



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCAS YOSHIMI ENDO

**METODOLOGIA DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE SOLOS
ARQUEOLÓGICOS ATRAVÉS DE TXRF**

Londrina
2017

LUCAS YOSHIMI ENDO

**METODOLOGIA DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE SOLOS
ARQUEOLÓGICOS ATRAVÉS DE TXRF**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Londrina
2017

LUCAS YOSHIMI ENDO

**METODOLOGIA DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE SOLOS
ARQUEOLÓGICOS ATRAVÉS DE TXRF**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Wenceslau Geraldes Teixeira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -
EMBRAPA

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 25 de maio de 2017.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo que me concedeu.

À Luana T. de Oliveira por cultivar um amor e companheirismo que percorreu a graduação, o mestrado e o doutorado.

Aos meus pais Sérgio P. M. Endo e Sônia M. O. Endo e meu irmão Lucinado H. Endo pelo apoio nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni pela orientação diante de tantos desafios. Seus conselhos e apoio nos momentos mais difíceis tornaram esse trabalho real.

Ao Prof. Dr Paulo Sergio Parreira pela orientação desde os tempos de iniciação científica. Muito obrigado por ter participado diretamente da minha formação e por compor a banca de qualificação e defesa desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades pela ajuda e conselhos valiosos na realização desse trabalho e por compor a banca na qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Wenceslau G. Teixeira por fornecer parte das amostras (Caldeirão) junto com os resultados de ICP utilizadas no trabalho e ter aceito compor a banca para a defesa.

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana por prontamente ter aceito compor a banca para a defesa desse trabalho.

Ao arqueólogo Dr. Astolfo Gomes de Mello Araujo por fornecer parte das amostras (Taquaraçu) junto com os resultados de NAA utilizadas no trabalho.

Aos amigos fruto de uma amizade sem prazo de validade Inocente, Madson e Marcus (eternos companheiros de república).

Ao grupo do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL pela amizade e companheirismo.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao Departamento de Física (estudantes, professores e funcionários).

Endo, Lucas Yoshimi. **Metodologia de análise quantitativa de solos arqueológicos através de TXRF**. 2017. 137 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina/ PR, 2017.

RESUMO

No presente trabalho, foi empregada a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), utilizou-se o equipamento S2 Picofox da Bruker para realizar medidas em amostras de solos de sítios arqueológicos, e assim, formalizar uma metodologia de preparo e quantificação para amostras com matriz composta de vários elementos e concentração variada. Com a finalidade de fundamentar o preparo das amostras, padrões certificados de argila e calcário (IPT 32, IPT 42 e IPT 122) foram medidos com e sem os mesmos terem sofrido digestão ácida. Representando a composição variada do solo, amostras de 2 padrões certificados (IPT 32 + IPT 122) foram misturadas, diluídas em diferentes concentrações e obtidos os resultados de concentração. Amostras certificadas de água (Nist 1640, Nist 1643e e HP PDWM) foram analisadas a fim de verificar a sensibilidade elementar fornecida pela fabricante do equipamento. As amostras de solos arqueológicos provenientes de sítios arqueológicos de Jaboticatubas-MG (Taquaraçu) e Iranduba-AM (Caldeirão) foram analisadas seguindo a mesma metodologia empregada nas amostras certificadas de IPT e comparadas com concentrações obtidas por NAA, ICP MS e ICP OES. Elementos considerados como sinalizadores de atividade antropológicas como Al, P, K, Ca, Mn, Fe e Zn tiveram suas concentrações comparadas com a profundidade na qual foram extraídas no Sítio Arqueológico de Iranduba. Foi possível obter uma nova sensibilidade para o elemento Fe utilizando regressão linear com as concentrações presentes em Taquaraçu com NAA e TXRF e aplicar nas amostras do Caldeirão resultando em melhores recuperações para o Fe, indicando assim a correlação entre as matrizes arqueológicas.

