± 0,050
34	-0,502 ± 0,050
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	-0,077 ± 0,050
124	0,029 ± 0,050
134	0,007 ± 0,050
234	-0,075 ± 0,050
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,009 ± 0,050

II. Planejamento Fatorial 2^4 para o sistema PXRF-LFNA-02

Aqui são apresentados alguns resultados do planejamento fatorial 2^4 de dois níveis, realizado para os elementos químicos de interesse com o sistema PXRF-LFNA-02.

Análise para a razão P/B do elemento Fe

Tabela 19 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Fe.

MÉDIA	29,48 ± 0,59
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,8 ± 1,2
2 Posição do tubo (y)	-1,3 ± 1,2
3 Tensão elétrica (U)	-7,5 ± 1,2
4 Corrente elétrica (i)	1,1 ± 1,2
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,9 ± 1,2
13	-0,6 ± 1,2
14	1,6 ± 1,2
23	-0,5 ± 1,2
24	1,0 ± 1,2
34	-1,8 ± 1,2
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	1,3 ± 1,2
124	1,8 ± 1,2
134	-0,6 ± 1,2
234	-1,2 ± 1,2
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,5 ± 1,2

Análise para a razão P/B do elemento Rb

Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Rb.

MÉDIA	0,404 ± 0,017
EFEITOS PRINCIPAIS	
1Posição do detector (x)	-0,046 ± 0,034
2Posição do tubo (y)	-0,019 ± 0,034
3Tensão elétrica (U)	0,049 ± 0,034
4Corrente elétrica (i)	-0,034 ± 0,034
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	-0,024 ± 0,034
13	-0,035 ± 0,034
14	-0,024 ± 0,034
23	-0,046 ± 0,034
24	-0,031 ± 0,034
34	-0,029 ± 0,034
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	-0,023 ± 0,034
124	-0,029 ± 0,034
134	-0,034 ± 0,034
234	-0,039 ± 0,034
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,040 ± 0,034

Análise para a razão P/B do elemento Sr

Tabela 21 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Sr.

MÉDIA	1,1385 ± 0,0046
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,0194 ± 0,0092
2 Posição do tubo (y)	0,0235 ± 0,0092
3 Tensão elétrica (U)	0,2712 ± 0,0092
4 Corrente elétrica (i)	0,0025 ± 0,0092
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	0,0002 ± 0,0092
13	0,0125 ± 0,0092
14	0,0423 ± 0,0092
23	0,0023 ± 0,0092
24	0,0020 ± 0,0092
34	0,0112 ± 0,0092
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	0,0032 ± 0,0092
124	0,0077 ± 0,0092
134	0,0005 ± 0,0092
234	-0,0167 ± 0,0092
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	-0,0085 ± 0,0092

Análise para a razão P/B do elemento Zr

Tabela 22 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02 na análise do Zr.

MÉDIA	0,2555 ± 0,0035
EFEITOS PRINCIPAIS	
1 Posição do detector (x)	-0,0093 ± 0,0071
2 Posição do tubo (y)	0,0020 ± 0,0071
3 Tensão elétrica (U)	0,0779 ± 0,0071
4 Corrente elétrica (i)	0,0022 ± 0,0071
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
12	0,0062 ± 0,0071
13	0,0037 ± 0,0071
14	0,0042 ± 0,0071
23	0,0064 ± 0,0071
24	0,0080 ± 0,0071
34	0,0051 ± 0,0071
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
123	0,0085 ± 0,0071
124	0,0039 ± 0,0071
134	-0,0048 ± 0,0071
234	-0,0119 ± 0,0071
INTERAÇÃO DE 4 FATORES	
1234	0,0002 ± 0,0071

De acordo com os resultados obtidos para os dois Planejamentos Fatoriais 2^4 realizados para os elementos químicos de interesse neste trabalho e as análises feitas, pode-se concluir que as melhores respostas das razões pico-background dos equipamentos PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 para os elementos estudados foram encontradas conforme os dados das Tabelas 24 e 25.

Tabela 23 – Ensaios que apresentaram melhores respostas de razão pico-background para Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr e Zr no planejamento fatorial 2^4 realizado para o equipamento PXRF-LFNA-02.

Elemento	Ensaio	Níveis
Mn	10	+ - - +
Fe	12	+ + - +
Ni	14	+ - + +
Zn	14	+ - + +
Rb	5	- - + -
Sr	7	- + + -
Zr	13	- - + +

Como pode ser visto na Tabela 24, para que o sistema PXRF-LFNA-02 atue de maneira a maximizar as respostas desejadas, o fator 1 (posição do detector) deve permanecer em seu nível superior (+), o fator 2 (posição do tubo de raios X) deve atuar em seu nível inferior (-), já os fatores 3 (tensão elétrica no tubo de raios X) e 4 (corrente elétrica no tubo de raios X) devem atuar em seus níveis superiores (+). Isso remete ao ensaio caracterizado pelos níveis dos fatores na configuração + - + +, que corresponde ao ensaio 14.

Tabela 24 – Ensaios que apresentaram melhores respostas de razão pico-background para Si, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr e Zr no planejamento fatorial 2⁴ realizado para o equipamento PXRF-LFNA-03.

Elemento	Ensaio	Níveis
Si	11	- + - +
K	3	- + - -
Ca	3	- + - -
Ti	3	- + - -
Ba	1	- - - -
Mn	7	- + + -
Fe	7	- + + -

Da mesma forma como feito na análise da Tabela 24, através dos dados da Tabela 25 mostram que a otimização do equipamento PXRF-LFNA-03 é realizado quando, o fator 1 (posição do detector) deve permanecer em seu nível inferior (-), o fator 2 (posição do tubo de raios X) deve atuar em seu nível superior (+), já os fatores 3 (tensão elétrica no tubo de raios X) e 4 (corrente elétrica no tubo de raios X) devem atuar em seu níveis inferiores (-). Isso remete ao ensaio caracterizado pelos níveis dos fatores na configuração - + - -, que corresponde ao ensaio 3.

6.2 ANÁLISE QUALITATIVA

As Tabelas 26 e 27 mostram os resultados das intensidades medidas por meio do equipamento de Fluorescência de Raios X Portátil PXRF-LFNA-03 (nas condições ótimas, ensaio 3) para os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Ni.

Tabela 25 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.

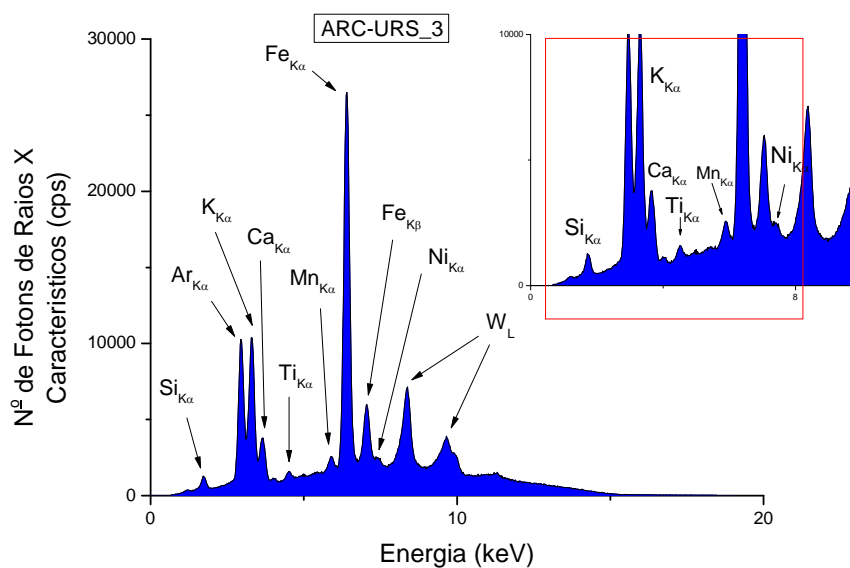
Amostras	Si	K	Ca	Ti
Padrão ARC-URS	8,84 ± 0,75	124,7 ± 3,3	26,59 ± 0,36	6,945 ± 0,086
Padrão PAN-BTO	6,10 ± 0,34	85,8 ± 2,2	15,05 ± 0,36	14,5 ± 3,5
Padrão GLASS	2,99 ± 0,24	119,25 ± 0,98	28,11 ± 0,24	16,48 ± 0,91
Padrão PACHUCA	4,95 ± 0,33	65,5 ± 2,5	7,87 ± 0,43	10,29 ± 0,64

Tabela 26 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.

Amostras	Mn	Fe	Ni
Padrão ARC-URS	10,61 ± 0,48	360,0 ± 8,1	2,95 ± 0,24
Padrão PAN-BTO	40,47 ± 0,70	1794 ± 37	0,0525 ± 0,0066
Padrão GLASS	2,30 ± 0,22	73,0 ± 2,2	1,21 ± 0,15
Padrão PACHUCA	17,68 ± 0,67	406 ± 11	3,39 ± 0,17

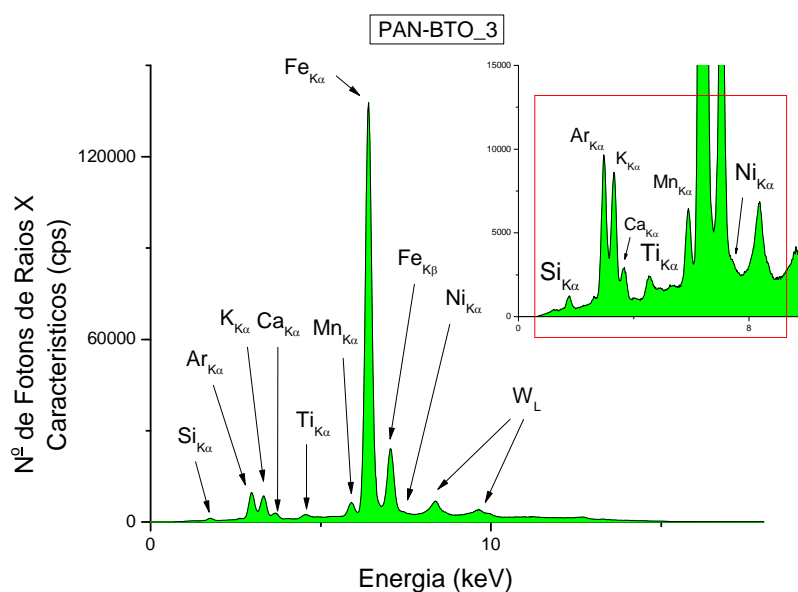
A Figura 41 mostra um espectro característico obtido através da medida realizada com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-03 da amostra de referência ARC-URS.

Figura 41 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão ARC-URS com o equipamento PXRF-LFNA-03.



A Figura 42 mostra um espectro característico obtido através da medida efetuada com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-03 da amostra de referência PAN-BTO.

Figura 42 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PAN-BTO com o equipamento PXRF-LFNA-03.



As Figuras 46 e 47 mostram os espectros característicos obtidos através das medidas efetuadas com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRf-LFNA-03 das amostras de referência GLASS e PACHUCA, respectivamente.

Figura 43 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão GLASS com o equipamento PXRf-LFNA-03.

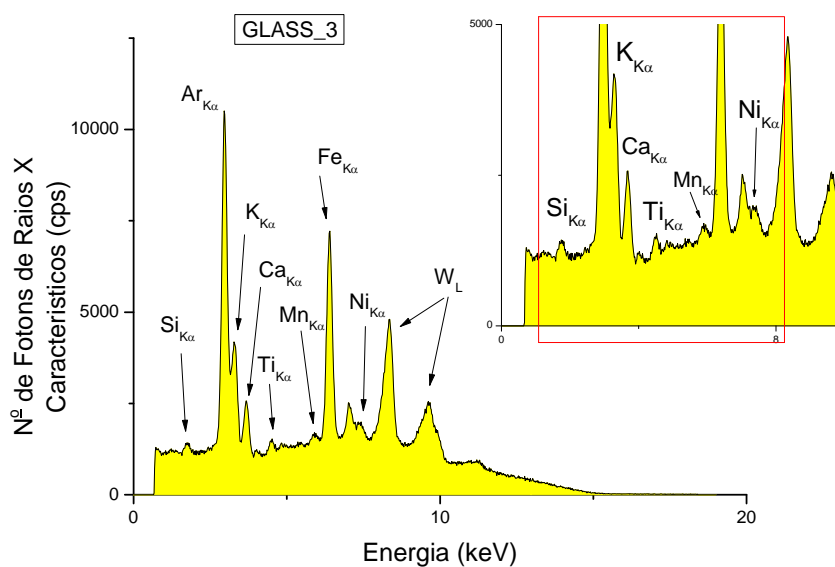
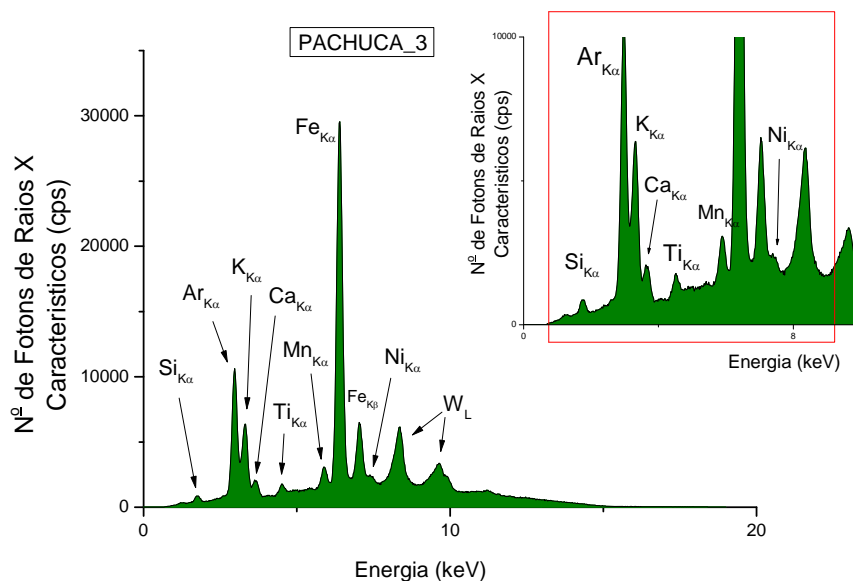


Figura 44 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PACHUCA com o equipamento PXRf-LFNA-03.



A Tabela 27 mostra os resultados das intensidades medidas por meio do equipamento de Fluorescência de Raios X Portátil PXRF-LFNA-02 (nas condições ótimas, ensaio 14) para os elementos Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

Tabela 27 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas de referência analisadas.

Amostras	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Padrão ARC-URS	10,63 ± 0,16	1,17 ± 0,11	1,457 ± 0,020	3,81 ± 0,12	1,382 ± 0,064
Padrão PAN-BTO	6,63 ± 0,17	nd	6,33 ± 0,11	66,7 ± 1,1	9,97 ± 0,19
Padrão GLASS	2,21 ± 0,10	1,52 ± 0,11	0,548 ± 0,073	2,26 ± 0,10	0,199 ± 0,037
Padrão PACHUCA	6,996 ± 0,046	0,178 ± 0,052	4,02 ± 0,12	34,30 ± 0,41	1,929 ± 0,093

*nd - não detectado nas medidas

A Figura 45 mostra o espectro característico obtido através da medida efetuada com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-02 da amostra de referência ARC-URS.

A Figura 46 mostra um espectro característico obtido através da medida efetuada com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-02 da amostra de referência PAN-BTO.

As Figuras 50 e 51 mostram os espectros característicos obtidos através das medidas efetuadas com o equipamento portátil de Fluorescência de Raios X PXRF-LFNA-02 das amostras de referência GLASS e PACHUCA, respectivamente.

Em todos os espectros aparecem os picos dos elementos níquel (Ni) e zinco (Zn), que correspondem neste caso às contaminações do sistema (informação dada no manual do equipamento e verificada por testes experimentais). Já os picos das linhas L do elemento tungstênio (W), nos espectros obtidos com o equipamento PXRF-LFNA-03, são introduzidos devido à fluorescência produzida no alvo de tungstênio do tubo de raios X deste equipamento.

Figura 45 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão ARC-URS com o equipamento PXRF-LFNA-02.

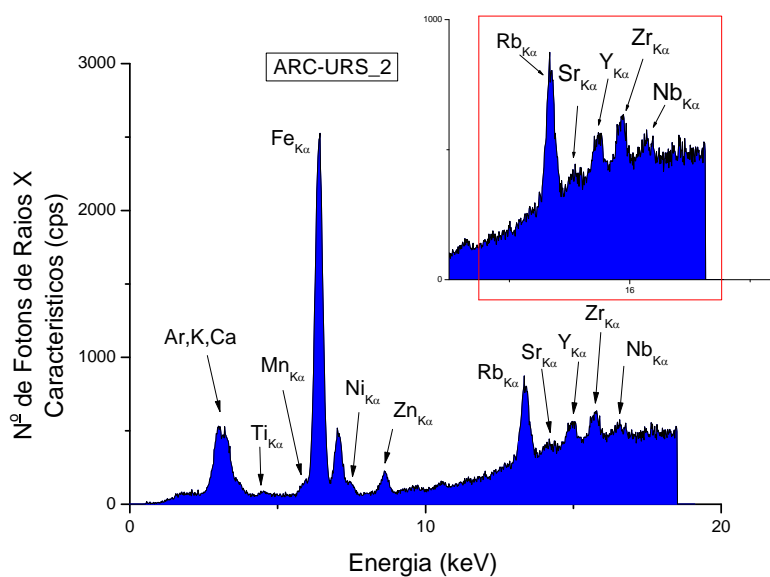


Figura 46 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PAN-BTO com o equipamento PXRF-LFNA-02.

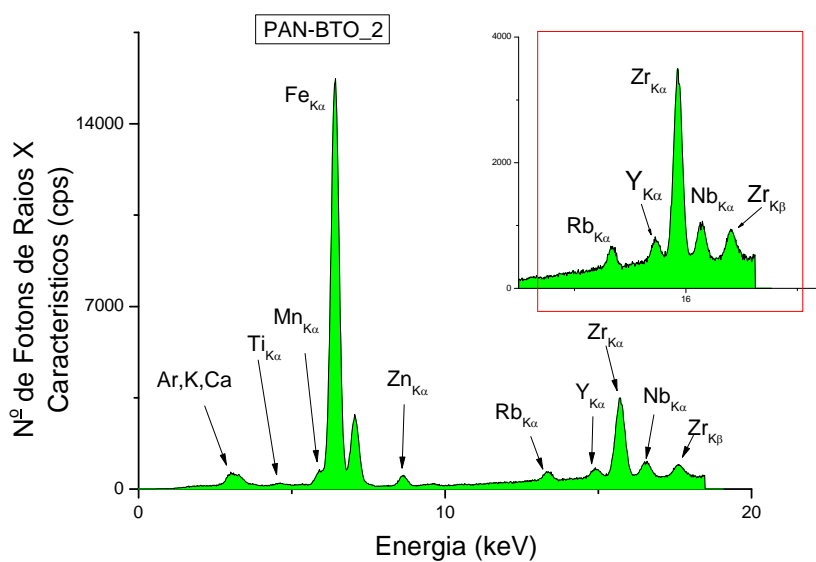


Figura 47 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão GLASS com o equipamento PXRF-LFNA-02.

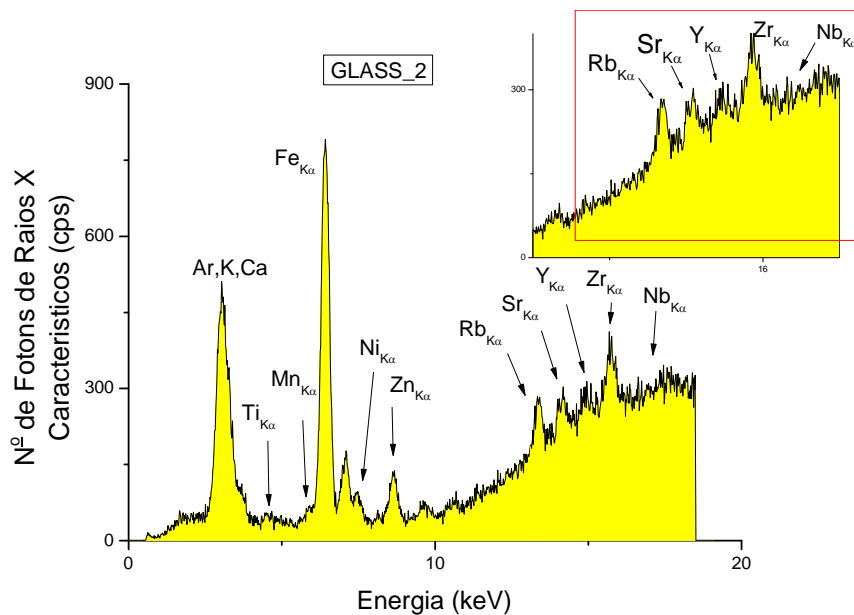


Figura 48 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra padrão PACHUCA com o equipamento PXRF-LFNA-02.