Palavras-chave: Geoarqueologia. TXRF. NAA. ICP MS. ICP OES. IPT. NIST. HP. Caldeirão. Taquaraçu.

Endo, Lucas Yoshimi. **Quantitative analysis methodology of archaeological soils using TXRF**. 2017. 137 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

In the present work, Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) technique was applied, using Bruker's S2 Picofox equipment, to perform measurements on archeological soil samples to formalize a preparation and quantification methodology for samples with a matrix composed of several Elements and varied concentration. To support the preparation of the samples, certified clay and lime standards (IPT 32, IPT 42 and IPT 122) were measured with and without acid digestion. To represent the varied composition of the soil, samples of 2 certified standards (IPT 32 + IPT 122) were mixed, diluted in different concentrations and the concentration results were obtained. Certified water samples (Nist 1640, Nist 1643e and HP PDWM) were analyzed to verify the elementary sensitivity provided by the equipment manufacturer. Samples of archeological sites from Jaboticatubas-MG (Taquaraçu) and Iranduba-AM (Caldeirão) archeological sites were analyzed following the same methodology used in the IPT-certified samples and compared to concentrations obtained by NAA, ICP MS and ICP OES. Elements considered as indicators of anthropological activity as Al, P, K, Ca, Mn, Fe and Zn had their concentrations compared to the depth at which they were collected at the Iranduba Archeological Site. It was possible to obtain a new sensitivity for the Fe element using linear regression with the concentrations present in Taquaraçu with NAA and TXRF technique and applied in the samples of the Calderão resulting in better recoveries for the Fe indicating correlation between the archaeological matrices.

Key words: Geoarchaeology. TXRF. NAA. ICP MS. ICP OES. IPT. NIST. HP. Caldeirão. Taquaraçu.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 –	EXEMPLO DE PROPAGAÇÃO DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA NO ESPAÇO.	19
FIGURA 2 –	ESPECTRO DETALHADO DA ONDA ELETROMAGNÉTICA E SUAS APLICAÇÕES.	20
FIGURA 3 –	ESQUEMA DE EFEITO FOTOELÉTRICO.....	22
FIGURA 4 –	ESQUEMA DE ESPALHAMENTO COMPTON.....	23
FIGURA 5 –	ESQUEMA DE ESPALHAMENTO RAYLEIGH.....	25
FIGURA 6 –	ESQUEMA BÁSICO PARA A ANÁLISE POR ED-XRF.	26
FIGURA 7 –	ESQUEMA DE ABSORÇÃO DE ENERGIA E EMISSÃO DE RAIOS X CARACTERÍSTICOS.	28
FIGURA 8 –	DIAGRAMA PARCIAL DOS NÍVEIS QUÂNTICOS DE ENERGIA QUE PRODUZEM EMISSÕES DAS LINHAS ESPECTRAIS DAS SÉRIES K E L PARA UM DADO ELEMENTO.	30
FIGURA 9 –	ILUSTRAÇÃO DE PICOS $K\alpha$ E $K\beta$ DOS ELEMENTOS ARSÊNIO E SELÊNIO.	31
FIGURA 10 –	EFEITO AUGER EM UM ÁTOMO DE MG.....	32
FIGURA 11 –	GRÁFICO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO PARA O EFEITO FOTOELÉTRICO PARA O CÁLCIO, COBRE E URÂNIO.	34
FIGURA 12 –	RENDIMENTOS DE FLUORESCÊNCIA PARA AS LINHAS K, L E M.	35
FIGURA 13 –	RESOLUÇÃO PARA ENERGIA DA PRATA UTILIZANDO DETECTORES DE NAI(TL), PROPORCIONAL E DE SI (LI).	36
FIGURA 14 -	REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO CRÍTICO (EM MINUTOS) PARA OS RAIOS X $K\alpha$ DO COBRE COM 8,04 KEV E MOLIBDÊNIO COM 17,44 KEV.	40
FIGURA 15 –	EFEITO DE REFLEXÃO (A) E REFRAÇÃO DO FEIXE (B).	41
FIGURA 16 –	COMPORTAMENTO DO FEIXE EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA E O ÂNGULO CRÍTICO.	41
FIGURA 17 –	GEOMETRIA DE EXCITAÇÃO/DETECÇÃO DA EDXRF E TXRF, COM LINHAS PRETAS REPRESENTANDO OS RAIOS X INCIDENTES E ESPALHADOS, E LINHAS COLORIDAS OS RAIOS X CARACTERÍSTICOS	42
FIGURA 18 –	AMOSTRA DE ÁGUA PIPETADA NO CENTRO DO DISCO DE ACRÍLICO.	43
FIGURA 19 –	LOCALIZAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO LAPA GRANDE DE TAQUARAÇU.	46
FIGURA 20 –	VISTA GERA DO SÍTIO LAPA GRANDE DE TAQUARAÇU.	47