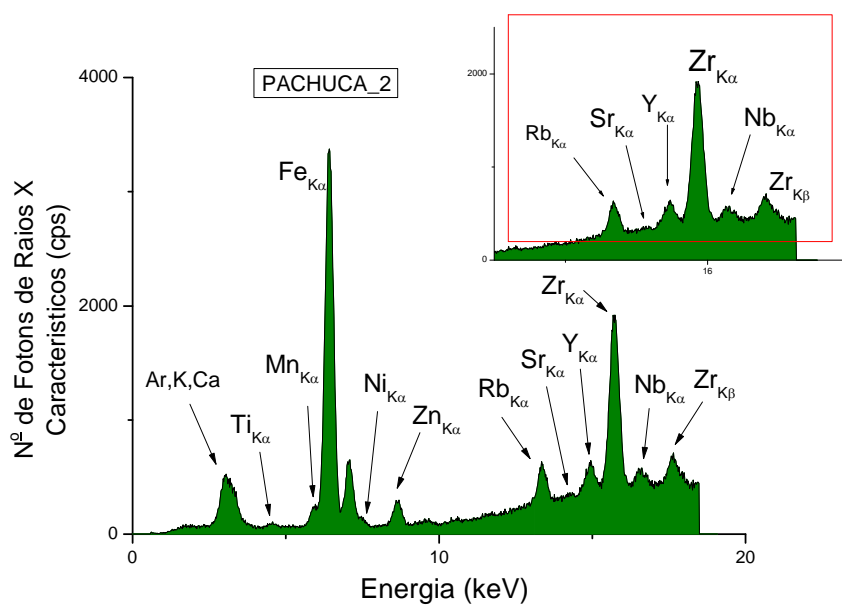


Tabela 28 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	K	Ca	Ti	Mn	Fe
473	279 ± 14	71,6 ± 2,9	36,7 ± 2,1	8,74 ± 0,61	942 ± 45
BALT21	226,1 ± 1,6	24,35 ± 0,31	43,88 ± 0,91	88,3 ± 1,4	4454 ± 25
MÉXICO	331,7 ± 5,2	8,60 ± 0,34	38,4 ± 1,1	72,3 ± 1,0	1669 ± 24
CM1	113,8 ± 3,2	37,65 ± 0,82	10,92 ± 0,34	9,69 ± 0,30	224,1 ± 4,4
CM2	82,0 ± 2,7	28,99 ± 0,75	6,52 ± 0,36	6,27 ± 0,33	156,2 ± 3,9
CM3	47,11 ± 0,90	25,14 ± 0,28	5,85 ± 0,28	4,69 ± 0,21	124,9 ± 1,4
CM4	67,0 ± 1,7	21,83 ± 0,55	5,56 ± 0,30	5,04 ± 0,11	121,6 ± 1,9
CM5	96,1 ± 1,6	43,3 ± 1,1	12,42 ± 0,11	8,60 ± 0,28	258,9 ± 3,9
CSM1	137,2 ± 5,1	49,8 ± 2,2	14,77 ± 0,56	12,87 ± 0,55	313 ± 11
CSM2	57,6 ± 2,3	30,3 ± 1,4	9,05 ± 0,37	6,63 ± 0,24	195,8 ± 6,9
CTX1	56,8 ± 1,7	46,9 ± 1,2	7,70 ± 0,38	8,25 ± 0,28	223,0 ± 6,1
CTX2	52,1 ± 1,2	42,81 ± 0,52	6,74 ± 0,22	7,51 ± 0,40	194,0 ± 2,8
CTX3	58,3 ± 2,3	47,2 ± 1,5	7,38 ± 0,36	9,19 ± 0,39	224,9 ± 6,5
CTX4	92,1 ± 2,0	69,1 ± 1,3	11,10 ± 0,43	14,08 ± 0,31	328,8 ± 5,7
GMB1	92,0 ± 6,4	42,0 ± 2,7	12,48 ± 0,80	8,76 ± 0,68	262 ± 15
GMB4	111,8 ± 3,1	55,5 ± 1,0	16,19 ± 0,42	11,35 ± 0,25	348,5 ± 6,2
OYA1	79,5 ± 3,0	32,46 ± 0,68	8,28 ± 0,32	6,63 ± 0,26	165,2 ± 4,8
OYA2	57,74 ± 0,93	26,21 ± 0,22	5,37 ± 0,24	4,84 ± 0,20	120,0 ± 1,5
OYA3	119,2 ± 10,2	35,1 ± 2,4	10,45 ± 0,84	9,66 ± 0,72	215 ± 15
OYA4	96,2 ± 4,8	52,5 ± 1,9	16,39 ± 0,64	10,15 ± 0,31	331 ± 13
OYA4V	55,35 ± 0,86	38,30 ± 0,76	8,5 ± 1,7	6,578 ± 0,083	219,4 ± 3,5
QSC1	79,0 ± 2,3	23,21 ± 0,44	5,21 ± 0,17	5,83 ± 0,20	111,9 ± 2,8
QSC2	91,5 ± 1,7	22,35 ± 0,34	5,99 ± 0,28	6,72 ± 0,21	124,1 ± 2,0

As Tabelas 29 e 30 mostram as intensidades médias dos elementos químicos medidos nas 23 amostras analisadas neste trabalho, através dos equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02, respectivamente.

Tabela 29 – Intensidade (cps) dos raios X característicos referentes aos elementos químicos determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
473	13,31 ± 0,70	7,90 ± 0,51	1,44 ± 0,14	14,97 ± 0,62	0,895 ± 0,073
BALT21	11,52 ± 0,16	0,255 ± 0,066	10,73 ± 0,17	114,6 ± 1,2	17,00 ± 0,25
MÉXICO	20,2 ± 1,5	nd	11,11 ± 0,83	100,0 ± 6,7	6,06 ± 0,40
CM1	6,52 ± 0,35	5,98 ± 0,24	0,297 ± 0,056	3,14 ± 0,54	0,198 ± 0,051
CM2	4,84 ± 0,30	4,85 ± 0,30	0,301 ± 0,066	2,913 ± 0,061	0,300 ± 0,053
CM3	3,78 ± 0,18	4,53 ± 0,23	0,224 ± 0,019	2,84 ± 0,13	0,284 ± 0,084
CM4	3,92 ± 0,13	3,27 ± 0,10	0,366 ± 0,070	2,146 ± 0,076	0,287 ± 0,067
CM5	4,46 ± 0,21	7,98 ± 0,41	0,299 ± 0,052	5,13 ± 0,26	0,45 ± 0,15
CSM1	7,24 ± 0,33	8,00 ± 0,42	0,630 ± 0,073	4,74 ± 0,23	0,30 ± 0,10
CSM2	3,46 ± 0,19	6,30 ± 0,24	0,406 ± 0,042	4,27 ± 0,14	0,120 ± 0,023
CTX1	3,092 ± 0,029	10,99 ± 0,27	0,335 ± 0,026	3,546 ± 0,065	0,295 ± 0,053
CTX2	2,79 ± 0,13	10,03 ± 0,47	0,398 ± 0,099	3,11 ± 0,14	0,194 ± 0,036
CTX3	3,16 ± 0,14	11,14 ± 0,33	0,268 ± 0,064	3,68 ± 0,11	0,153 ± 0,023
CTX4	3,85 ± 0,17	14,03 ± 0,41	0,33 ± 0,11	4,60 ± 0,17	0,179 ± 0,055
GMB1	4,80 ± 0,23	8,70 ± 0,33	0,46 ± 0,11	5,61 ± 0,19	0,3930 ± 0,0026
GMB4	5,46 ± 0,24	10,18 ± 0,49	0,45 ± 0,10	6,04 ± 0,33	0,222 ± 0,055
OYA1	5,10 ± 0,15	5,81 ± 0,19	0,260 ± 0,040	3,112 ± 0,082	0,276 ± 0,050
OYA2	3,03 ± 0,22	3,25 ± 0,18	nd	1,59 ± 0,17	0,260 ± 0,069
OYA3	6,57 ± 0,40	4,77 ± 0,27	nd	3,48 ± 0,19	0,188 ± 0,034
OYA4	4,31 ± 0,21	9,56 ± 0,60	nd	6,00 ± 0,34	0,150 ± 0,033
OYA4V	3,90 ± 0,29	8,70 ± 0,30	0,349 ± 0,089	5,06 ± 0,16	0,163 ± 0,034
QSC1	5,85 ± 0,24	2,68 ± 0,14	0,376 ± 0,073	2,143 ± 0,080	0,305 ± 0,091
QSC2	6,03 ± 0,14	2,91 ± 0,18	0,45 ± 0,14	2,06 ± 0,14	0,192 ± 0,023

*nd - não detectado nas medidas

As Figuras 52 e 53 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra 473 obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 49 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra 473 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

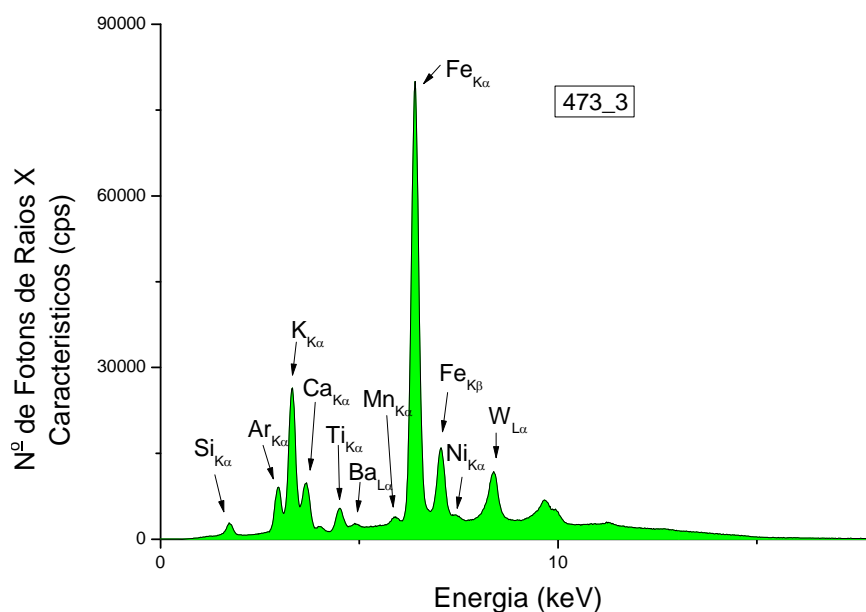
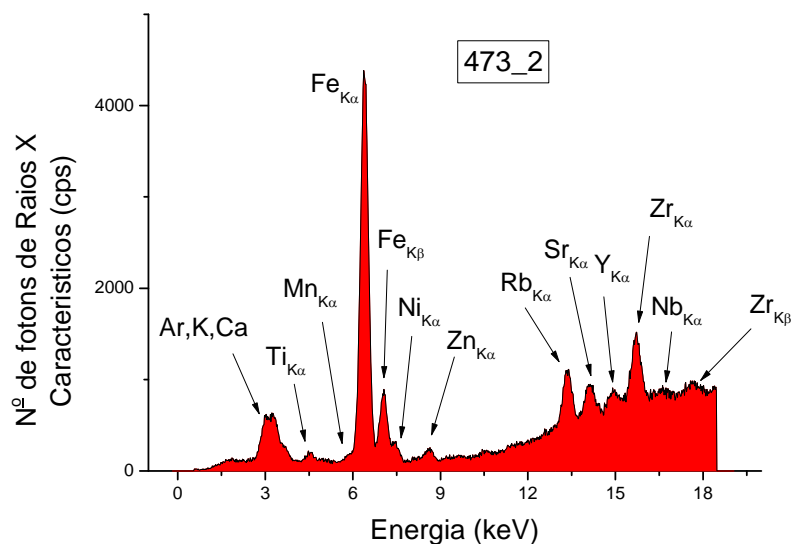


Figura 50 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra 473 com o equipamento PXRF-LFNA-02.



As Figuras 54 e 55 mostram os espectros característicos para a amostra BALT21 obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02, respectivamente.

Figura 51 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra BALT21 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

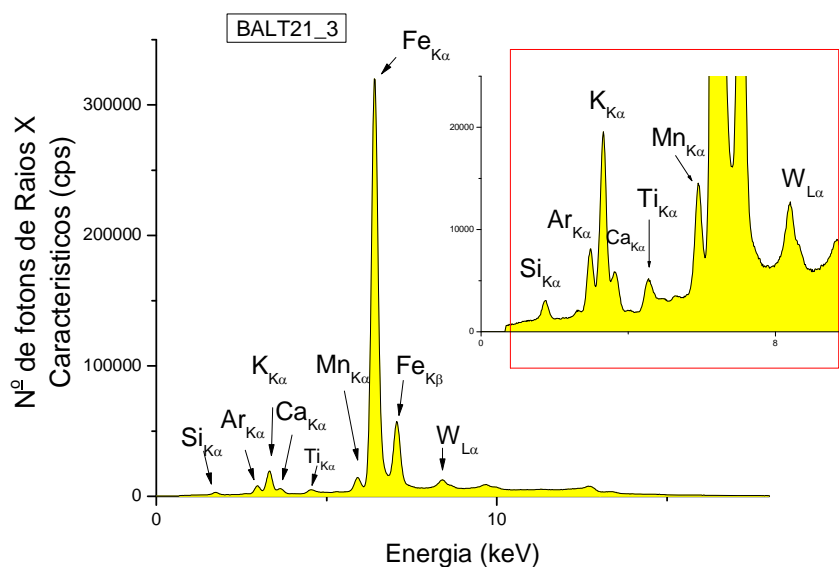
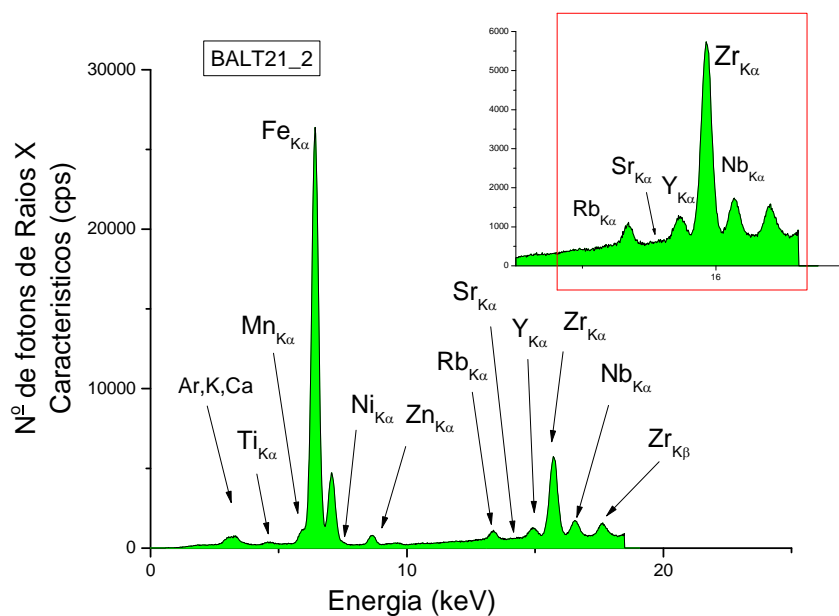


Figura 52 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra BALT21 com o equipamento PXRF-LFNA-02.



Como pode ser observado nos espectros das 54 e 55, tem-se a presença dos picos dos elementos químicos K, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

Através dos espectros mostrados anteriormente pode-se notar claramente as melhores regiões espectrais de atuação dos equipamentos utilizados neste trabalho. O equipamento PXRF-LFNA-03 é mais eficaz para a determinação dos elementos Si, K, Ca, Ti, e Fe, ou seja, para os elementos com número atômico inferiores ao do elemento ferro, enquanto que o equipamento PXRF-LFNA-02 é mais eficaz para os elementos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, os quais correspondem á elementos de número atômico maiores que o do elemento ferro.

As Figuras 56 e 57 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra do México obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 53 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra México com o equipamento PXRF-LFNA-03.

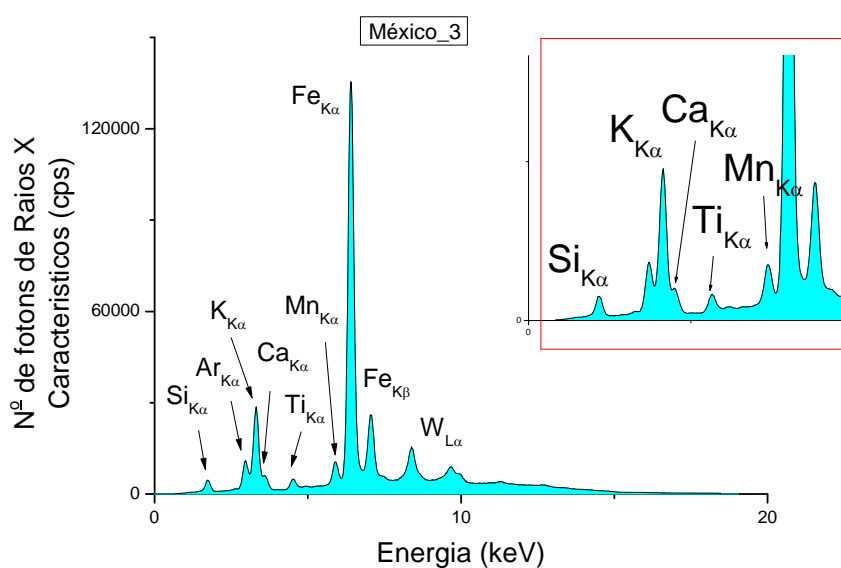
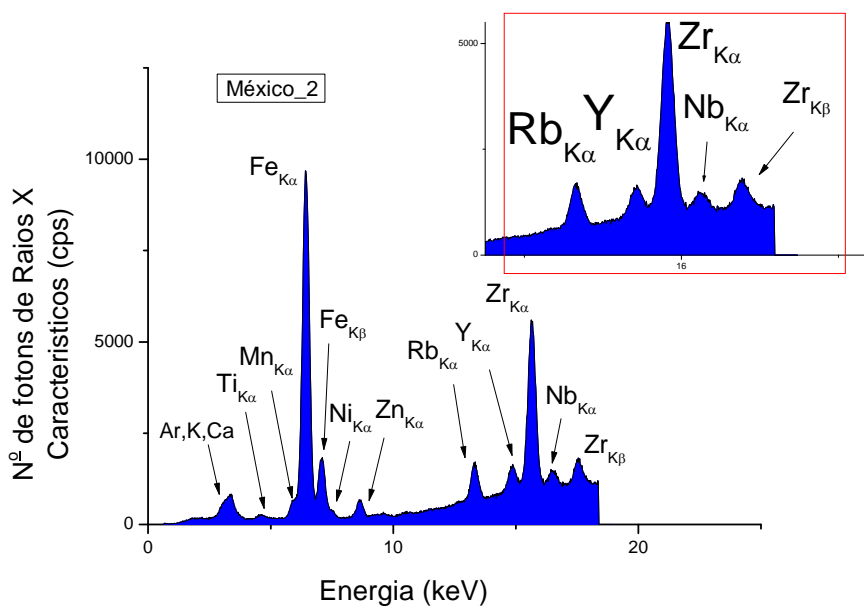


Figura 54 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra México com o equipamento PXRF-LFNA-02.



Como pode ser observado nos resultados da Tabela 29 não foi detectado o elemento Sr na amostra de Yucatan no México, isso também é refletido no espectro mostrado na Figura 54.

As Figuras 58 e 59 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra CM5 (região de Mullumica) obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 55 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CM5 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

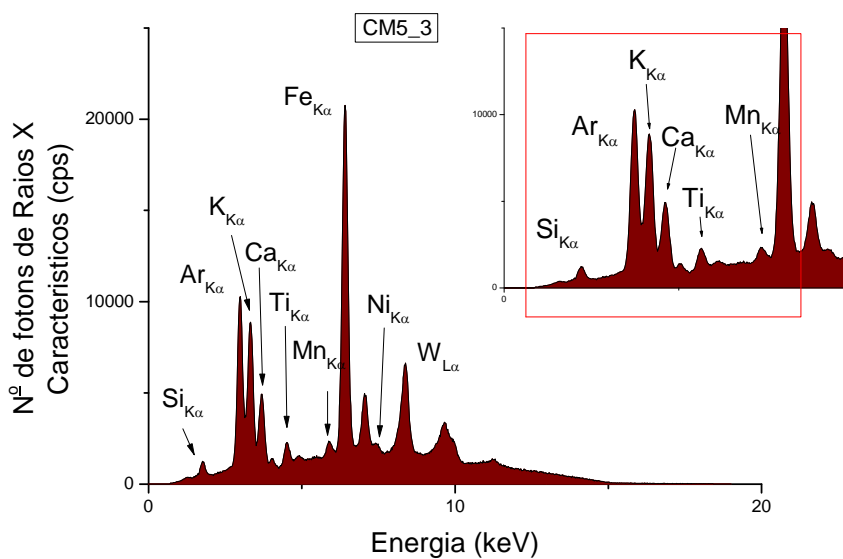
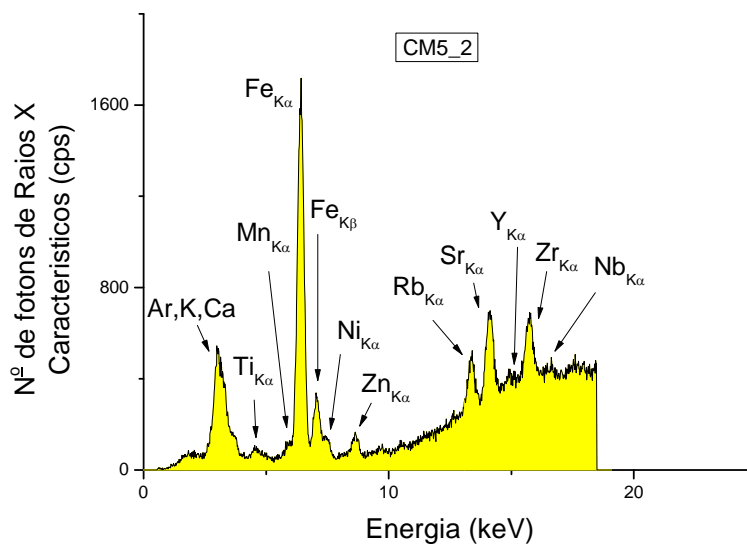


Figura 56 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CM5 com o equipamento PXRF-LFNA-03.



As Figuras 60 e 61 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra CTX1 (região de Cotopaxi) obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 57 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CTX1 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

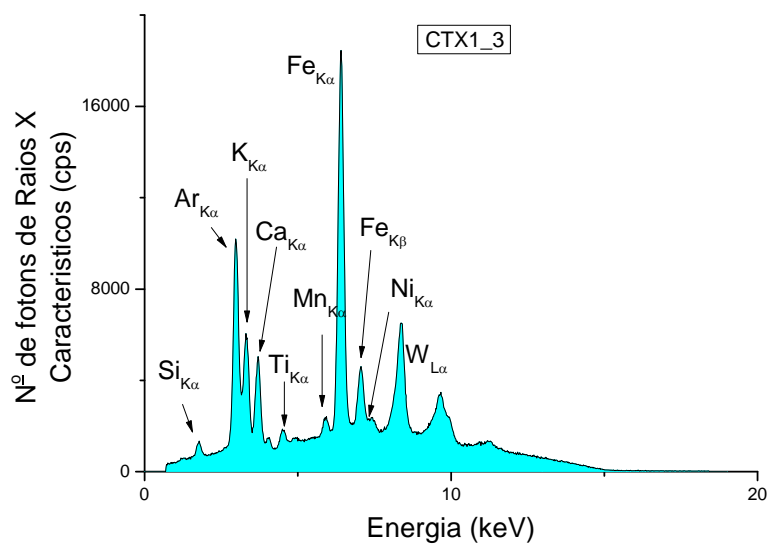
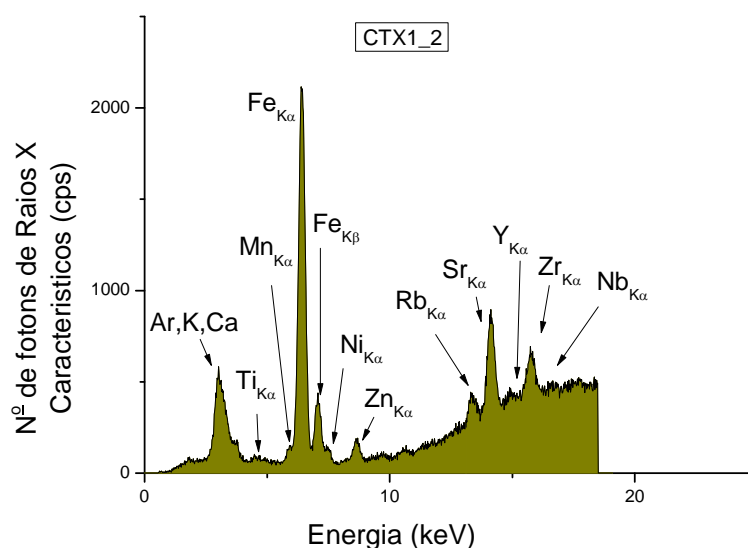


Figura 58 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra CTX1 com o equipamento PXRF-LFNA-02.



As Figuras 62 e 63 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra GMB4 (região do Rio Guambi) obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 59 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra GMB4 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

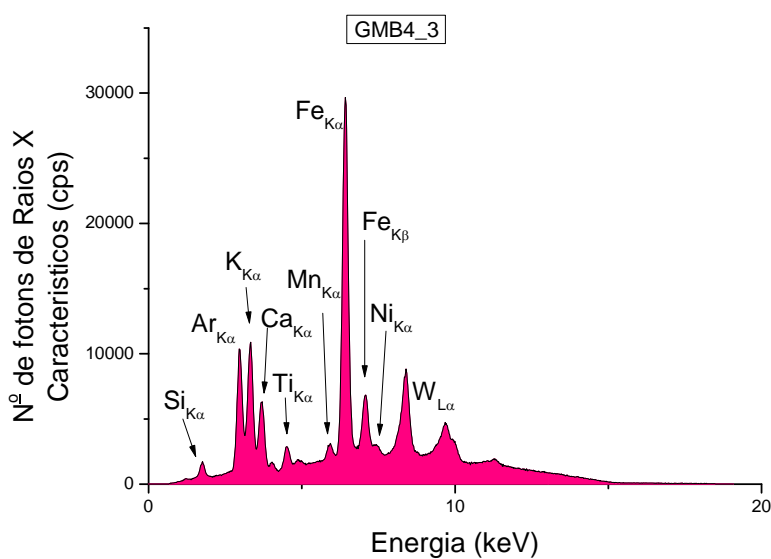
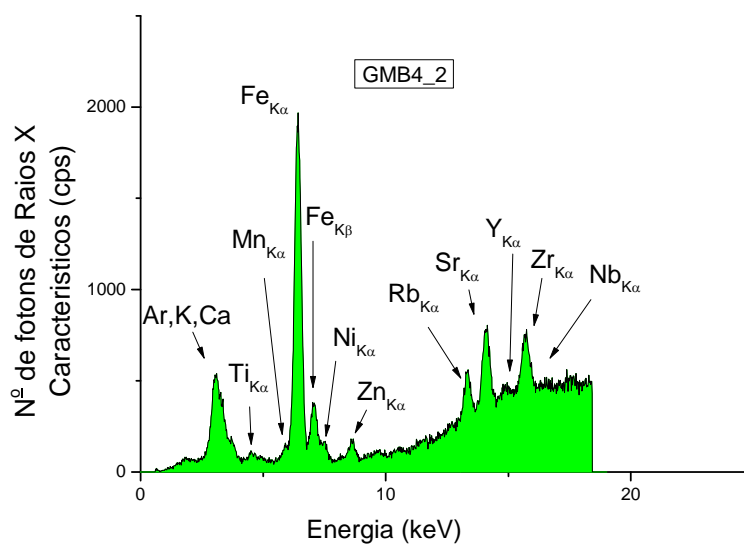


Figura 60 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra GMB4 com o equipamento PXRF-LFNA-02.



As Figuras 64 e 65 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra OYA4V (região de Oyacachi) obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 61 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra OYA4V com o equipamento PXRF-LFNA-03.

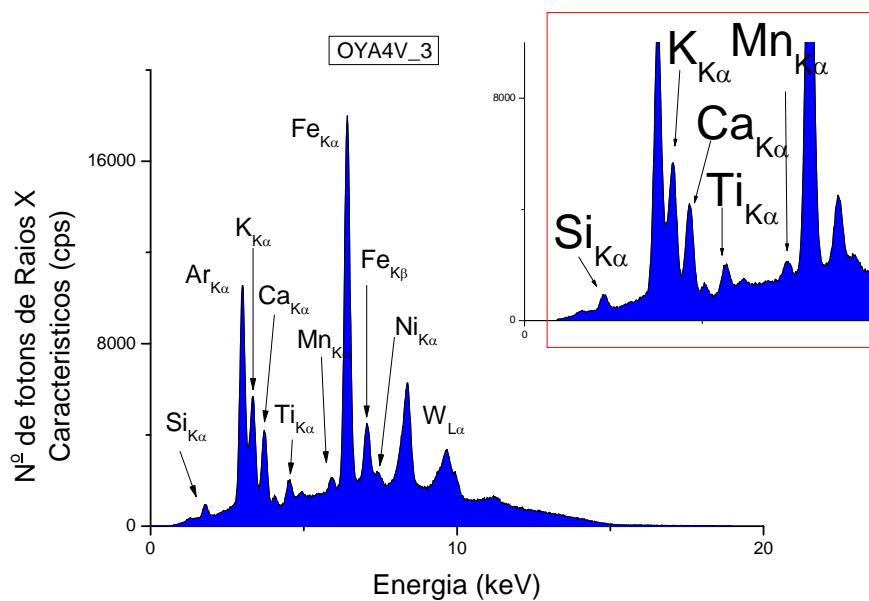
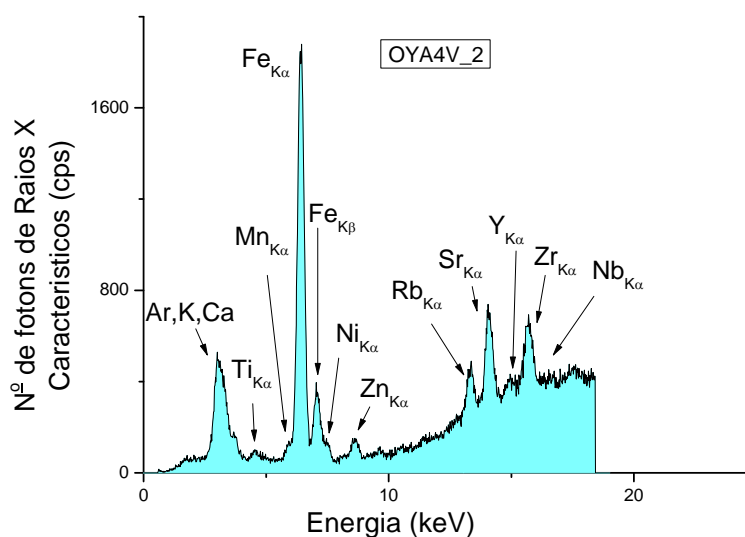


Figura 62 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra OYA4V com o equipamento PXRF-LFNA-02.



As Figuras 66 e 67 mostram, respectivamente, os espectros característicos para a amostra QSC1 (região de Quiscatola) obtidos para a medida 1 com os equipamentos PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

Figura 63 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra QSC1 com o equipamento PXRF-LFNA-03.

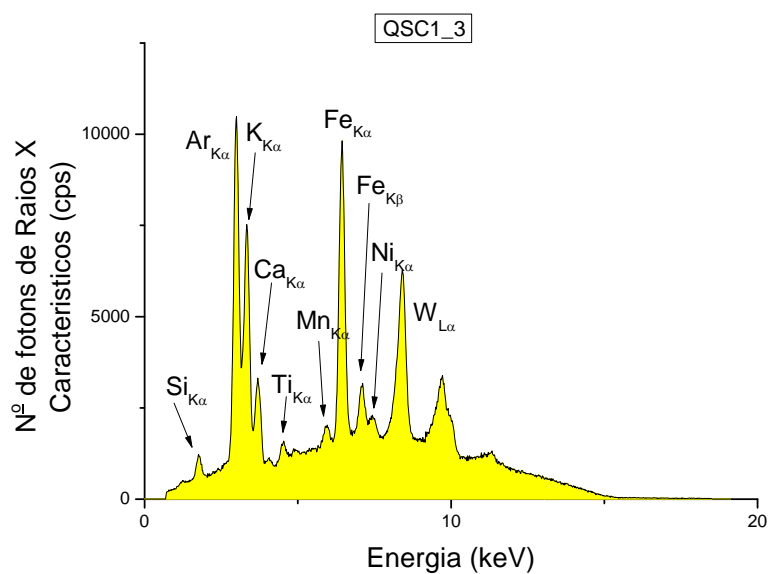
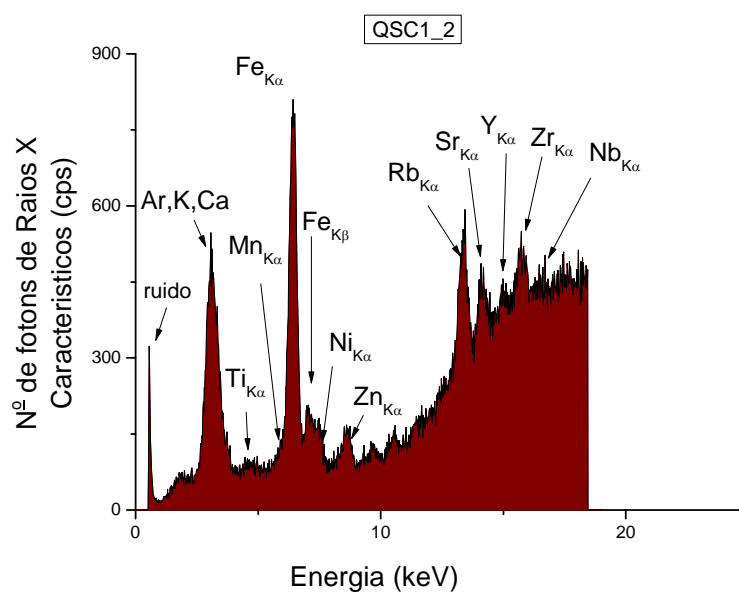


Figura 64 – Espectro em energia referente à medida 1 realizada na amostra QSC1 com o equipamento PXRF-LFNA-02.



6.3 ANÁLISE QUANTITATIVA

Aqui serão mostrados os resultados quantitativos para os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, constituintes das amostras de obsidianas analisadas através dos dois equipamentos portáteis otimizados, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03.

6.3.1 Curvas de Calibração

Nesta seção são mostradas as curvas de calibração para alguns elementos químicos analisados através dos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, PXRF-LFNA-03 e PXRF-LFNA-02.

A Figura 65 mostra a reta de calibração para o elemento Potássio (K) obtida através das medidas das amostras certificadas utilizando-se o equipamento PXRF-LNFA-03.

Figura 65 – Curva de calibração para o elemento K (equipamento PXRF-LFNA-03).

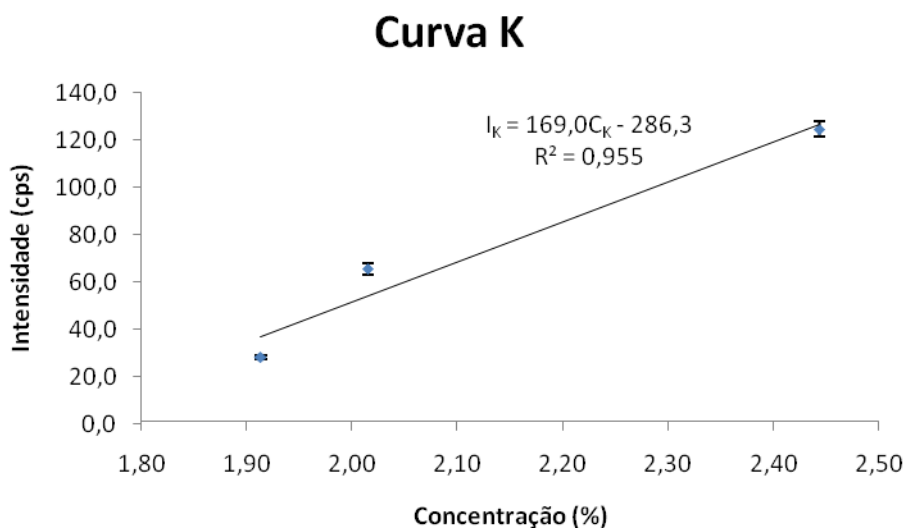


Tabela 30 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento potássio (K).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	4528,22	p-1=1	4528,22
Resíduos	1408,59	n-p=13	108,35
Falta de ajuste	209,23	m-p=1	209,23
Erro puro	362,46	n-m=12	30,21
Total	24069,29	n-1=14	1719,24
% de variação explicada	18,81		
% máxima de variação explicável	98,49		

* n = 15, p = 2 e m = 3

A qualidade do ajuste do modelo linear aplicado na calibração para o elemento Potássio (K) é avaliada pela “Análise de Variância” ou “ANOVA”. A Tabela 30 mostra os fatores levados em consideração na Análise de Variância o ajuste de um modelo.

Através da Tabela 30 pode ser verificado que $MQ_R/MQ_r = 41,79$, comparando com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,13,99\%} = 9,07$, tem-se que $MQ_R/MQ_r > F_{1,13,99\%}$. Isso é uma evidência que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. O modelo utilizado para a curva de calibração do elemento potássio (K) também não possui falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 6,93$. Comparando com $F_{1,12,99\%} = 9,33$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{1,12,99\%}$.

No Anexo II são mostradas as retas de calibração e as respectivas análises ANOVA para todos os outros elementos de interesse, obtidas através das medidas das amostras de referência.

Sendo assim, todas as curvas de calibração utilizadas na metodologia de quantificação empregada neste trabalho foram avaliadas por meio de critérios estatísticos, ANOVA, adequados na avaliação de modelos matemáticos que visam o ajuste de um conjunto de dados experimentais.

De modo geral, as curvas podem ser consideradas significativas para os respectivos intervalos de valores de concentrações utilizados para a construção dos modelos empíricos, se ajustando bem aos dados experimentais.

Tabela 31 – Limites de Detecção (LD) dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	K (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)
473	1,697	0,022	0,045	0,262
BALT21	1,697	0,024	0,064	0,264
MÉXICO	1,697	0,023	0,053	0,263
CM1	1,696	0,021	0,037	0,261
CM2	1,696	0,021	0,034	0,261
CM3	1,696	0,021	0,032	0,261
CM4	1,696	0,021	0,033	0,261
CM5	1,696	0,021	0,036	0,261
CSM1	1,696	0,021	0,040	0,262
CSM2	1,697	0,021	0,036	0,261
CTX1	1,696	0,021	0,035	0,261
CTX2	1,696	0,021	0,036	0,261
CTX3	1,696	0,021	0,035	0,261
CTX4	1,696	0,021	0,037	0,262
GMB1	1,696	0,021	0,037	0,261
GMB4	1,696	0,021	0,038	0,262
OYA1	1,696	0,021	0,035	0,261
OYA2	1,696	0,021	0,034	0,261
OYA3	1,696	0,021	0,038	0,262
OYA4	1,696	0,021	0,037	0,262
OYA4V	1,696	0,021	0,034	0,261
QSC1	1,696	0,021	0,034	0,261
QSC2	1,696	0,021	0,036	0,261

As Tabelas 32 e 33 mostram os resultados obtidos para os Limites de Detecção (LD), calculados como descrito no capítulo 5, dos elementos químicos de interesse K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb. Os valores obtidos para o elemento Ca não foram confiáveis e por esta razão não são apresentados.