FIGURA 21 – AMOSTRAS DE SOLOS ARQUEOLÓGICOS DO SÍTIO TAQUARAÇU.....	48
FIGURA 22 – AMOSTRAS DO SÍTIO TAQUARAÇU SENDO PREPARADAS.....	48
FIGURA 23 – LOCALIZAÇÃO DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.....	49
FIGURA 24 – ARGILA PLÁSTICA IPT 32.....	50
FIGURA 25 – ARGILA IPT 42.	51
FIGURA 26 – CALCÁRIO IPT 122.....	51
FIGURA 28 – EQUIPAMENTO UTILIZADO S2 PICOFOX DA BRUKER E NOTEBOOK PARA ANÁLISE DO ESPECTRO.	55
FIGURA 29 – AMOSTRA SENDO PESADA.	57
FIGURA 30 – ESPECTRO DE ENERGIA PARA A AMOSTRA IPT 122.	61
FIGURA 31 – AMPLIAÇÃO DE UMA REGIÃO DO ESPECTRO DA MEDIDA TESTE DA AMOSTRA IPT 122. NESSA AMOSTRA, GA E SE FORAM ADICIONADOS COMO PADRÃO INTERNO.	61
FIGURA 32 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE DIGESTÃO I E II DO MG AO V.	65
FIGURA 33 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE DIGESTÃO I E II PARA CR, MN E FE.	66
FIGURA 34 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO ENTRE DIGESTÃO I E II DO NI AO U.	67
FIGURA 35 – ORGANOGRAMA CONTENDO O PROCEDIMENTO DE DILUIÇÃO DE PADRÃO INTERNO E AMOSTRAS DE SOLOS.	71
FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO DO ESPECTRO DE ENERGIA ONDE É POSSÍVEL VERIFICAR A PRESENÇA DAS LINHAS DE AR, AG, CD, K E CA.....	74
FIGURA 37 – REGRESSÃO LINEAR PARA OBTENÇÃO DA SENSIBILIDADE RELATIVA PARA OS ELEMENTOS DE INTERESSE.....	75
FIGURA 38 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA AL E P.	97
FIGURA 39 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA K E CA.	98
FIGURA 40 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA MN E FE.....	98
FIGURA 41 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA CU E ZN.	98
FIGURA 42 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA FE.	99
FIGURA 43 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO POR PROFUNDIDADE PARA O CR.	100
FIGURA 44 – AJUSTE LINEAR PARA FE.	101
FIGURA 45 – AJUSTE LINEAR PARA O CR.	102
FIGURA 46 – CONCENTRAÇÃO DE AL POR PROFUNDIDADE.	110
FIGURA 47 – CONCENTRAÇÃO DE P POR PROFUNDIDADE.....	111
FIGURA 48 – CONCENTRAÇÃO DE K POR PROFUNDIDADE.....	111