Tabela 32 – Limites de Detecção (LD) dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
473	63,035	13,851	18,086	29,985	23,946
BALT21	62,861	12,797	17,719	29,239	22,430
MÉXICO	63,810	15,698	19,170	32,316	25,746
CM1	61,413	8,978	15,279	25,566	19,154
CM2	60,917	7,575	14,597	24,172	17,880
CM3	60,469	6,299	13,947	23,085	16,613
CM4	60,447	6,323	13,927	23,104	16,623
CM5	60,956	7,630	14,700	24,390	17,848
CSM1	61,626	9,712	15,904	26,466	20,219
CSM2	60,435	6,246	13,898	22,943	16,588
CTX1	60,991	7,944	14,935	24,742	18,444
CTX2	60,796	7,472	14,566	24,382	18,074
CTX3	61,098	8,316	15,068	25,100	18,938
CTX4	61,578	9,831	15,861	26,167	20,045
GMB1	61,151	8,482	15,093	25,101	18,815
GMB4	61,316	8,798	15,328	25,559	19,167
OYA1	61,327	8,714	15,086	24,981	18,602
OYA2	60,488	6,182	13,759	22,893	16,292
OYA3	61,710	9,668	15,585	25,770	19,329
OYA4	61,140	8,428	15,028	24,653	18,233
OYA4V	60,805	7,194	14,464	24,056	17,569
QSC1	61,521	8,992	15,286	25,247	18,854
QSC2	61,448	8,868	15,236	25,247	18,936

*nd - não detectado nas medidas

Como pode ser notado, os valores das concentrações dos Limites de Detecção (LD) dos elementos químicos analisados variam muito pouco de amostra para amostra (com exceção da amostra do México), sendo um valor praticamente constante.

As Tabelas 34 e 35 mostram os resultados obtidos para os Limites de Quantificação (LQ), também calculados como descrito no capítulo 4, para os mesmos elementos químicos de interesse K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

Tabela 33 – Limites de Quantificação (LQ) dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	K (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)
473	1,704	0,036	0,142	0,269
BALT21	1,704	0,043	0,205	0,274
MÉXICO	1,703	0,038	0,168	0,271
CM1	1,702	0,033	0,116	0,266
CM2	1,701	0,032	0,107	0,266
CM3	1,701	0,032	0,101	0,265
CM4	1,701	0,032	0,101	0,265
CM5	1,701	0,033	0,112	0,266
CSM1	1,702	0,034	0,125	0,267
CSM2	1,702	0,034	0,111	0,266
CTX1	1,701	0,033	0,109	0,266
CTX2	1,702	0,033	0,112	0,266
CTX3	1,702	0,033	0,108	0,266
CTX4	1,701	0,033	0,116	0,266
GMB1	1,702	0,034	0,117	0,266
GMB4	1,701	0,034	0,120	0,267
OYA1	1,701	0,033	0,109	0,266
OYA2	1,701	0,032	0,105	0,265
OYA3	1,701	0,033	0,118	0,266
OYA4	1,701	0,033	0,116	0,266
OYA4V	1,701	0,033	0,106	0,266
QSC1	1,701	0,033	0,107	0,266
QSC2	1,702	0,034	0,113	0,266

Tabela 34 – Limites de Quantificação (LQ) dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
473	79,801	62,969	44,711	73,385	69,230
BALT21	79,223	59,456	43,487	70,901	64,177
MÉXICO	82,385	69,125	48,326	81,157	75,231
CM1	74,396	46,726	35,356	58,655	53,257
CM2	72,742	42,050	33,081	54,009	49,010
CM3	71,248	37,796	30,914	50,384	44,786
CM4	71,176	37,877	30,848	50,449	44,819
CM5	72,872	42,232	33,425	54,736	48,903
CSM1	75,107	49,173	37,439	61,655	56,807
CSM2	71,134	37,620	30,753	49,911	44,703
CTX1	72,989	43,280	34,209	55,910	50,890
CTX2	72,339	41,706	32,978	54,710	49,655
CTX3	73,346	44,521	34,650	57,101	52,538
CTX4	74,945	49,571	37,296	60,659	56,226
GMB1	73,523	45,074	34,735	57,106	52,126
GMB4	74,073	46,125	35,518	58,631	53,299
OYA1	74,110	45,848	34,712	56,706	51,416
OYA2	71,311	37,408	30,289	49,747	43,716
OYA3	75,386	49,028	36,375	59,336	53,840
OYA4	73,484	44,892	34,519	55,612	50,188
OYA4V	72,369	40,780	32,640	53,623	47,973
QSC1	74,756	46,775	35,377	57,592	52,257
QSC2	74,511	46,361	35,210	57,591	52,530

*nd - não detectado nas medidas

Na Tabela 36 encontram-se os resultados obtidos para as concentrações dos elementos K, Ca, Ti, Mn e Fe, através das respectivas curvas de calibração.

Já a Tabela 55, mostra os resultados obtidos para as concentrações dos elementos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, também calculados através das respectivas curvas de calibração.

Como pode ser visto na Tabela 35, todos os valores de concentrações obtidos através das curvas de calibração para os elementos K, Ti, Mn e Fe possuem significância estatística (valores maiores que o triplo do seu desvio) e se encontram maiores que os Limites de Detecção e de Quantificação. Os valores das concentrações das amostras referentes ao elemento Ca são maiores que o triplo do seu desvio e portanto confiáveis.

Tabela 35 – Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn e Fe, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-03 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)
473	3,35 ± 0,17	0,893 ± 0,036	0,448 ± 0,025	0,517 ± 0,036	3,38 ± 0,16
BALT21	3,032 ± 0,021	0,2467 ± 0,0031	0,533 ± 0,011	5,192 ± 0,085	15,014 ± 0,086
MÉXICO	3,657 ± 0,057	0,0311 ± 0,0012	0,469 ± 0,013	4,253 ± 0,059	5,789 ± 0,083
CM1	2,367 ± 0,067	0,4288 ± 0,0093	0,1449 ± 0,0046	0,573 ± 0,018	1,002 ± 0,020
CM2	2,180 ± 0,071	0,3103 ± 0,0081	0,0931 ± 0,0051	0,371 ± 0,019	0,777 ± 0,020
CM3	1,973 ± 0,038	0,2575 ± 0,0028	0,0852 ± 0,0040	0,279 ± 0,012	0,6729 ± 0,0076
CM4	2,090 ± 0,052	0,2122 ± 0,0054	0,0817 ± 0,0044	0,2994 ± 0,0066	0,662 ± 0,010
CM5	2,263 ± 0,037	0,506 ± 0,013	0,1626 ± 0,0015	0,509 ± 0,017	1,117 ± 0,017
CSM1	2,506 ± 0,093	0,595 ± 0,027	0,1903 ± 0,0073	0,759 ± 0,032	1,297 ± 0,045
CSM2	2,035 ± 0,081	0,328 ± 0,015	0,1228 ± 0,0050	0,393 ± 0,014	0,908 ± 0,032
CTX1	2,030 ± 0,060	0,555 ± 0,014	0,1069 ± 0,0053	0,488 ± 0,017	0,998 ± 0,027
CTX2	2,003 ± 0,048	0,4994 ± 0,0060	0,0957 ± 0,0031	0,444 ± 0,024	0,902 ± 0,013
CTX3	2,039 ± 0,080	0,559 ± 0,018	0,1032 ± 0,0051	0,543 ± 0,023	1,004 ± 0,029
CTX4	2,239 ± 0,049	0,860 ± 0,016	0,1470 ± 0,0057	0,830 ± 0,018	1,348 ± 0,024
GMB1	2,24 ± 0,15	0,488 ± 0,031	0,163 ± 0,010	0,518 ± 0,040	1,127 ± 0,066
GMB4	2,355 ± 0,066	0,673 ± 0,012	0,2070 ± 0,0053	0,670 ± 0,015	1,414 ± 0,025
OYA1	2,164 ± 0,081	0,3578 ± 0,0075	0,1137 ± 0,0044	0,393 ± 0,015	0,807 ± 0,024
OYA2	2,036 ± 0,033	0,2722 ± 0,0022	0,0795 ± 0,0036	0,288 ± 0,012	0,6569 ± 0,0082
OYA3	2,40 ± 0,21	0,394 ± 0,027	0,139 ± 0,011	0,571 ± 0,042	0,970 ± 0,069
OYA4	2,26 ± 0,11	0,632 ± 0,023	0,2093 ± 0,0081	0,600 ± 0,018	1,357 ± 0,054
OYA4V	2,022 ± 0,031	0,4377 ± 0,0087	0,116 ± 0,023	0,3896 ± 0,0049	0,986 ± 0,016
QSC1	2,162 ± 0,063	0,2311 ± 0,0043	0,0776 ± 0,0025	0,346 ± 0,012	0,630 ± 0,016
QSC2	2,235 ± 0,042	0,2193 ± 0,0033	0,0868 ± 0,0040	0,398 ± 0,013	0,671 ± 0,011

Na Tabela 36, observa-se que não foi possível detectar o elemento Sr na amostra de obsidiana do México, uma vez que os valores de intensidades obtidos experimentalmente não possuíam significância estatística, com valores menores ou da ordem do desvio estatístico da medida. Já no caso das amostras de Oyacachi, OYA2, OYA3 e OYA4 a concentração medida do elemento Y estava dentro do desvio estatístico e abaixo dos limites LD e LQ.

Os valores de concentração do elemento estrôncio (Sr) para as amostras BALT21, MÉXICO e CM1, ficaram iguais ou abaixo de seus respectivos limites de detecção. No caso do elemento ítrio (Y), os valores de concentrações da maioria das amostras, BALT21, MÉXICO, CM1, CM2, CM3, CM5, CSM1, CTX3, CTX4, OYA1, ficaram abaixo do limite de detecção, enquanto que para as outras amostras os valores obtidos foram superiores aos limites de detecção, porém

inferiores aos limites de quantificação. Para o elemento nióbio (Nb), os valores de concentração para todas as amostras de obsidianas ficaram abaixo dos limites de detecção, com exceção das amostras BALT21 e MÉXICO, com valores acima, e das amostras 473, CM5 e GMB1, as quais obtiveram valores acima dos limites de detecção, mas inferiores aos limites de quantificação.

Tabela 36 – Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos Rb, Sr, Y, Zr e Nb, determinados pelo equipamento PXRF-LFNA-02 para as amostras de obsidianas analisadas.

Amostras	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
473	306,9 ± 16,2	388 ± 25	≤ LQ	424 ± 18	≤ LQ
BALT21	273,2 ± 3,8	≤ LD	≤ LD	3191 ± 35	658,5 ± 9,7
MÉXICO	437 ± 31	≤ LD	≤ LD	2785 ± 187	238 ± 16
CM1	178,9 ± 9,7	≤ LD	≤ LD	96 ± 16	≤ LD
CM2	147,2 ± 9,2	235 ± 14	≤ LD	89,1 ± 1,9	≤ LD
CM3	127,2 ± 6,2	219 ± 11	≤ LD	87,1 ± 4,1	≤ LD
CM4	129,8 ± 4,4	156,3 ± 4,8	≤ LQ	67,8 ± 2,4	≤ LD
CM5	140,0 ± 6,6	392 ± 20	≤ LD	150,7 ± 7,6	≤ LQ
CSM1	192,4 ± 8,8	393 ± 21	≤ LD	139,9 ± 6,9	≤ LD
CSM2	121,2 ± 6,8	308 ± 12	≤ LQ	126,7 ± 4,2	≤ LD
CTX1	114,2 ± 1,1	542 ± 13	≤ LQ	106,7 ± 2,0	≤ LD
CTX2	108,5 ± 4,9	494 ± 23	≤ LQ	94,5 ± 4,1	≤ LD
CTX3	115,5 ± 5,0	550 ± 16	≤ LD	110,4 ± 3,3	≤ LD
CTX4	128,6 ± 5,6	694 ± 20	≤ LD	136,1 ± 4,9	≤ LD
GMB1	146,4 ± 7,1	428 ± 16	≤ LQ	164,1 ± 5,6	≤ LQ
GMB4	158,9 ± 6,9	502 ± 24	≤ LQ	176,0 ± 9,7	≤ LD
OYA1	152,1 ± 4,4	283,2 ± 9,5	≤ LD	94,7 ± 2,5	≤ LD
OYA2	113,0 ± 8,4	155,4 ± 8,4	nd	52,5 ± 5,5	≤ LD
OYA3	180 ± 11	231 ± 13	nd	105,0 ± 5,6	≤ LD
OYA4	137,2 ± 6,7	471 ± 29	nd	175 ± 10	≤ LD
OYA4V	129,5 ± 9,7	428 ± 15	≤ LQ	148,7 ± 4,6	≤ LD
QSC1	166,2 ± 6,9	126,6 ± 6,4	≤ LQ	67,7 ± 2,5	≤ LD
QSC2	169,7 ± 4,0	138,4 ± 8,6	≤ LQ	65,6 ± 4,5	≤ LD

*nd - não detectado nas medidas

Já os valores de concentração obtidos para os elementos rubídio (Rb) e zircônio (Zr) foram superiores aos limites de detecção e quantificação em todas as amostras.

Tabela 37 – Valores de concentrações obtidos dos elementos químicos K, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr e Zr, determinados por diferentes técnicas para as amostras de obsidianas de Mullumica (os dados de ICP e de XRF de bancada foram fornecidos por SCORZELLI).

Amostra	Técnica	K (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
CM1	XRF**	0,55	0,08	0,34	0,69	54,29	14,98	107,06
	ICP-CNRS	3,38	0,06	0,03	0,48	136	126	76,10
	ICP-RIO	3,40	0,06	0,04	0,44	147	119	84,60
	PXRF*	2,37	0,14	0,57	1,00	178,85	291,71	95,58
CM2	XRF**	0,45	0,09	0,25	0,50	75,63	10,96	81,92
	ICP-CNRS	3,64	0,06	0,03	0,48	137	125	76,60
	ICP-RIO	3,64	0,07	0,04	0,46	146	122	89,80
	PXRF*	2,18	0,09	0,37	0,78	147,17	235,43	89,13
CM3	XRF**	0,28	0,07	0,21	0,46	61,54	11,27	79,69
	ICP-CNRS	3,08	0,08	0,04	0,61	130	176	104
	ICP-RIO	3,21	0,09	0,04	0,61	132	172	129
	PXRF*	1,97	0,09	0,28	0,67	127,19	219,40	87,12
CM4	XRF**	0,46	0,08	0,25	0,51	81,42	10,88	65,14
	ICP-CNRS	3,65	0,06	0,03	0,48	143	122	77,70
	ICP-RIO	3,82	0,06	0,04	0,44	156	116	89,50
	PXRF*	2,09	0,08	0,30	0,66	129,83	156,29	67,84
CM5	XRF**	0,46	0,12	0,32	0,79	75	20,49	142,55
	ICP-CNRS	3,32	0,11	0,04	0,75	125	227	135
	ICP-RIO	3,58	0,11	0,04	0,71	136	210	160
	PXRF*	2,26	0,16	0,51	1,12	140,03	391,82	150,71
CSM1	XRF**	0,25	0,04	0,16	0,36	47,78	8,13	52,00
	ICP-CNRS	3,14	0,07	0,03	0,55	133	143	84,90
	ICP-RIO	3,15	0,07	0,04	0,49	148	138	99,40
	PXRF*	2,51	0,19	0,76	1,30	192,41	392,79	139,86
CSM2	XRF**	0,39	0,16	0,43	1,01	89,44	24,37	178,47
	ICP-CNRS	2,34	0,12	0,04	0,82	125	249	145
	ICP-RIO	3,11	0,12	0,05	0,73	154	241	182
	PXRF*	2,03	0,12	0,39	0,91	121,21	307,90	126,74

*equipamentos otimizados utilizados neste trabalho

** equipamento XRF de bancada

A Tabela 37 mostra os resultados obtidos para as concentrações dos elementos K, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr e Zr, através de diferentes técnicas para algumas das amostras de obsidianas analisadas neste estudo. É importante salientar que as amostras medidas pelas diferentes técnicas não se tratam da

mesma peça, mas sim de peças diferentes de um mesmo bloco de obsidianas. Pode-se notar que, os resultados obtidos para os elementos K, Rb e Zr através dos equipamentos portáteis otimizados (presente trabalho) para a amostra CM1 possuem uma melhor concordância com os valores obtidos pela técnica de ICP comparados com os resultados obtidos com a XRF de bancada. Já os resultados para os demais elementos não possuem uma boa concordância quando comparados.

O mesmo pode ser dito para a amostra CM2, enquanto que para a amostra CM3 os resultados do presente trabalho, com os equipamentos de PXRF, para os elementos Ti, Fe e Rb possuem boa concordância com os resultados obtidos por ICP. Os resultados obtidos para todos os elementos medidos na análise da amostra CSM1, com os equipamentos de PXRF otimizados, não estão em concordância com os valores obtidos pela técnica de ICP.

De um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho com a técnica de PXRF para os elementos Mn e Sr não estão em concordância com os resultados obtidos com a técnica de ICP, mas ainda sim são melhores que os resultados obtidos com a XRF de bancada não otimizada. Os resultados obtidos por PXRF que estão em melhor concordância, quando comparados com os obtidos por ICP, são para os elementos K, Ti e Rb.

Tabela 38 – Valores de concentrações dos elementos químicos Fe, Rb e Zr determinados por INAA e por PXRF para as amostras de obsidianas de Mullumica.

TÉCNICA UTILIZADA						
AMOSTRA	INAA (fornecido por SCORZELLI)			PXRF* (presente trabalho)		
	Fe (%)	Rb (ppm)	Zr (ppm)	Fe (%)	Rb (ppm)	Zr (ppm)
CM1	0,71	176,00	132,00	1,00	178,85	95,58
CM2	0,71	161,00	196,00	0,78	147,17	89,13
CM3	0,86	139,00	159,00	0,67	127,19	87,12
CM4	0,89	152,00	211,00	0,66	129,83	67,84

Através dos dados de concentrações dos elementos químicos Fe, Rb e Zr da Tabela 39, é possível fazer outra comparação entre os resultados obtidos

pela técnica utilizada neste trabalho e os dados obtidos pela técnica de Ativação Neutrônica (INAA).

Os dados da Tabela 38 são os resultados obtidos para as concentrações das amostras CM1, CM2, CM3 e CM4 (região de Mullumica), através da técnica de INAA e PXRF. Comparando-os, pode-se notar que os resultados que estão em melhor concordância são para os elementos Fe e Rb, não acontecendo o mesmo para o elemento Zr. Os resultados das concentrações dos elementos Fe e Rb para a amostra CM2, obtidos por INAA e PXRF, possuem os valores mais próximos se comparados com as outras amostras.

Tabela 39 – Valores de concentrações dos elementos químicos Rb, Sr e Zr determinados por PIXE e por PXRF para as amostras de obsidianas de Mullumica, Quiscatola e Rio Guambi.

TÉCNICA UTILIZADA						
AMOSTRA	PIXE (BELLOT-GURLET, L; 2007)			PXRF* (presente trabalho)		
	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)
CM1	149	123	79	179	≤ LD	96
CM2	149	131	83	147	235	89
CM3	146	214	167	127	219	87
CM4	152	119	83	130	156	68
QSC1	170	76	63	166	127	68
QSC2	176	85	64	170	138	66
GMB1	152	126	84	146	428	164
GMB4	138	214	135	159	502	176

*Valores arredondados

Os dados da Tabela 39 são os resultados obtidos para as concentrações das amostras CM1, CM2, CM3 e CM4 (região de Mullumica), QSC1 e QSC2 (região de Quiscatola) e GMB1 e GMB4 (região do Rio Guambi) através da técnica de PIXE e PXRF. Comparando-os, pode-se notar que os resultados que estão em melhor concordância são para os elementos Rb e Zr (exceto para a amostra CM3), não acontecendo o mesmo para o elemento Sr. Os resultados das concentrações dos elementos Rb e Zr para a amostra CM2, obtidos por PIXE e PXRF, possuem uma boa concordância.

Já os resultados obtidos por PIXE e PXRF para os elementos Rb e Zr presentes nas amostras QSC1 e QSC2, possuem uma melhor concordância se comparados com as demais amostras.

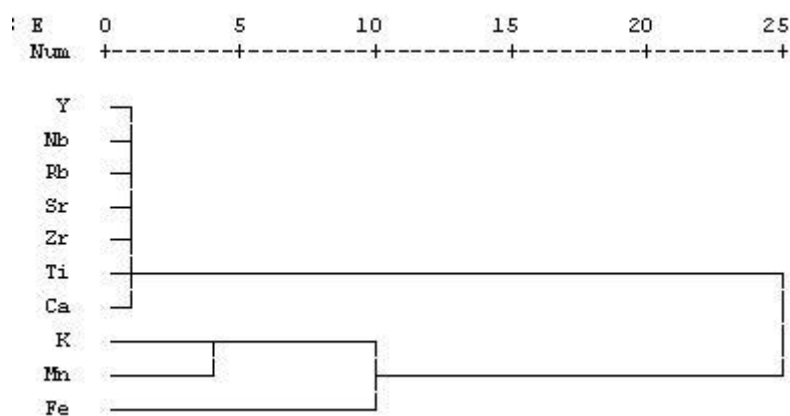
Os equipamentos portáteis PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 utilizados neste trabalho possuem a capacidade de realizar medidas rápidas se adequando a qualquer ambiente, ideal para medidas preliminares *in situ*, com análise multielementar e simultânea sem qualquer preparação da amostra. Atrelada a essas vantagens há uma perda de acurácia em comparação com os equipamentos mais robustos de bancada e/ou equipamentos em que há a necessidade de realizar uma preparação das amostras, levando a destruição parcial ou total da mesma.