FIGURA 49 – CONCENTRAÇÃO DE CAPOR PROFUNDIDADE.....	112
FIGURA 50 – CONCENTRAÇÃO DE MNPOR PROFUNDIDADE.	113
FIGURA 51 – CONCENTRAÇÃO DE FE POR PROFUNDIDADE E COMPARAÇÕES COM DIFERENTES SENSIBILIDADES.	115
FIGURA 52 – CONCENTRAÇÃO DE ZNPOR PROFUNDIDADE.	115
FIGURA 53 – LINHA DO ELEMENTO Y.	116
FIGURA 54 – LINHAS DE ENERGIA PARA BA, TI, LA, CE E V.	117
FIGURA 55 – LINHAS DE ENERGIA PARA CR, SM EU E MN.....	117
FIGURA 56 – REGIÃO DE ENERGIA ONDE SE ENCONTRAM OS ELEMENTOS YB, NI, LU, HF E CU.....	118
FIGURA 57 – REGIÃO DO ESPECTRO DE ENERGIA APRESENTANDO AS LINHAS PARA TL, AS, PB, BI, SE E BR.	119
FIGURA 58 – ESPECTRO DE ENERGIA NA REGIÃO DE PILE-UP PARA FE E LINHA DE L α PARA TH.....	120
FIGURA 59 – ESPECTRO DE ENERGIA RESULTANTE DE 3 MEDIDAS REFERENTE A MESMA AMOSTRA (17 0-20).....	125
FIGURA 60 – ESPECTRO DE ENERGIA RESULTANTE DE 3 MEDIDAS REFERENTE A MESMA AMOSTRA (IPT 32+122).	127
FIGURA 61 – ESPECTRO DE ENERGIA RESULTANTE DE 3 MEDIDAS REFERENTE A MESMA AMOSTRA (G7N6F13).	129

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS DA AMOSTRA DE ÁGUA NIST1640.	44
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS DA AMOSTRA DE ÁGUA NIST1643E.	44
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS DA AMOSTRA DE ÁGUA HP PDWM.	44
TABELA 4– CONCENTRAÇÕES AMOSTRA IPT32.	50
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES AMOSTRA IPT 42.	51
TABELA 6–CONCENTRAÇÕES AMOSTRA IPT122.	51
TABELA 7 – INFORMAÇÕES GERADAS PELO SOFTWARE SPECTRA 7.0.	53
FIGURA 27 – PICO DO ELEMENTO Ni.	54
TABELA 8 – RESULTADOS PARA PADRÃO MULTIELEMENTAR SENDO GA O PADRÃO INTERNO.	62
TABELA 9 -RESULTADOS PARA PADRÃO MULTIELEMENTAR SENDO MN O PADRÃO INTERNO.	62
TABELA 10 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES SEGUNDO ABERTURA I PARA A AMOSTRA 17 0-20 CALDEIRÃO.	64
TABELA 11 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES SEGUNDO ABERTURA II PARA A AMOSTRA 17 0-20 CALDEIRÃO..	65
TABELA 12 – CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS DOS ELEMENTOS PRESENTES NO PADRÃO IPT 32.	68
TABELA 13 – CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS DOS ELEMENTOS PRESENTES NO PADRÃO IPT 42.	68
TABELA 14 – CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS DOS ELEMENTOS PRESENTES NO PADRÃO IPT 122.	68
TABELA 15– CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E MEDIDAS DA AMOSTRA DE IPT 32 PÓS DIGESTÃO ÁCIDA.	69
TABELA 16 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E MEDIDAS DA AMOSTRA DE IPT 42 PÓS DIGESTÃO ÁCIDA.	69
TABELA 17 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E MEDIDAS DA AMOSTRA DE IPT 122 PÓS DIGESTÃO ÁCIDA.	69
TABELA 18- CONCENTRAÇÕES (µG/L) CERTIFICADAS E MEDIDAS PARA O PADRÃO NIST 1640.	72
TABELA 19- CONCENTRAÇÕES (µG/L) CERTIFICADAS E MEDIDAS PARA O PADRÃO NIST 1643E.	73

TABELA 20- CONCENTRAÇÕES ($\mu\text{G}/\text{ML}$) CERTIFICADAS E MEDIDAS PARA O PADRÃO HP PDWM.	73
TABELA 21- COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE SENSIBILIDADE.	76
TABELA 22 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS ATRAVÉS DAS SENSIBILIDADES DA BRUKER E DO PADRÃO NIST 1643E.	77
TABELA 23 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS ATRAVÉS DAS SENSIBILIDADES DA BRUKER E DO PADRÃO NIST 1643E. A AMOSTRA FOI DILUÍDA PARA CONTER 90% DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CERTIFICADOS.	77
TABELA 24- CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS ATRAVÉS DAS SENSIBILIDADES DA BRUKER E DO PADRÃO NIST 1643E. A AMOSTRA FOI DILUÍDA PARA CONTER 84% DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CERTIFICADOS.	77
TABELA 25 - CONCENTRAÇÕES CERTIFICADAS E OBTIDAS ATRAVÉS DAS SENSIBILIDADES DA BRUKER E DO PADRÃO NIST 1643E. A AMOSTRA FOI DILUÍDA PARA CONTER 60% DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CERTIFICADOS.	78
TABELA 28 – MEDIDA DE SOBRENADANTE E OBTENÇÃO DE FATOR DE RECUPERAÇÃO.	79
TABELA 29 – MEDIDA DE SOBRENADANTE FILTRADO PARA A AMOSTRA 17 40-60.	81
TABELA 30 – MEDIDA DE SOBRENADANTE FILTRADO PARA A AMOSTRA 17 60-80.	84
TABELA 31 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N1F3.	87
TABELA 32 –CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N2F6.	88
TABELA 33 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N3F9.	89
TABELA 34 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N4F11.	90
TABELA 35 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N6F13..	91
TABELA 36 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N6F18.	92
TABELA 37 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N8F19.	93
TABELA 38 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N9F19.	94
TABELA 39 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N10F21.	95
TABELA 40 – CONCENTRAÇÕES PARA AMOSTRA G7N14F23.	96
TABELA 41 - CONCENTRAÇÕES DA AMOSTRA 17 0-20 DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.	103
TABELA 42 - CONCENTRAÇÕES DA AMOSTRA 17 20-40 DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.	104
TABELA 43 - CONCENTRAÇÕES DA AMOSTRA 17 40-60 DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.	106