No entanto, em se tratando de medidas efetuadas por equipamentos portáteis e com o adendo de que as amostras eram muito pequenas, com superfícies irregulares, de difícil geometria de medida e que não sofreram nenhum processo de preparação, os resultados podem ser considerados satisfatórios quando efetuada a comparação pelas Tabelas 38, 39 e 40.

6.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Através do método estatístico de análise de agrupamento realizada à partir dos resultados obtidos das concentrações dos elementos químicos analisados nas amostras de obsidianas, foram construídos dendogramas para os elementos químicos determinados pelos equipamentos, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03, em todas as amostras.

Figura 66 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas obsidianas analisadas por meio da técnica de PXRf.



O dendograma da Figura 66 auxilia na verificação da similaridade e correlação entre os valores de concentrações dos elementos químicos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb, medidos nas amostras de obsidianas analisadas neste trabalho.

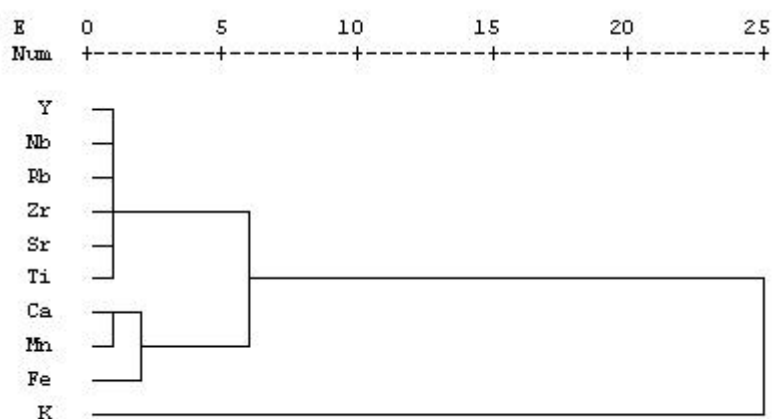
A Figura 66 mostra que existem três grupos de elementos principais para todas as amostras de obsidianas analisadas pelos dois equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X. O primeiro grupo é formado pelos elementos Y, Nb, Rb, Sr, Zr, Ti e Ca, o segundo grupo é formado pelos elementos K e Mn e o terceiro e último grupo é constituído pelo elemento Fe. O elemento químico Fe se destacou de todos os outros elementos porque apresenta maiores valores de concentração, no geral, comparado com os outros elementos para as amostras analisadas.

Já na Figura 67, é mostrado o dendograma dos elementos químicos determinados por PXRf nas amostras de obsidianas do Equador. Neste dendograma é possível perceber que apesar de ainda serem formados três grupos, há uma mudança nos componentes dos grupos e principalmente no elemento que fica mais isolado nos ramos do dendograma.

O primeiro grupo é formado pelos elementos Y, Nb, Zr, Sr, Ti. O segundo grupo é formado pelos elementos Ca, Mn e Fe, enquanto que o terceiro grupo é formado pelo elemento K. Sendo assim, o elemento K é um importante agente na análise de agrupamento das amostras equatorianas, uma vez que o

mesmo se destaca dos outros por apresentar maiores valores de concentração comparados aos outros.

Figura 67 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas de obsidianas equatorianas analisadas por meio da técnica de PXRF.



A Figura 68 mostra o dendrograma dos elementos químicos determinados por PXRF nas amostras de obsidianas do Europa e México. Neste caso não há nenhuma mudança no agrupamento dos elementos, do dendrograma apresentado na Figura 66.

Figura 68 – Dendrograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento para os elementos químicos determinados nas obsidianas, da Europa e do México, analisadas por meio da técnica de PXRF.

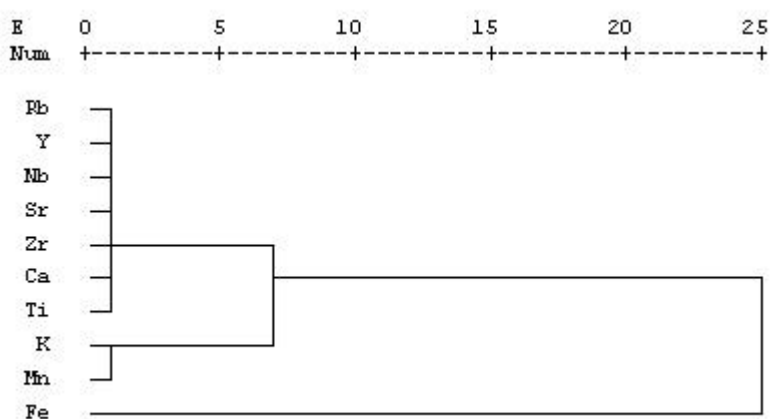
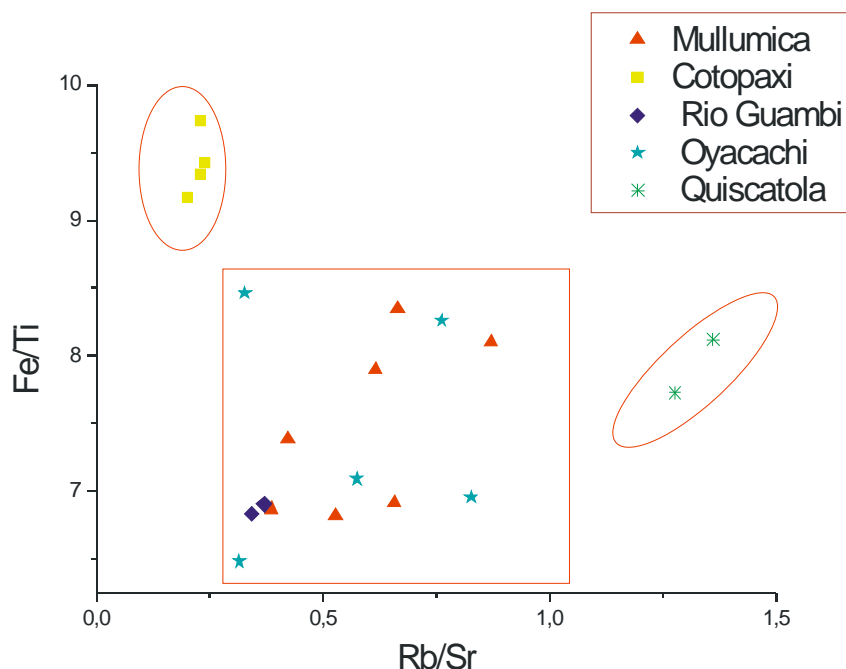


Figura 69 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Fe/Ti e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas.



Foram construídos gráficos bidimensionais para os elementos principais determinados pelos sistemas de medida utilizados neste trabalho. Através dos gráficos foi possível verificar quais elementos químicos ou quais combinações de elementos químicos melhor agrupam as amostras de obsidiana de acordo com as suas similaridades químicas. Esses gráficos, “elemento versus elemento” ou razões entre os elementos principais, foram confeccionados para algumas combinações entre as 23 amostras de obsidiana analisadas, levando em consideração as regiões atribuídas às amostras.

A Figura 69 mostra uma separação entre os grupos de amostras CTX de Cotopaxi e as duas amostras QSC de Quiscatola, com relação ao restante das amostras equatorianas. Essa tendência pode ser observada nas Figuras 73 a 76.

Figura 70 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Zr/Fe e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas.

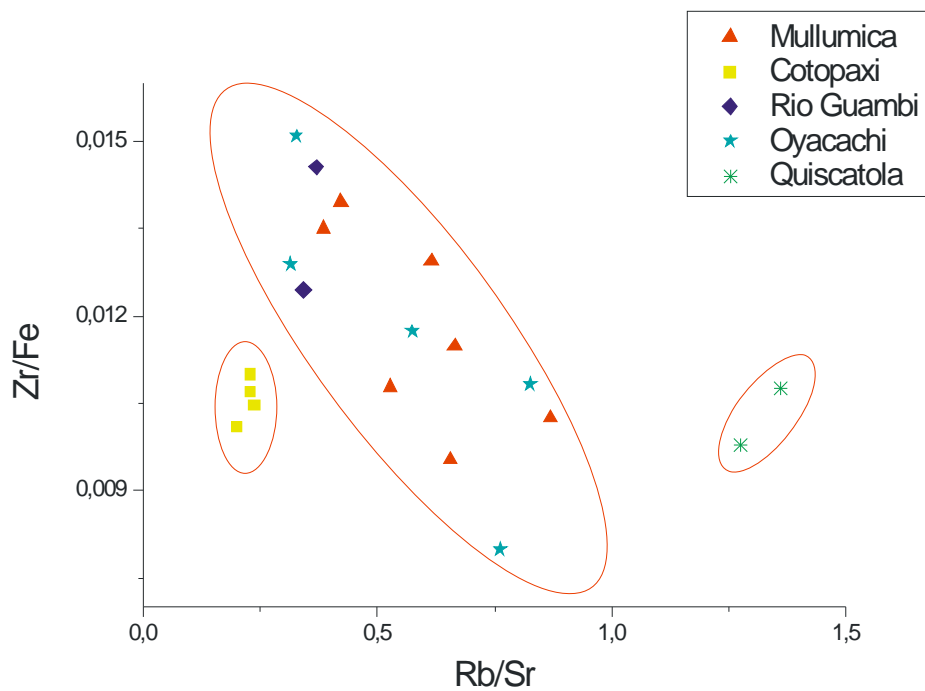


Figura 71 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Mn/Ca e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas.

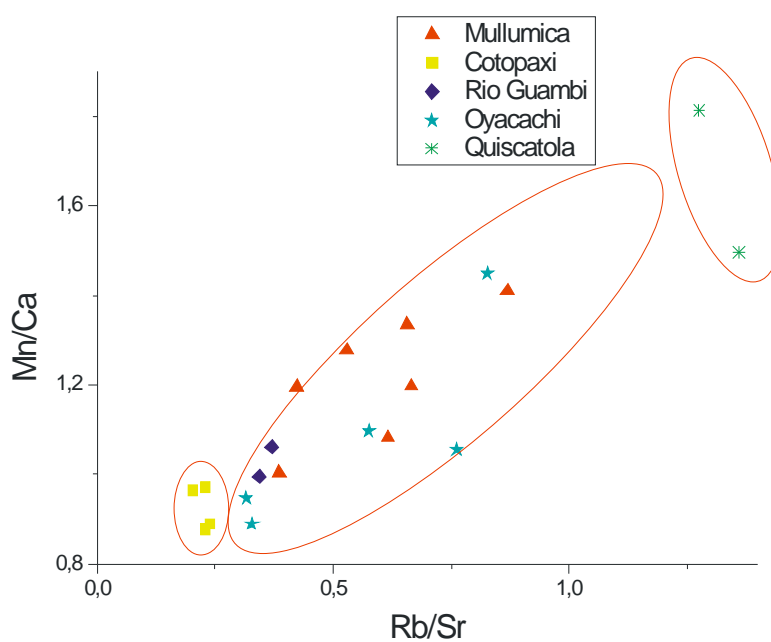
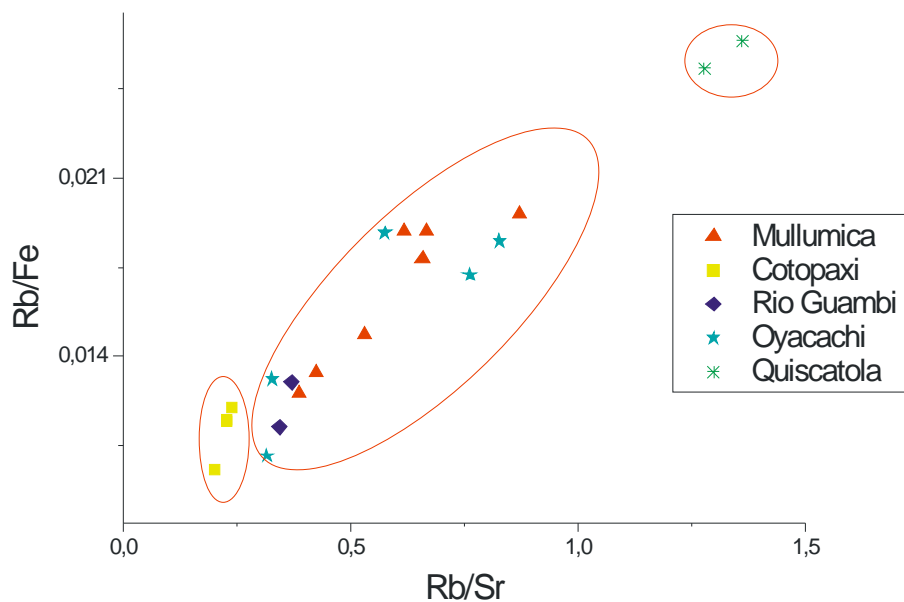


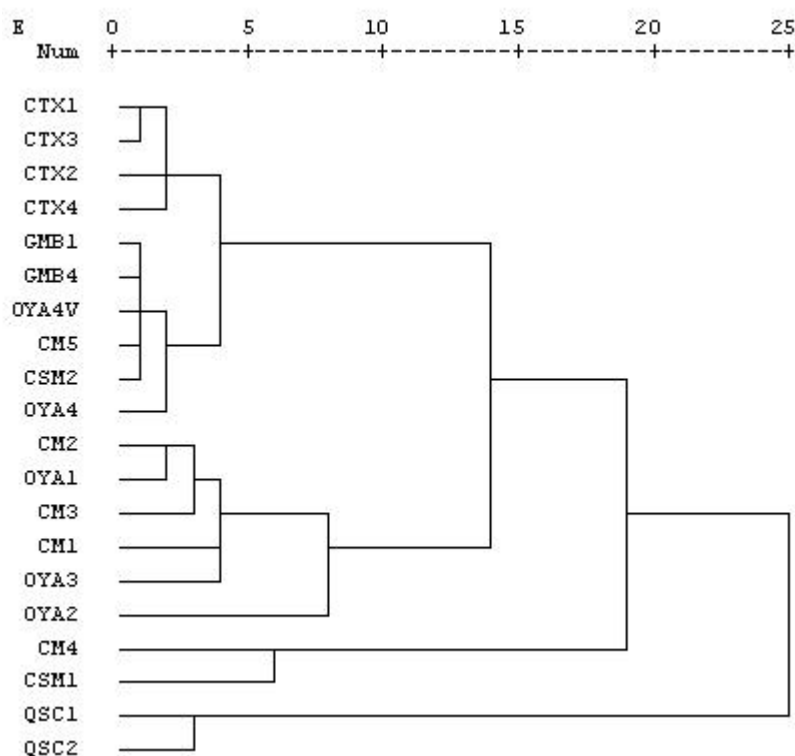
Figura 72 – Gráfico bidimensional das razões entre as concentrações, Rb/Fe e Rb/Sr, para as amostras Equatorianas.



Como pode ser observado em todos os gráficos bidimensionais de razões, são formados três grupos distintos, ou seja, foram obtidos três agrupamentos diferentes de amostras. As quatro amostras de obsidianas de Cotopaxi se agrupam formando um grupo distinto, bem como as duas amostras de obsidianas de Quiscatola, enquanto que as amostras de Mullumica, Rio Guambi e Oyacachi formam um grande grupo todas misturadas, sendo que dentro deste grande grupo na maioria dos gráficos as amostras do Rio Guambi tendem a se agrupar.

Isso é um forte indicativo de que as amostras de Cotopaxi são de uma fonte de obsidianas diferente das outras amostras. O mesmo raciocínio pode ser empregado para as amostras de Quiscatola. Já os resultados para as amostras de Mullumica, Rio Guambi e Oyacachi, indicam que essas amostras possuem uma mesma formação geológica ou são provenientes da mesma fase geológica para uma mesma fonte geológica.

Figura 74 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento dos resultados das concentrações obtidas por meio da técnica de PXRf aplicada as amostras de obsidianas equatorianas.

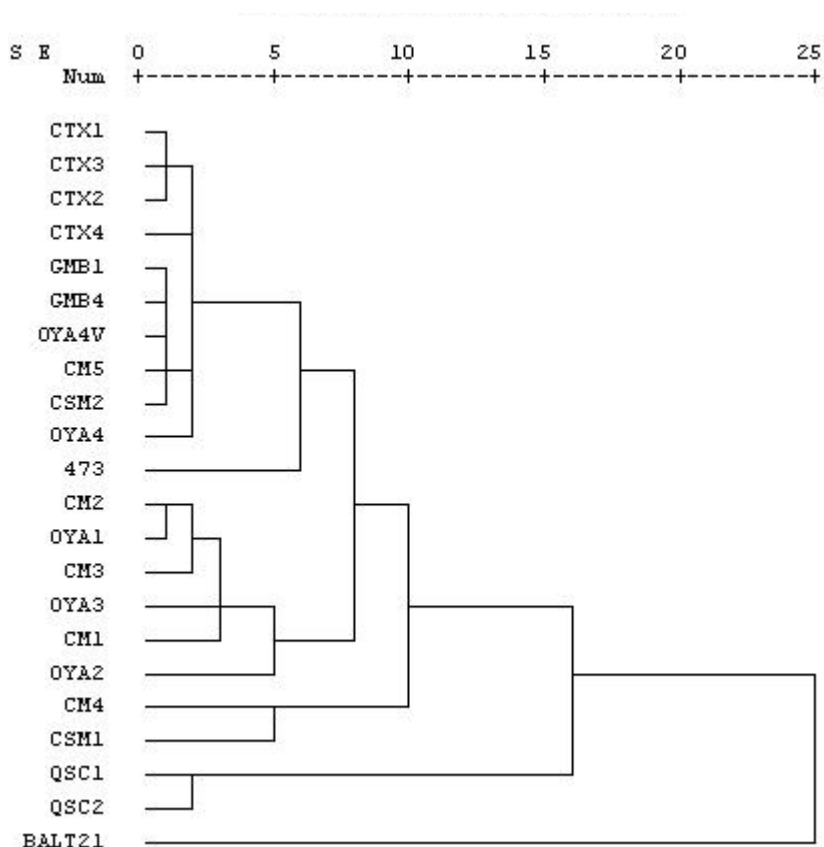


As tendências de agrupamento observadas nos diversos gráficos bidimensionais apresentados podem ser visualizadas melhor e com maior clareza através de dendogramas realizados por meio da análise de agrupamento.

A análise de agrupamento foi realizada por meio do software SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versão 10, para todos os elementos medidos nas 23 amostras de obsidianas analisadas.

A Figura 74 mostra o dendograma obtido da análise de agrupamento realizada à partir dos resultados das concentrações dos elementos químicos analisados para as amostras de obsidianas equatorianas.

Figura 75 – Dendograma obtido por meio do método estatístico de análise de agrupamento dos resultados das concentrações obtidas por meio da técnica de PXRf aplicada as amostras de obsidianas do Equador e da Europa.



Já o dendograma da Figura 75 mostra o resultado da análise de agrupamento para os resultados das concentrações obtidas dos elementos analisados para as amostras de obsidianas do Equador e as amostras da Europa (Itália).

Os dendogramas das Figuras 77 e 78 reforçam os resultados de agrupamento mostrados nos gráficos bidimensionais apresentados anteriormente. É possível verificar que são formados três principais grupos de amostras, um formado pelas amostras CTX1, CTX2, CTX3 e CTX4 (da região de Cotopaxi), outro formado pelas amostras QSC1 e QSC2 (Quiscatola) e um grupo grande formado por todas as outras amostras. Isso reforça a hipótese de proveniência levantada anteriormente de que as amostras de Cotopaxi e Quiscatola sejam originárias de fontes de obsidianas diferentes e que as amostras de Mullumica, Rio Guambi e Oyacachi sejam provenientes da mesma fase geológica para uma mesma fonte geológica.

As amostras da Itália não formaram nenhum grupo diferenciado nesta análise de proveniência, o que pode indicar, neste estudo, que essas amostras não são provenientes de uma mesma fonte de obsidiana localizada nas ilhas italianas.

A amostra do México possui um fator discriminante favorável, que é a ausência do elemento Sr, o que acaba por ser o elemento chave dessa amostra em estudos de proveniência e identificação de fontes de obsidianas. Portanto, foi possível obter a análise de proveniência esperada.