TABELA 44 - CONCENTRAÇÕES DA AMOSTRA 17 60-80 DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.	107
TABELA 45 - CONCENTRAÇÕES DA AMOSTRA 17 80-100 DO CAMPO EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO.	109
TABELA 46- COMPARAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DA SENSIBILIDADE BRUKER, NIST E SOLO.	114
TABELA 47-TESTE T ENTRE AS CONCENTRAÇÕES ICP (MS E OES) E TXRF.	121
TABELA 48- CONCENTRAÇÕES, DESVIOS E RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA 17 0-20.	124
TABELA 49 - CONCENTRAÇÕES, DESVIOS E RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA IPT 32+122.	126
TABELA 50- CONCENTRAÇÕES, DESVIOS E RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA G7N6F13.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
HP	High Purity
ICP MS	Inductively Coupled Plasma mass spectrometry
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LLD	Lower Limit of Detection
NAA	Análise por Ativação de Neutrons
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDWM	Primary Drinking Water Metals
TM	Terra Mulata
TPA	Terra Preta Antropológica
TPI	Terra Preta de Índio
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
WDXRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	19
3.1.1 Raios X.....	20
3.1.2 Efeito Fotoelétrico	21
3.1.3 Espalhamento Compton	22
3.1.4 Espalhamento Rayleigh.....	24
3.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia	25
3.2.1 Excitação dos Elementos	26
3.2.2 Linhas dos Raios X Característicos.....	28
3.2.3 Linhas Espectrais	29
3.2.4 Interferência Espectral.....	31
3.2.5 Os Elétrons Auger	32
3.2.5 A Fluorescência de Raios X	32
3.2.6 Detecção e Medida dos Raios X Característicos	36
3.2.7 Equação Fundamental para Fluorescência de Raios X.....	37
3.2.8 Quantificação com Padrão Interno	38
3.3 Limite de Detecção (LLD, LowerLimit of Detection)	39
3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF).....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Amostras Certificadas de Água	43
4.2 Amostras de Solos Arqueológicos.....	45
4.2.1 Amostras do Sítio Arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu	45
4.2.1.1 Área de Estudo.....	45
4.2.1.2 Descrição das amostras	47
4.2.2 Amostras do Campo Experimental do Caldeirão.....	48
4.2.2.1 Área de Estudo.....	48
4.2.2.2 Descrição das amostras	49
4.3 Amostras Certificadas de Solos	50
4.3.1 Argila Plástica IPT 32	50
4.3.2 Argila São Simão IPT 42	51
4.3.3 Calcário Dolomítico Votorantim IPT 122.....	51
4.4 Ácidos.....	52

4.5 Sistema S2 PICOFOX – BRUKER	52
4.5.1 Software Spectra 7.0	52
4.6 Metodologia de Análise	55
4.6.1 Homogeneidade das Amostras	56
4.6.2 Diluição das Amostras.....	56
4.6.3 Medidas Qualitativas das Amostras	56
4.6.4 Medidas do Padrão Interno Mono e Multielementar	57
4.6.5 Medidas Quantitativas das Amostras	57
4.6.6 Abertura Química das Amostras IPT e Solos Arqueológicos	58
4.6.7 Análise Quantitativa Pós-digestão.....	58
4.6.8 Teste de Repetibilidade.....	58
4.6.9 Análise de Sobrenadante	58
4.6.10 Padrão Binário IPT	59
4.6.11 Porta Amostras.....	59
4.6.12 Teste T para amostras pareadas	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 Resultados Qualitativos.....	61
5.2 Resultados Quantitativos.....	62
5.2.1 Padrões Multielementar.....	62
5.2.2 Abertura Química nos Solos.....	63
5.2.3 Materiais Certificados IPT	67
5.2.3.1 Padrões Certificados de Água e Testes de Sensibilidade	74
5.2.3.2 Padrão binário de solos.....	76
5.2.3.3 Fator de Recuperação para Amostras Parcialmente Diluídas.....	79
5.2.3.4 Quantificação para Amostras Diluídas e Filtradas.....	80
5.2.4 Solos Arqueológicos.....	86
5.2.4.1 Sítio Arqueológico de Taquaraçu	86
5.2.4.2 Sítio Arqueológico do Caldeirão	102
5.2.4.2.1 Teste T para as amostras de Caldeirão	121
5.2.5 Teste de Repetibilidade.....	123
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
REFERENCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

Os registros de ocupação humana na Amazônia datam de mais de 11.000 anos AP. Foi a partir dos resíduos de plantas e animais em terras altas, várzeas, florestas, cerrados e áreas alagadas que se pôde investigar, pouco a pouco, culturas e traços deixados por essa população (ROOSEVELT, 2002,).

Durante muito tempo, o ambiente úmido tropical da Amazônia pré-histórica foi associado à ideia de pobreza ambiental o que teria sido responsável pela inibição do crescimento populacional e desenvolvimento cultural em comparação com as áreas áridas montanhosas e costeiras da América do Sul. No entanto, pesquisas mais recentes demonstram uma longa e substancial sequência de desenvolvimento indígena na Amazônia, anterior e muito mais complexa do que se imaginava até então (ROOSEVELT, 2002,). Evidências dessas descobertas são observadas nos solos amazônicos.