7 CONCLUSÕES

Através da metodologia de PXRF foi possível a realização de análises qualitativas e quantitativas, com a caracterização elementar das amostras de obsidianas. O estudo desenvolvido mostrou a viabilidade de realizar este tipo de análise com equipamentos portáteis de fluorescência de raios X. A PXRF é capaz de determinar os principais elementos componentes da matriz obsidiana, explicitando a predominância de certos elementos, dependendo da proveniência da amostra, ou seja, da sua formação geológica.

As análises qualitativas mostraram ser de grande importância neste tipo de estudo, pois revela com rapidez em uma análise preliminar a presença ou ausência de elementos chaves na caracterização química elementar das amostras e na identificação de amostras como sendo provenientes de uma mesma fonte geológica.

Neste trabalho verificou-se a presença dos principais elementos nas diferentes amostras de obsidianas analisadas, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb. Todos esses elementos foram quantificados neste trabalho por meio de curvas de calibração, as quais foram avaliadas sistematicamente. De um modo geral, as curvas de calibração se mostraram significativas, perante a Análise de Variância (ANOVA), para os intervalos de valores de concentrações estabelecidos pelas amostras de referência.

Todos os valores de concentrações obtidos através das curvas de calibração para os elementos K, Ti, Mn e Fe possuem significância estatística (valores maiores que o triplo do seu desvio) e se encontram maiores que os Limites de Detecção e de Quantificação. Os valores de concentrações das amostras referentes ao elemento Ca possuem valores maiores que o triplo do seu desvio, no entanto, o valor calculado para o limite de detecção não pode ser considerado confiável.

Observou-se que não foi possível detectar o elemento Sr na amostra de obsidiana do México, uma vez que os valores de intensidades obtidos experimentalmente não possuíam significância estatística, com valores menores ou da ordem do desvio estatístico da medida. Já no caso das amostras de Oyacachi, OYA2, OYA3 e OYA4 a concentração medida do elemento Y estava dentro do desvio estatístico e abaixo dos limites LD e LQ. Os valores de concentração do

elemento estrôncio (Sr) para as amostras BALT21, MÉXICO e CM1, ficaram iguais ou abaixo de seus respectivos limites de detecção. No caso do elemento ítrio (Y), os valores de concentrações da maioria das amostras, BALT21, MÉXICO, CM1, CM2, CM3, CM5, CSM1, CTX3, CTX4, OYA1, ficaram abaixo do limite de detecção, enquanto que para as outras amostras os valores obtidos foram superiores aos limites de detecção, porém inferiores aos limites de quantificação.

Para o elemento nióbio (Nb), os valores de concentração para todas as amostras de obsidianas ficaram abaixo dos limites de detecção, com exceção das amostras BALT21 e MÉXICO, com valores acima, e das amostras 473, CM5 e GMB1, as quais obtiveram valores acima dos limites de detecção, mas inferiores aos limites de quantificação. Já os valores de concentração obtidos para os elementos rubídio (Rb) e zircônio (Zr) foram superiores aos limites de detecção e quantificação em todas as amostras.

De um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho com a técnica de PXRF para os elementos Mn e Sr não estão em concordância com os resultados obtidos com a técnica de ICP, mas ainda sim são melhores que os resultados obtidos com a XRF de bancada não otimizada. Os resultados obtidos por PXRF que estão em melhor concordância, quando comparados com os obtidos por ICP, são para os elementos K, Ti e Rb.

Os resultados das concentrações dos elementos Fe e Rb para a amostra CM2, obtidos por INAA e PXRF, possuem os valores mais próximos se comparados com as outras amostras.

A comparação entre os resultados obtidos por PIXE e PXRF para as amostras CM1, CM2, CM3 e CM4 (região de Mullumica), QSC1 e QSC2 (região de Quiscatola) e GMB1 e GMB4 (região do Rio Guambi), mostraram uma boa concordância para os elementos Rb e Zr, não acontecendo o mesmo para o elemento Sr. Os resultados das concentrações dos elementos Rb e Zr para a amostra CM2, obtidos por PIXE e PXRF, possuem uma boa concordância.

Verificou-se também que os resultados obtidos por PIXE e PXRF para os elementos Rb e Zr presentes nas amostras, QSC1 e QSC2, possuem uma melhor concordância se comparados com as demais amostras.

A comparação mostrou que os resultados de concentração obtidos por meio dos equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X, empregados neste trabalho, são significativos e podem ser comparados com resultados obtidos

por técnicas mais robustas, ressalvadas as diferenças de qualidade entre as diversas metodologias.

Os equipamentos portáteis, PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03, utilizados neste trabalho foram desenvolvidos para fazer medidas rápidas e em *in situ*, que conseqüentemente quando comparado com os equipamentos de bancada tem uma precisão e acurácia inferior nas medidas, mesmo assim, ao serem otimizados foram capazes de expressar resultados com relativa concordância com os resultados obtidos pelas técnicas INAA e ICP-MS.

A análise de agrupamento mostrou a formação de três grupos de elementos principais para todas as amostras de obsidianas analisadas pelos dois equipamentos portáteis de Fluorescência de Raios X. O primeiro grupo é formado pelos elementos Y, Nb, Rb, Sr, Zr, Ti e Ca, o segundo grupo é formado pelos elementos K e Mn e o último grupo é constituído pelo elemento Fe. O elemento químico Fe se destacou de todos os outros elementos porque apresenta maiores valores de concentração, no geral, comparado com os outros elementos para as amostras analisadas.

Já para apenas as amostras do Equador foi verificado três grupos, o primeiro formado pelos elementos Y, Nb, Zr, Sr, Ti, o segundo grupo pelos elementos Ca, Mn e Fe, enquanto que o último grupo agora é formado pelo elemento K. Neste caso o elemento K se destacou dos outros por apresentar maiores valores de concentração comparados aos outros, o que o torna um importante agente na análise de agrupamento das amostras equatorianas.

Os gráficos bidimensionais mostraram que as quatro amostras de obsidianas de Cotopaxi se agrupam formando um grupo distinto, bem como as duas amostras de obsidianas de Quiscatola, enquanto que as amostras de Mullumica, Rio Guambi e Oyacachi formam um grande grupo todas misturadas, sendo que dentro deste grande grupo na maioria dos gráficos as amostras do Rio Guambi tendem a se agrupar. Os dendogramas da análise de agrupamento estão em concordância com os resultados de agrupamento mostrados nos gráficos bidimensionais. Isso é um forte indicativo de que as amostras de Cotopaxi são de uma fonte de obsidianas diferente das outras amostras. O mesmo raciocínio pode ser empregado para as amostras de Quiscatola. Já os resultados para as amostras de Mullumica, Rio Guambi e Oyacachi, indicam que essas amostras possuem uma mesma formação

geológica ou são provenientes da mesma fase geológica para uma mesma fonte geológica.

As amostras da Itália não formaram nenhum grupo diferenciado nesta análise de proveniência, o que pode indicar, neste estudo, que essas amostras não são provenientes de uma mesma fonte de obsidiana localizada nas ilhas italianas. Enquanto que a amostra do México possui um fator discriminante favorável, que é a ausência do elemento Sr, o que acaba por ser o elemento chave dessa amostra em estudos de proveniência e identificação de fontes de obsidianas.

Os resultados quantitativos poderiam ser melhorados com a análise de um número maior de padrões e constituídos com uma maior variabilidade de elementos químicos de maneira a contemplar um maior intervalo de valores de concentração para a construção das curvas de concentração. Com um número maior de padrões seria possível também realizar, juntamente com a análise de variância, as validações diretas das curvas de calibração, destinando uma quantidade dessas amostras apenas para esse objetivo.

Outro melhoramento dos resultados seria a introdução de uma normalização dos dados obtidos através da medida continuada de um padrão ao longo de todo o experimento. Isto permitiria corrigir ou eliminar a influência nos resultados das concentrações provocadas pelas flutuações na corrente elétrica e tensão elétrica do tubo de raios X e outros parâmetros do sistema de medidas. Estas flutuações podem ser importantes considerando que as medidas implicaram no uso dos equipamentos portáteis de fluorescência de raios X durante 130 horas de medidas ao longo de 5 meses, como foi o caso deste trabalho.

O emprego dos equipamentos portáteis mostra ser capaz de realizar estudos de caracterização química elementar e estudos de proveniência em amostras de obsidianas, sendo de suma relevância na aplicação em peças e objetos arqueológicos de museus as quais possuem acesso restrito à saída para uma análise laboratorial. As medidas realizadas por meio desta técnica possuem excelentes condições de caracterizar e auxiliar na proveniência dos mais variados tipos de objetos confeccionados por obsidianas e outros, auxiliando os diversos profissionais das áreas de arqueologia, conservação e restauração do patrimônio cultural e historiadores, a continuarem cada vez mais no caminho da pesquisa e da descoberta como um todo.

REFERÊNCIAS

- APPOLONI, C. R. **Interação da radiação eletromagnética com a matéria**: texto experimental para a disciplina de física nuclear. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2007.
- APPOLONI, C. R., BLONSKI, M. S., PARREIRA, P. S. Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system, L.A.C. Souza Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580. 2007, p. 710–713.
- BELLOT-GURLET, L.; DORIGHEL, O.; POUPEAU, G. Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited. **Elsevier, Journal of Archaeological Science**, v.35, p. 272-289, 2008.
- BOURDONNEC, F. X.; POUPEAU, G.; LUGLIÈ, C.; SEM-EDS analysis of western Mediterranean obsidians: a new tool for Neolithic provenance studies. **Elsevier, C. R. Geoscience**, v.338, p. 1150-1157, 2006.
- BRITISH MUSEUM. Disponível em: <http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/aoa/o/obsidian_mirror.aspx>. Acesso em 14 nov. 2009.
- BURCHAM, W. E. **Física nuclear**. Barcelona: Reverté, 1974.
- CESAREO, R.; X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 23, n.7, 2000.
- CURIE, L. A.; Limits for quantitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, v.40, p.586-593, 1968.
- DUTTINE, M., SCORZELLI, R. B., POUPEAU, G.; GERNICCHIARO, G.; BUSTAMENTE, A.; DORIGHEL, O.; BELLIDO, A. V.; LATTINI, R. M. Técnicas alternativas para estudos de proveniência de obsidians arqueológicas equatorianas, **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.1, n. 5, p. 271 – 274, 2007.
- EISBERG; RESNICK. **Física quântica**: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas: Editora Campos, 1979.
- FELICISSIMO, M. P. **Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas do castelo e vermelha, localizadas no pantanal sul-matogrossense: um resgate da história da ciência de materiais no Brasil**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Brasil.
- FRANÇATUR. **Operadora de turismo**, Disponível em: <<http://www.francatur.com.br/?page=pais&id=2>>. Acesso em 20 fev. 2010.
- FREIMANN, P; SCHMIDT, D. Application of total reflection X-ray fluorescence analysis for the determination of trace metals in the North Sea, **Spectrochim.Acta**, 1989.

GALVÃO, T. D. **Emprego da técnica de ED-XRF com equipamento portátil na análise de algumas peças de ouro e de prata acervo do museu histórico nacional Londrina-PR**, 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

GUERRA, A.T. “**Dicionário Geológico-Geomorfológico**”, Rio de Janeiro: IBGE, 1969.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre a validação de métodos de ensaios químicos**. rev. 2, jun. /2007.

KAPLAN, I. **Física nuclear**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.

KNOLL, G. F.; *Radiation detection and measurements*. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

KNOL BETA. Disponível em: <<http://knol.google.com/k/história-da-radiologia>>. Acesso em 18 nov. 2009.

KUMP, P. Some considerations on the definition of the limit of detection in X-ray fluorescence spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 405-408, 1997.

MILAZZO, M. Radiation applications in art and archaeometry X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analyses, **Elsevier**, 2003.

MOREIRA, A. C.; **Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

NASCIMENTO FILHO V. F. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF), CENA, Junho, 1999.

NEGASH, A., SHACKLEY, M. S., “Geochemical provenance of obsidian artefacts from the msa site of porc epic”, **Archaeometry**, v. 48, p.1-12, 2006.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos, pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas. Editora da Unicamp. 2001.

PARREIRA, P. S. Metodologia de ED-XRF e aplicações com um sistema portátil, laboratório de física nuclear Aplicada: publicação técnica, 2007. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

PESSOA, E. F.; **Introdução à física nuclear**. São Paulo: EdUSP.1978.

PICKTRAIL. Disponível em: <http://www.pickatrail.com/jupiter/location/north_america/mexico/yucatan.html>. Acesso em 20 fev. 2010.

RIBEIRO, F. A. L. “**Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**”. 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Unicamp, Campinas.

RODRIGUES, A. A.; O que é irradiação? E contaminação radioativa? Vamos aprender?, **Física na Escola**, v.8, n.2, 2007.

RODRIGUES, L. E.; **Caracterização Microestrutural de Espumas Industriais por transmissão de raios gama e microtomografia de raios X Londrina-PR**, 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

SEELNFREUND B., MIRANDA J., DINATOR M. I., MORALES J. R., “The provenance of archaeological obsidian artifacts from Northern Chile determined by source-induced X-ray fluorescence”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 251, p.15-19, 2002.

SIEGBAHN, K.; **Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy**. 5. ed. New York: American Elsevier, 1979. v.1.

TERTIAN, R; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**. Heyden, Londres, 1982, 385 p.

TRULLOLS E.; RUISÁNCHEZ I.; RIUS F. Validation of Qualitative Analytical Methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v.23, n.2, 2004.

VAN GRIEKEN R. E.; MARKOWICZ A. A. Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker Inc., New York & United States of America. 2002.

657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. **Official Journal of European Communities**, 17 ago. 2002.

ANEXOS

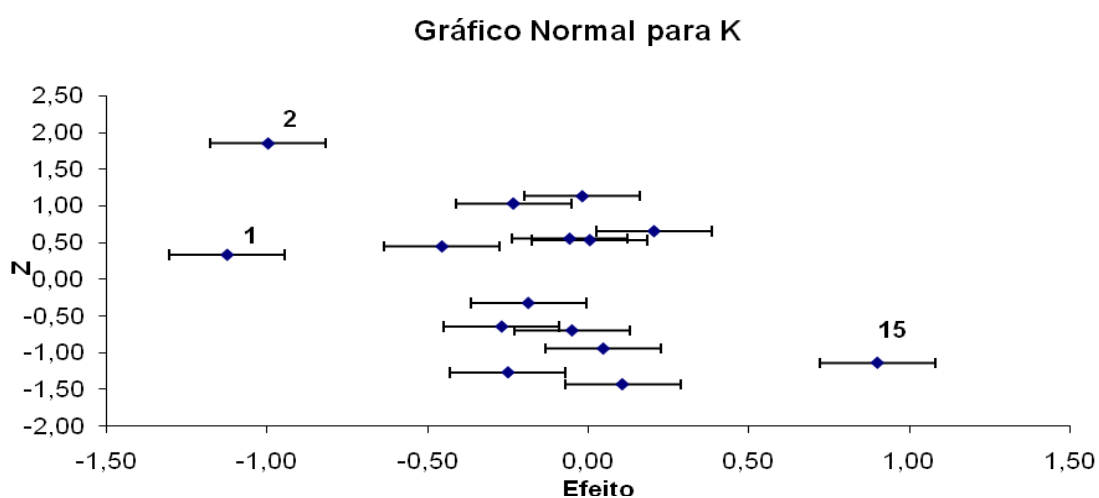
ANEXO A – Planejamento Fatorial 24 para o sistema PXRF-LFNA-03

Gráficos normais referentes aos elementos químicos analisados neste estudo.

Tabela 40 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o K.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-1,12	0-6,67	3,33	0,33
2	-1,00	6,67-13,33	10,00	1,85
3	-0,45	13,33-20,00	16,67	0,44
4	-0,27	20,00-26,67	23,33	-0,65
5	-0,25	26,67-33,33	30,00	-1,28
6	-0,23	33,33-40,00	36,67	1,03
7	-0,19	40,00-46,67	43,33	-0,33
8	-0,06	46,67-53,33	50,00	0,55
9	-0,05	53,33-60,00	56,67	-0,70
10	-0,02	60,00-66,67	63,33	1,13
11	0,01	66,67-73,33	70,00	0,53
12	0,05	73,33-80,00	76,67	-0,95
13	0,11	80,00-86,67	83,33	-1,44
14	0,21	86,67-93,33	90,00	0,65
15	0,90	93,33-100,00	96,67	-1,15

Figura 76 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 40.

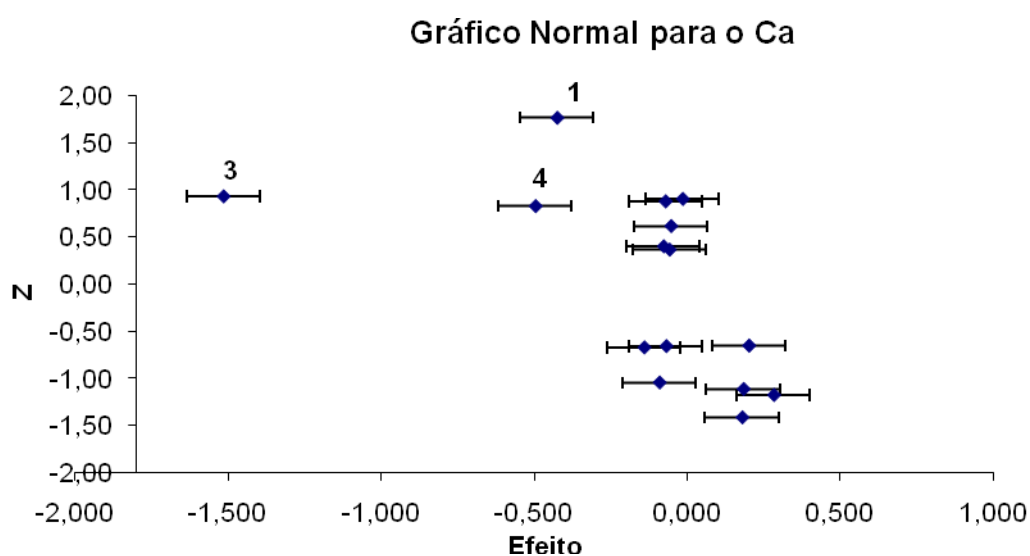


Análise para a razão P/B do elemento Ca

Tabela 41 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Ca.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-1,516	0-6,67	3,33	0,94
2	-0,426	6,67-13,33	10,00	1,77
3	-0,497	13,33-20,00	16,67	0,83
4	-0,142	20,00-26,67	23,33	-0,67
5	-0,092	26,67-33,33	30,00	-1,04
6	-0,079	33,33-40,00	36,67	0,40
7	-0,070	40,00-46,67	43,33	-0,66
8	-0,072	46,67-53,33	50,00	0,88
9	-0,059	53,33-60,00	56,67	0,37
10	-0,054	60,00-66,67	63,33	0,62
11	-0,016	66,67-73,33	70,00	0,91
12	0,182	73,33-80,00	76,67	-1,11
13	0,178	80,00-86,67	83,33	-1,41
14	0,200	86,67-93,33	90,00	-0,65
15	0,282	93,33-100,00	96,67	-1,18

Figura 77 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 41.

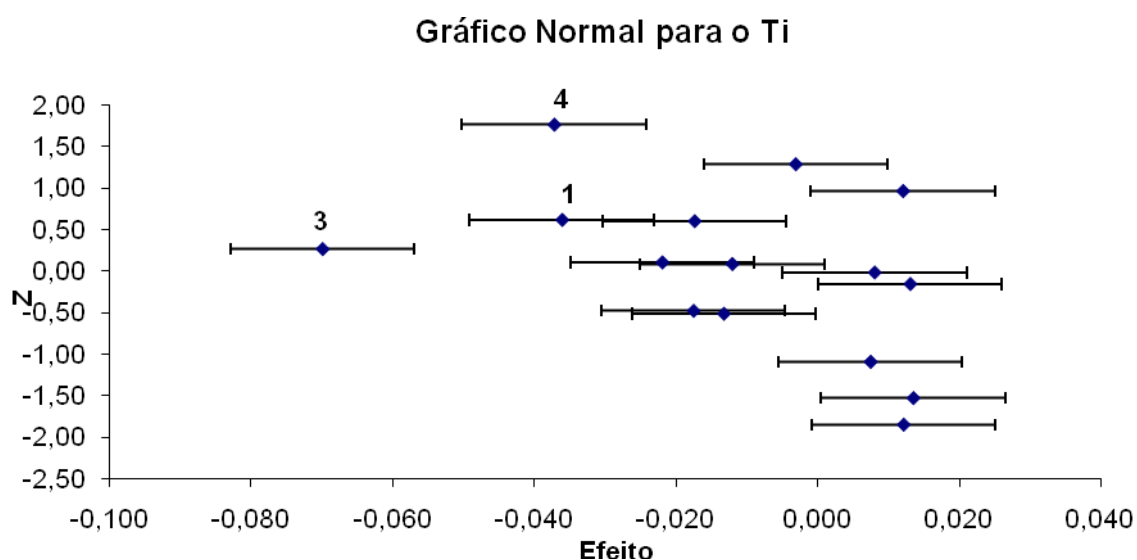


Análise para a razão P/B do elemento Ti

Tabela 42 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Ti.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,070	0-6,67	3,33	0,26
2	-0,037	6,67-13,33	10,00	1,76
3	-0,036	13,33-20,00	16,67	0,61
4	-0,022	20,00-26,67	23,33	0,10
5	-0,018	26,67-33,33	30,00	-0,48
6	-0,017	33,33-40,00	36,67	0,60
7	-0,013	40,00-46,67	43,33	-0,52
8	-0,012	46,67-53,33	50,00	0,08
9	-0,003	53,33-60,00	56,67	1,28
10	0,012	60,00-66,67	63,33	0,96
11	0,008	66,67-73,33	70,00	-0,02
12	0,008	73,33-80,00	76,67	-1,10
13	0,012	80,00-86,67	83,33	-1,85
14	0,013	86,67-93,33	90,00	-0,16
15	0,014	93,33-100,00	96,67	-1,53

Figura 78 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 42.



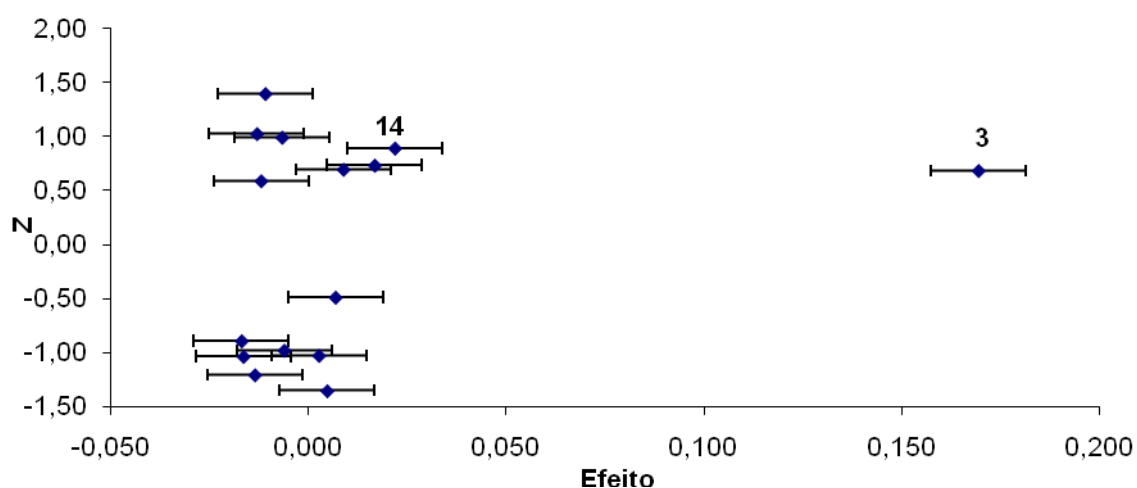
Análise para a razão P/B do elemento Mn

Tabela 43 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Mn.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,017	0-6,67	3,33	-0,89
2	-0,017	6,67-13,33	10,00	-1,04
3	-0,014	13,33-20,00	16,67	-1,21
4	-0,013	20,00-26,67	23,33	1,02
5	-0,012	26,67-33,33	30,00	0,59
6	-0,011	33,33-40,00	36,67	1,39
7	-0,007	40,00-46,67	43,33	0,99
8	-0,006	46,67-53,33	50,00	-0,98
9	0,003	53,33-60,00	56,67	-1,03
10	0,005	60,00-66,67	63,33	-1,35
11	0,007	66,67-73,33	70,00	-0,49
12	0,009	73,33-80,00	76,67	0,69
13	0,017	80,00-86,67	83,33	0,73
14	0,022	86,67-93,33	90,00	0,89
15	0,169	93,33-100,00	96,67	0,68

Figura 79 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 43.

Gráfico Normal para Mn

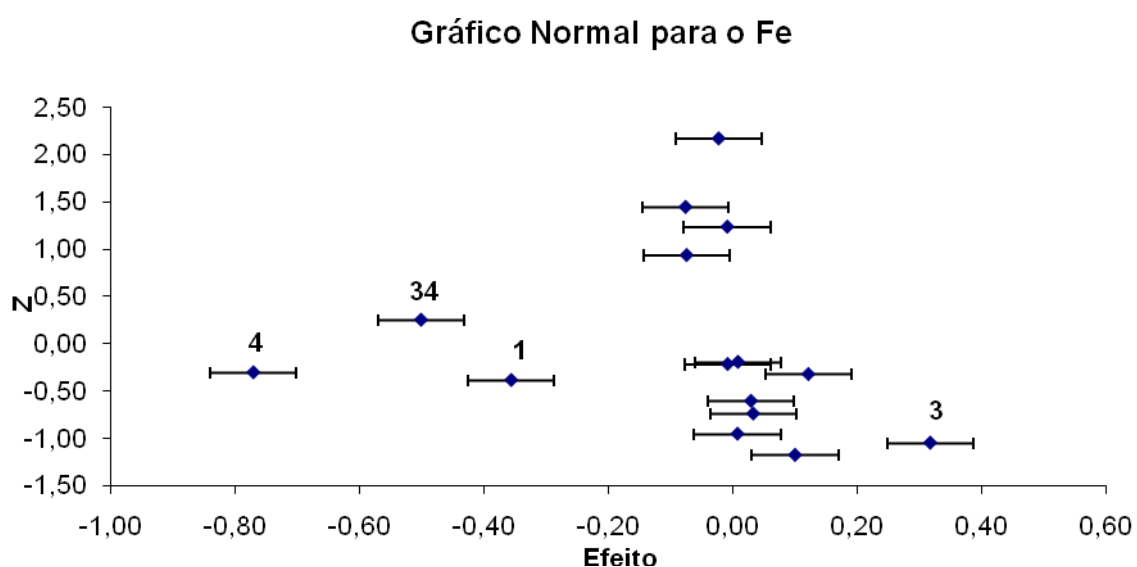


Análise para a razão P/B do elemento Fe

Tabela 44 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Fe.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,77	0-6,67	3,33	-0,31
2	-0,50	6,67-13,33	10,00	0,25
3	-0,36	13,33-20,00	16,67	-0,39
4	-0,077	20,00-26,67	23,33	1,44
5	-0,075	26,67-33,33	30,00	0,93
6	-0,023	33,33-40,00	36,67	2,16
7	-0,0094	40,00-46,67	43,33	1,23
8	-0,0090	46,67-53,33	50,00	-0,22
9	0,0068	53,33-60,00	56,67	-0,96
10	0,0078	60,00-66,67	63,33	-0,20
11	0,029	66,67-73,33	70,00	-0,61
12	0,032	73,33-80,00	76,67	-0,75
13	0,099	80,00-86,67	83,33	-1,18
14	0,12	86,67-93,33	90,00	-0,33
15	0,32	93,33-100,00	96,67	-1,05

Figura 80 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 44.



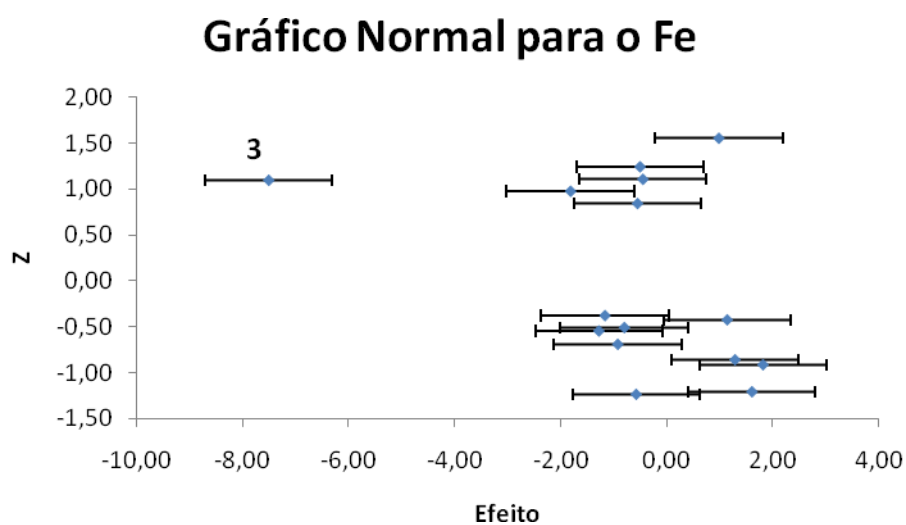
II. Planejamento Fatorial 24 para o sistema PXRF-LFNA-02

Análise para a razão P/B do elemento Fe

Tabela 45 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Fe.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-7,52	0-6,67	3,33	1,09
2	-1,82	6,67-13,33	10,00	0,97
3	-1,28	13,33-20,00	16,67	-0,55
4	-1,17	20,00-26,67	23,33	-0,38
5	-0,93	26,67-33,33	30,00	-0,70
6	-0,80	33,33-40,00	36,67	-0,51
7	-0,58	40,00-46,67	43,33	-1,24
8	-0,55	46,67-53,33	50,00	0,84
9	-0,51	53,33-60,00	56,67	1,24
10	-0,45	60,00-66,67	63,33	1,10
11	0,98	66,67-73,33	70,00	1,55
12	1,14	73,33-80,00	76,67	-0,43
13	1,29	80,00-86,67	83,33	-0,86
14	1,61	86,67-93,33	90,00	-1,21
15	1,82	93,33-100,00	96,67	-0,92

Figura 81 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 45.

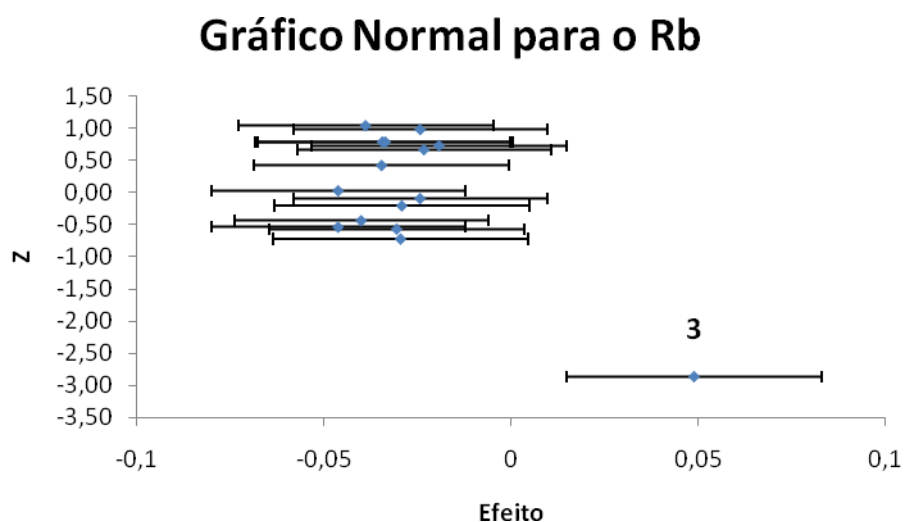


Análise para a razão P/B do elemento Rb

Tabela 46 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Rb.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,046	0-6,67	3,33	-0,54
2	-0,046	6,67-13,33	10,00	0,03
3	-0,040	13,33-20,00	16,67	-0,44
4	-0,039	20,00-26,67	23,33	1,04
5	-0,035	26,67-33,33	30,00	0,42
6	-0,034	33,33-40,00	36,67	0,79
7	-0,034	40,00-46,67	43,33	0,78
8	-0,031	46,67-53,33	50,00	-0,57
9	-0,029	53,33-60,00	56,67	-0,72
10	-0,029	60,00-66,67	63,33	-0,21
11	-0,024	66,67-73,33	70,00	-0,09
12	-0,024	73,33-80,00	76,67	0,98
13	-0,023	80,00-86,67	83,33	0,67
14	-0,019	86,67-93,33	90,00	0,73
15	0,049	93,33-100,00	96,67	-2,86

Figura 82 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 46.

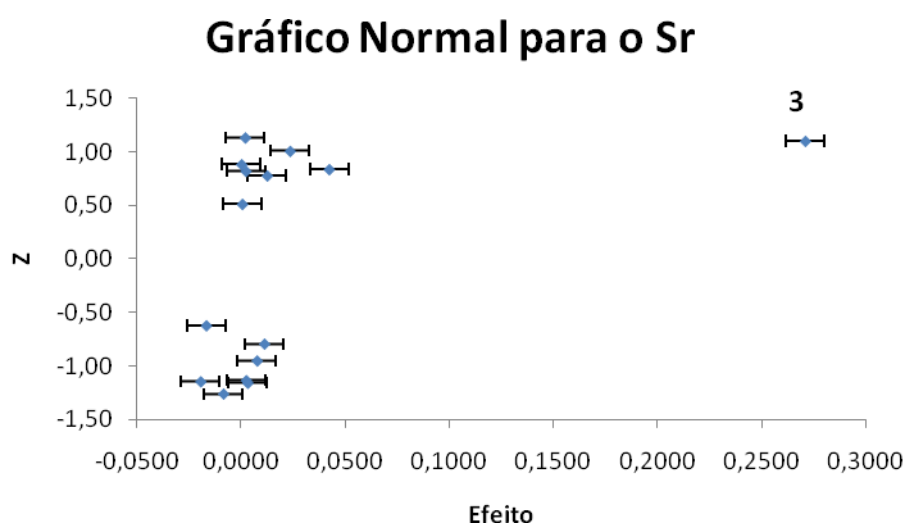


Análise para a razão P/B do elemento Sr

Tabela 47 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Sr.

Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,0194	0-6,67	3,33	-1,15
2	-0,0167	6,67-13,33	10,00	-0,62
3	-0,0085	13,33-20,00	16,67	-1,26
4	0,0002	20,00-26,67	23,33	0,88
5	0,0005	26,67-33,33	30,00	0,51
6	0,0020	33,33-40,00	36,67	1,13
7	0,0023	40,00-46,67	43,33	0,82
8	0,0025	46,67-53,33	50,00	-1,14
9	0,0032	53,33-60,00	56,67	-1,16
10	0,0077	60,00-66,67	63,33	-0,95
11	0,0112	66,67-73,33	70,00	-0,79
12	0,0125	73,33-80,00	76,67	0,78
13	0,0235	80,00-86,67	83,33	1,01
14	0,0423	86,67-93,33	90,00	0,84
15	0,2712	93,33-100,00	96,67	1,10

Figura 83 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 47.

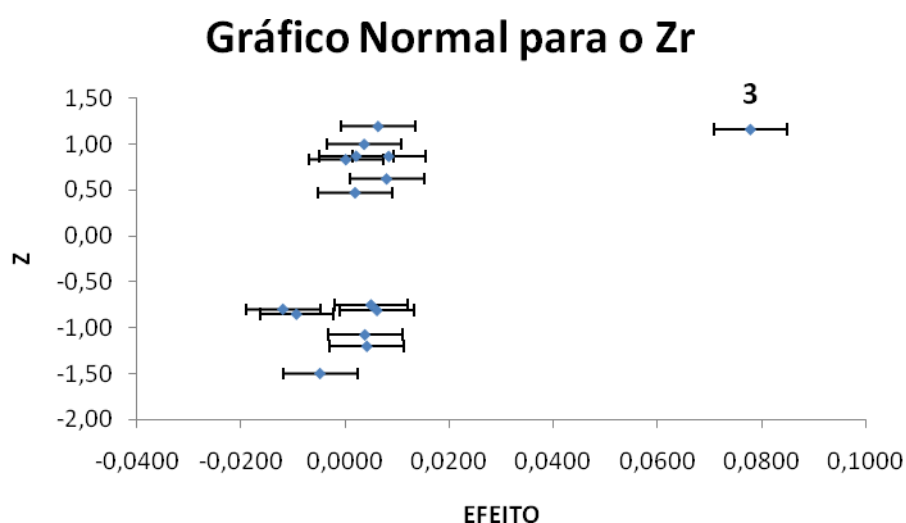


Análise para a razão P/B do elemento Zr

Tabela 48 – Correspondência entre os efeitos calculados para o planejamento fatorial 24 e os valores de probabilidade cumulativa para o Zr.

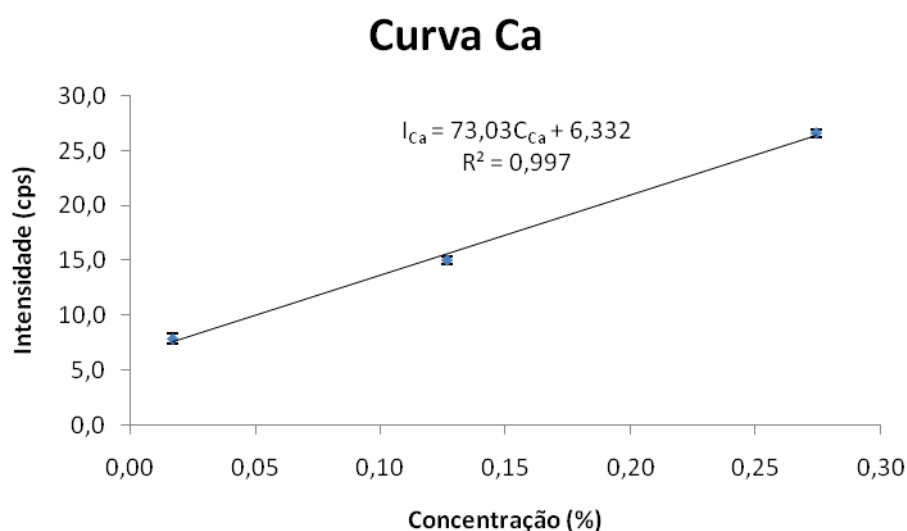
Ordem	Respostas dos efeitos	Região de prob. Cum. %	Ponto central	Z
1	-0,0119	0-6,67	3,33	-0,80
2	-0,0093	6,67-13,33	10,00	-0,85
3	-0,0048	13,33-20,00	16,67	-1,50
4	0,0002	20,00-26,67	23,33	0,83
5	0,0020	26,67-33,33	30,00	0,47
6	0,0022	33,33-40,00	36,67	0,87
7	0,0037	40,00-46,67	43,33	1,00
8	0,0039	46,67-53,33	50,00	-1,08
9	0,0042	53,33-60,00	56,67	-1,20
10	0,0051	60,00-66,67	63,33	-0,75
11	0,0062	66,67-73,33	70,00	-0,81
12	0,0064	73,33-80,00	76,67	1,19
13	0,0080	80,00-86,67	83,33	0,62
14	0,0085	86,67-93,33	90,00	0,87
15	0,0779	93,33-100,00	96,67	1,16

Figura 84 – Gráfico normal referente aos valores da Tabela 48



ANEXO B – Aqui são mostradas as retas de calibração obtidas através das medidas das amostras de referência e respectivas análises ANOVA, utilizando-se os equipamentos PXRF-LFNA-02 e PXRF-LFNA-03 para a análise dos elementos Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.

Figura 85 – Curva de calibração para o elemento Ca (equipamento PXRF-LFNA-03).



Através da Tabela 49 pode ser verificado que $MQ_R/MQ_r = 208,31$, comparando com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,13,99\%} = 9,07$, tem-se que $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,13,99\%}$. Isso diz claramente que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. O modelo utilizado para a curva de calibração do elemento cálcio (Ca) também não possui falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,57$. Comparando com $F_{1,12,99\%} = 9,33$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} \ll F_{1,12,99\%}$.