A maior parte dos solos localizados na região amazônica pertence à classe dos Latossolos e Argissolos, solos que apresentam boas características físicas para a aplicação no ramo agrícola, porém detém fortes limitações nutricionais (LIMA et al., 2006). Em contrapartida, regiões que apresentam, ou que já sofreram, mudanças antrópicas evidenciam uma composição bem definida, o que com o desenvolvimento de estudos na área foi nomeada como terra preta de índio (TPI), ou também conhecida como terra preta arqueológica (TPA) (COSTA et al., 2004).

A TPA é conhecida por apresentar alta fertilidade. Além de servir como indicativo de interação humana suas características físico-químicas podem fornecer informações complementares quanto o desenvolvimento dos antigos povos habitantes. Na região amazônica é comum a caracterização da TPA como um solo de alta fertilidade natural, cor escura e presença de artefatos líticos e fragmentos de cerâmicas incorporados à matriz dos horizontes superficiais do solo (CAMPOS et al., 2011).

Conforme as pesquisas foram se desenvolvendo o elo que compreende estudos históricos e arqueológicos tornou-se mais abrangente e fundamental para o discernimento do nível de interação humana com o espaço físico. Informações quanto à cor e pH do solo, assim como a deposição de carbonatos, cálcio, potássio, magnésio, ferro, cobre, zinco, estrôncio e bário podem fornecer informações valiosas referente à cultura, economia e nível tecnológico da grupo étnico

que ali se instalou, uma vez que as concentrações aumentam por adições de resíduos orgânicos pelo homem, conferindo a este solo elevada fertilidade. Além disso, o estudo da morfologia, química, física, mineralógica e magnética dos horizontes antrópicos são registros das atividades humanas e podem ser considerados artefatos arqueológicos (TEIXEIRA, W. G.; LIMA, R. A. de., 2016). Segundo o trabalho de LIMA et al., (2002), as regiões de TPA apresentaram alto teor de matéria orgânica, atividade biológica, pH em torno de 5,2 a 6,4, em geral altos níveis de Ca e P, Zn e Mn, sendo para o P concentrações acima de 250 mg/kg e Zn e Mn acima de 200 mg/kg e 450 mg/kg respectivamente.

Os trabalhos que fornecem suporte à área de estudo arqueológico apresentam em sua grande maioria limitações de análises, as quais demandam um longo período de tempo para o preparo das amostras e a identificação e quantificação dos elementos que a compõem (análises mono elementares). Em contra partida, análises no ramo de EDXRF e TXRF preenchem todos os requisitos relacionados ao tempo de preparo de amostras e análises dos espectros obtidos, uma vez que trata-se de uma metodologia multi elementar, simultânea e não destrutiva (as amostras são preservadas para novas análises), além de obter resultados a nível ppm e PPB, parte por milhão e parte por bilhão respectivamente, com desvios na ordem de 7% (Heras et al, 1997).

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e implementar uma metodologia de análise de solos com TXRF e otimizar o método de preparo de amostras para esta técnica. Além disso, buscou-se identificar e quantificar macro e micro componentes inorgânicos presentes em amostras de TPA através da técnica de TXRF para levantar informações que enriqueçam as pesquisas arqueológicas da área e preencham com mais detalhes fatores históricos relacionados às diferentes etnias que ali modificaram seu espaço físico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Taube et. al. (2013) analisaram solos antrópicos, ou seja, solos que apresentam interação humana da região amazônica através de análise geoquímica orgânica investigando a distribuição de compostos orgânicos (principalmente lipídios) preservados nas frações “livres”, “alcalinas” e “ácidas” de quatro solos Terra Preta de índio (TPI), três solos Terra Mulata (TM) e dois solos adjacentes (Argissolos) da Estação Experimental do Caldeirão, Iranduba-AM, Brasil. Em geral, as análises dos compostos orgânicos (lipídios) nas frações “livre”, “alcalina” e “ácida” se mostraram complementares e, juntas forneceram informações valiosas sobre a incorporação de matéria orgânica nos solos TPI e TM. Diferentes distribuições de ácidos mostraram uma origem distinta para os solos antrópicos estudados indicando que a análise geoquímica orgânica é uma abordagem útil na investigação de depósitos humanos antigos em solos arqueológicos de áreas tropicais.