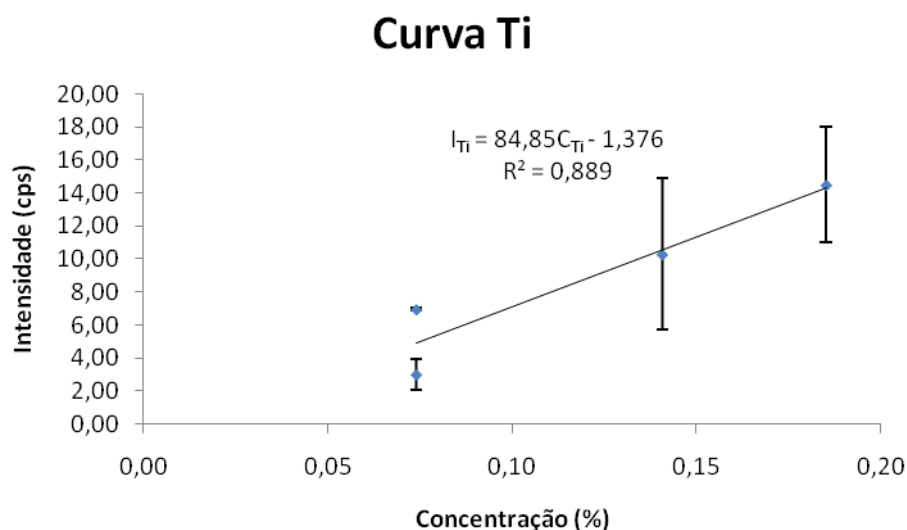
Tabela 49 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento cálcio (Ca).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	177,94	p-1=1	177,94
Resíduos	11,10	n-p=13	0,85
Falta de ajuste	0,43	m-p=1	0,43
Erro puro	8,96	n-m=12	0,75
Total	900,92	n-1=14	64,35
% de variação explicada	19,75		
% máxima de variação explicável	99,01		

* n = 15, p = 2 e m = 3

A Figura 86 mostra a reta de calibração para o elemento Titânio (Ti) obtida através das medidas das amostras certificadas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-03.

Através da Tabela 50 pode ser verificado que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento titânio (Ti) não é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 3,74$, comparando com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, tem-se que $MQ_R/MQ_r < F_{1,18,99\%}$. Isso revela que a regressão realizada não é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. No entanto, o modelo utilizado para a curva de calibração do elemento titânio (Ti) não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,24$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} \ll F_{2,16,99\%}$.

Figura 86 – Curva de calibração para o elemento Ti (equipamento PXRF-LFNA-03).**Tabela 50** – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento titânio (Ti).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	64,00	p-1=1	64,00
Resíduos	307,64	n-p=18	17,09
Falta de ajuste	7,96	m-p=2	3,98
Erro puro	267,85	n-m=16	16,74
Total	627,63	n-1=19	33,03
% de variação explicada	10,20		
% máxima de variação explicável	57,32		

* n = 20, p = 2 e m = 4

A Figura 87 mostra a reta de calibração para o elemento manganês (Mn) obtida através das medidas das amostras certificadas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-03.

Figura 87 – Curva de calibração para o elemento Mn (equipamento PXRF-LFNA-03).

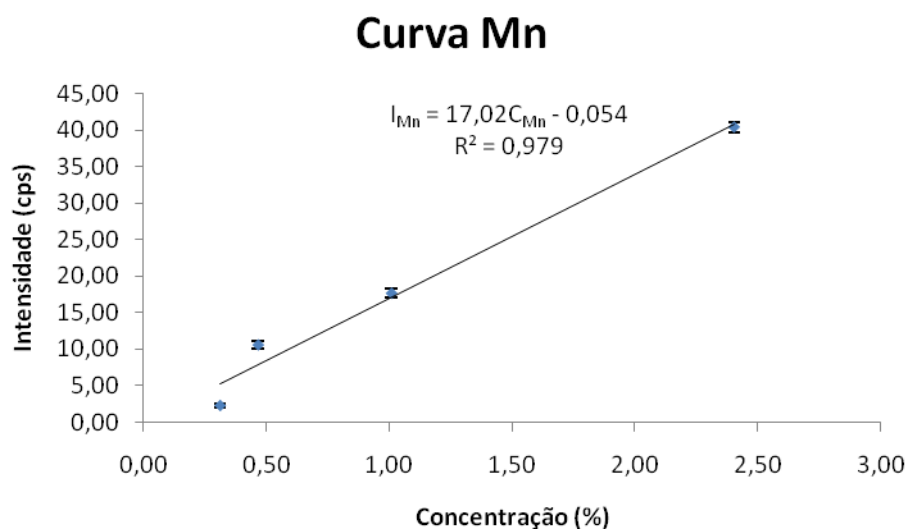


Tabela 51 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento manganês (Mn).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	788,57	p-1=1	788,57
Resíduos	107,39	n-p=18	5,97
Falta de ajuste	16,60	m-p=2	8,30
Erro puro	24,37	n-m=16	1,52
Total	4053,16	n-1=19	213,32
% de variação explicada	19,46		
% máxima de variação explicável	99,40		

* n = 20, p = 2 e m = 4

Através da

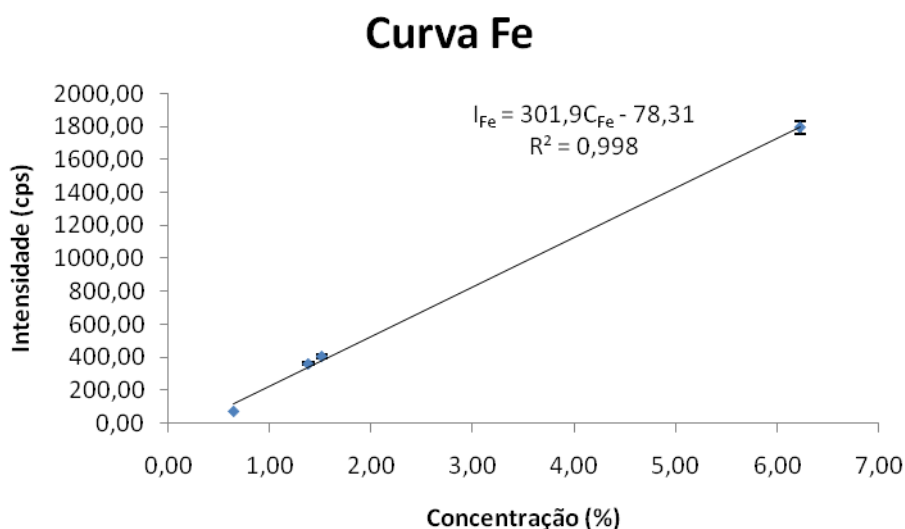
Tabela **51** pode ser verificado que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento manganês (Mn) é estatisticamente

significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 132,18$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela que $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

Isso garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é considerada. Da mesma forma, o modelo utilizado para a curva de calibração não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 5,45$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,16,99\%}$.

A Figura 88 mostra a reta de calibração para o elemento Ferro (Fe) obtida através das medidas das amostras certificadas utilizando-se equipamento PXRF-LFNA-03.

Figura 88 – Curva de calibração para o elemento Fe (equipamento PXRF-LFNA-03).



Os dados da Tabela 52 mostram que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento ferro (Fe) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 677,63$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela que $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

Tabela 52 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento ferro (Fe).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1780720,18	p-1=1	1780720,18
Resíduos	47301,43	n-p=18	2627,86
Falta de ajuste	3178,05	m-p=2	1589,03
Erro puro	31411,18	n-m=16	1963,20
Total	8953920,76	n-1=19	471258,99
% de variação explicada	19,89		
% máxima de variação explicável	99,65		

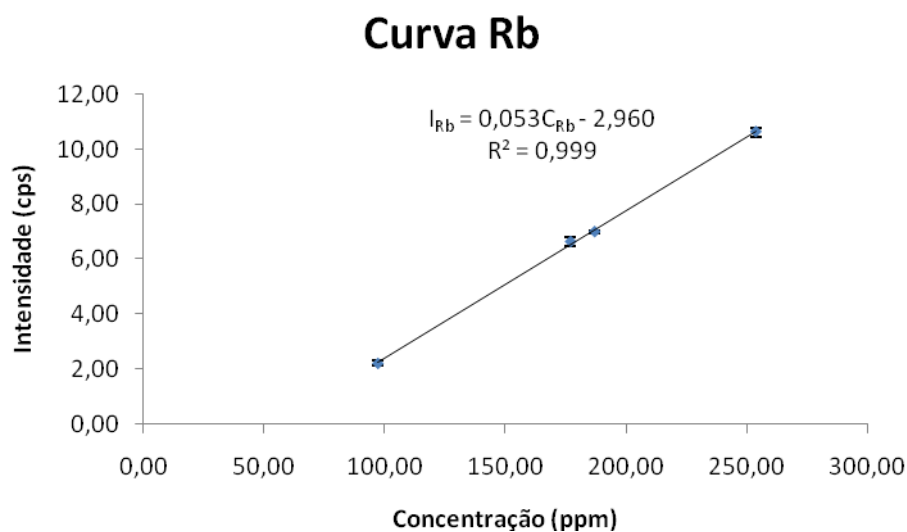
* n = 20, p = 2 e m = 4

Novamente, como o caso anterior, isso garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. Da mesma forma, o modelo utilizado para a curva de calibração não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,81$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,16,99\%}$.

Já as Figuras 92 - 96 mostram as curvas de calibração obtidas através das medidas das amostras de referência realizadas com o equipamento PXRF-LFNA-02.

A Figura 89 mostra a reta de calibração para o elemento Rubídio (Rb) obtida através das medidas das amostras certificadas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-02.

Segundo os dados apresentados na Tabela 53, pode-se verificar que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento rubídio (Rb) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 371,02$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela que $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

Figura 89 – Curva de calibração para o elemento Rb (equipamento PXRF-LFNA-02).**Tabela 53** – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento rubídio (Rb).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	34,92	p-1=1	34,92
Resíduos	1,69	n-p=18	0,094
Falta de ajuste	0,064	m-p=2	0,032
Erro puro	1,37	n-m=16	0,086
Total	179,69	n-1=19	9,46
% de variação explicada	19,43		
% máxima de variação explicável	99,24		

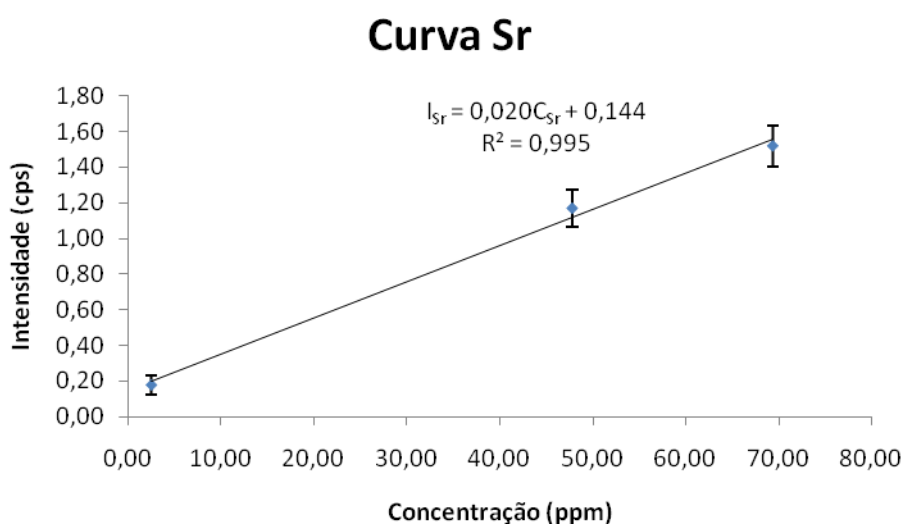
* n = 20, p = 2 e m = 4

Como nos casos anteriores, isso garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. Da mesma forma, o modelo utilizado para a curva de calibração não

apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,37$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} \ll F_{2,16,99\%}$.

Na Figura 90 é mostrada a reta de calibração para o elemento estrôncio (Sr) obtida através das medidas das amostras certificadas obtidas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-02.

Figura 90 – Curva de calibração para o elemento Sr (equipamento PXRF-LFNA-02).



Segundo os dados apresentados na Tabela 54, pode-se verificar que existe a evidência de que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento estrôncio (Sr) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 29,67$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,13,99\%} = 9,07$, tem-se que $MQ_R/MQ_r > F_{1,13,99\%}$.

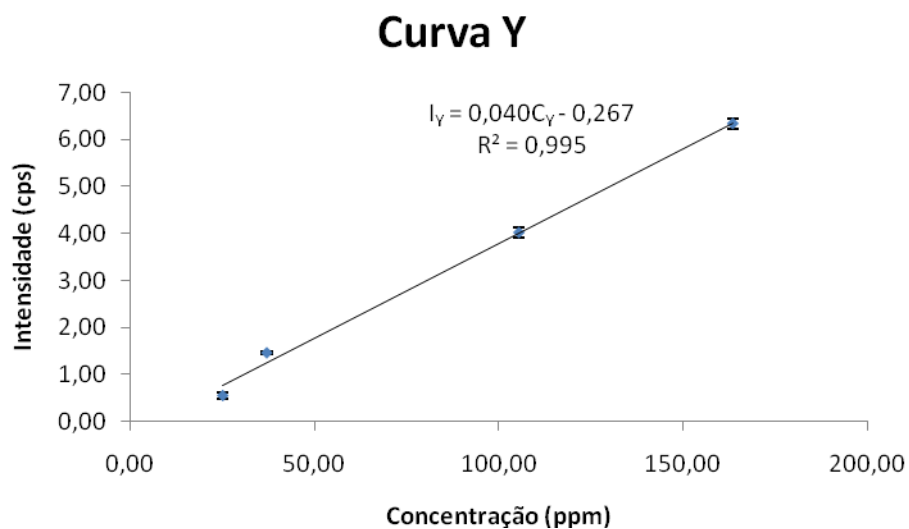
Tabela 54 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento estrôncio (Sr).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,99	p-1=1	0,99
Resíduos	0,60	n-p=13	0,033
Falta de ajuste	0,0052	m-p=1	0,0026
Erro puro	0,56	n-m=12	0,035
Total	6,25	n-1=14	0,33
% de variação explicada	15,77		
% máxima de variação explicável	91,03		

* n = 15, p = 2 e m = 3

Isso garante a evidência de que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa. Já o modelo utilizado para a curva de calibração não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,074$. Comparando com $F_{1,12,99\%} = 9,33$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} \ll F_{1,12,99\%}$.

A Figura 91 mostra a reta de calibração para o elemento ítrio (Y) obtida através das medidas das amostras certificadas obtidas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-02.

Figura 91 – Curva de calibração para o elemento Y (equipamento PXRF-LFNA-02).**Tabela 55** – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento ítrio (Y).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	19,90	p-1=1	19,90
Resíduos	1,13	n-p=18	0,063
Falta de ajuste	0,10	m-p=2	0,051
Erro puro	0,62	n-m=16	0,039
Total	103,10	n-1=19	5,43
% de variação explicada	19,30		
% máxima de variação explicável	99,40		

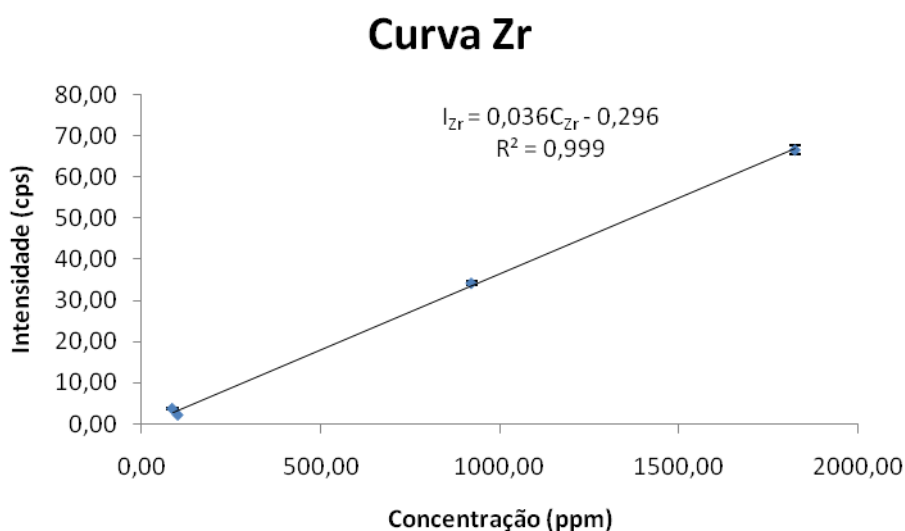
* n = 20, p = 2 e m = 4

Os dados apresentados na Tabela 55 mostram que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento ítrio (Y) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 317,08$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela a seguinte condição $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

A condição obedecida acima garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa.

O modelo utilizado para a curva de calibração do elemento ítrio (Y) não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 1,32$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,16,99\%}$.

Figura 92 – Curva de calibração para o elemento Zr (equipamento PXRF-LFNA-02).



A Figura 92 mostra a reta de calibração para o elemento zircônio (Zr) obtida através das medidas das amostras certificadas obtidas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-02.

Tabela 56 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento zircônio (Zr).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	2645,17	p-1=1	2645,17
Resíduos	60,15	n-p=18	3,34
Falta de ajuste	6,24	m-p=2	3,12
Erro puro	28,93	n-m=16	1,81
Total	13940,55	n-1=19	733,71
% de variação explicada	18,97		
% máxima de variação explicável	99,79		

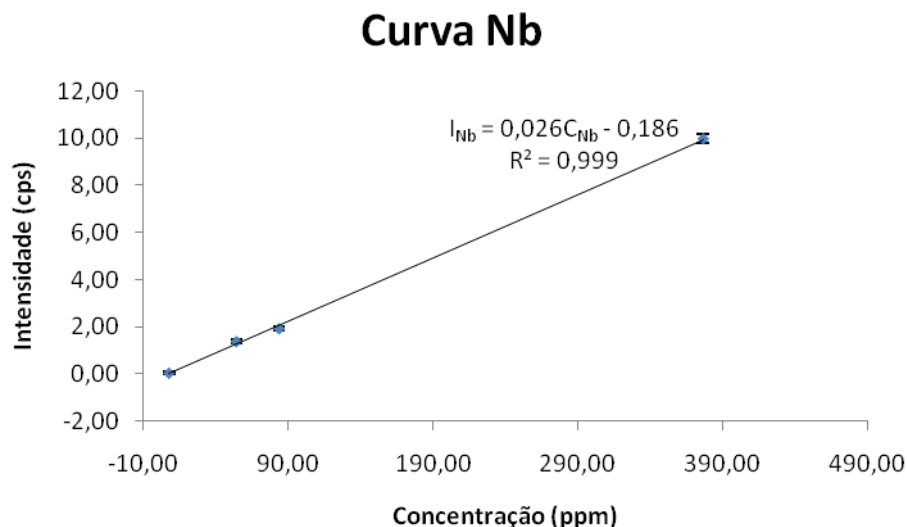
* n = 20, p = 2 e m = 4

Os dados apresentados na Tabela 56 revelam que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento zircônio (Zr) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 791,63$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela a condição $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

Como no caso anterior, esta condição obedecida garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa.

O modelo utilizado para a curva de calibração do elemento zircônio (Zr) também não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 1,73$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,16,99\%}$.

Figura 93 – Curva de calibração para o elemento Nb (equipamento PXRF-LFNA-02).



A Figura 93 mostra a reta de calibração para o elemento nióbio (Nb) obtida através das medidas das amostras certificadas obtidas utilizando-se o equipamento PXRF-LFNA-02.

Os dados apresentados na Tabela 57 revelam que a regressão do modelo aplicado para a curva de calibração do elemento nióbio (Nb) é estatisticamente significativa, pois $MQ_R/MQ_r = 660,40$, que comparado com o valor da distribuição F para o nível de 99% de confiança, $F_{1,18,99\%} = 8,29$, revela a condição $MQ_R/MQ_r \gg F_{1,18,99\%}$.

A condição obedecida acima garante que a regressão realizada é significativa para o intervalo de valores considerado em que a reta de regressão é significativa.

O modelo utilizado para a curva de calibração do elemento nióbio (Nb) também não apresenta falta de ajuste, pois $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,96$. Comparando com $F_{2,16,99\%} = 6,23$, conclui-se que $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,16,99\%}$.

Tabela 57 – ANOVA para o ajuste do modelo linear através dos mínimos quadrados para a curva de calibração do elemento nióbio (Nb).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	58,19	$p-1=1$	58,19
Resíduos	1,59	$n-p=18$	0,088
Falta de ajuste	0,13	$m-p=2$	0,064
Erro puro	1,08	$n-m=16$	0,067
Total	310,17	$n-1=19$	16,32
% de variação explicada	18,76		
% máxima de variação explicável	99,65		

* $n = 20$, $p = 2$ e $m = 4$

Sendo assim, todas as curvas de calibração utilizadas na metodologia de quantificação empregada neste trabalho foram avaliadas por meio de critérios estatísticos, ANOVA, adequados na avaliação de modelos matemáticos que visam o ajuste de um conjunto de dados experimentais.