Macedo et. al. (2017) analisou perfis de solos TPI e solos adjacentes do Campo Experimental do Caldeirão. Em cada horizonte foram coletadas amostras deformadas para análises físico-químicas, mineralógicas e geoquímicas e a cada 5 cm de profundidade para análise fitolítica e isotrópica. Lâminas delgadas de amostras indeformadas de horizontes selecionados foram confeccionadas e descritas em sua micromorfologia, com posterior exame em microscópio eletrônico de varredura com microanálise química. A partir da metodologia adotada, foi possível estabelecer a idade dos solos com base em datações de ^{14}C de carvões. Foi possível identificar também os componentes que representam a assinatura geoquímica das amostras de TPI, a saber: P_2O_5 , CaO , K_2O , NaO , Zn , Cu , Ba , Rb e Ni . Além disso, através da detecção de variscita-estregita, tridimita e maghemita nas TPI permitiram confirmar a formação dos minerais em decorrência das práticas antrópicas.

Lima (2001) também investigou solos antrópicos da Amazônia a partir de análises físicas, químicas e mineralógicas com o propósito de conhecer melhor aspectos de sua gênese, química e mineralogia. Para isso amostras desses solos foram mantidas sob inundação por seis meses e alíquotas da solução, coletadas e analisadas, periodicamente, para o entendimento da dinâmica da mobilização de alguns elementos em solos inundados. Estudaram-se, comparativamente, aspectos da micromorfologia e da microquímica de um solo antrópico (Terra Preta de Índio) e de um solo não-antrópico (Latosolo Amarelo) com o propósito de identificar as fontes

primárias de P. Observou-se que a inundação exerceu importante influência na dinâmica dos elementos, principalmente Fe e Mn, cuja mobilização foi mais intensa, sobretudo nas primeiras semanas. Os teores de Fe em solução foram mais elevados nas amostras mais ricas em Fe amorfo e com conteúdo mais elevado de matéria orgânica. O teor de P em solução foi influenciado por todas as formas de P, principalmente pelo P ligado ao Fe. Os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , em solução, foram diretamente influenciados por seus respectivos teores trocáveis e pela cinética do Fe e do Mn.

Por meio da análise por ativação com nêutrons (INAA) Tudela (2013) determinou as concentrações elementares de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn, a partir de 60 amostras de sedimento do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu. Os resultados das concentrações elementares mostraram a formação de três grupos composicionais distintos e bem definidos. Com o propósito de estudar a composição mineralógica, foram selecionadas 8 amostras, as quais foram analisadas por difração de raios X. Desta análise constatou-se que há distinção na estrutura cristalina entre amostras de três grupos composicionais, sendo quartzo, calcita, dolomita e mica as principais fases cristalinas.

Towett et. al. (2013) desenvolveram e testaram um método para a utilização de TXRF na quantificação direta das concentrações de elementos totais em amostras de solo arqueológico coletadas na África subsaariana. Os resultados iniciais demonstraram uma subestimação consistente das concentrações de elementos utilizando TXRF em comparação com a análise de referência por Espectrometria de massa por plasma acoplado (ICP-MS), indicando que era necessária a recalibração do espectrômetro. A recalibração do elemento padrão melhorou a curva de sensibilidade e assim, as análises subsequentes revelaram concentrações de elementos totais de Al, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ga, determinadas com precisão ($R^2 = 0,80$) sobre uma grande variedade de amostras de solo. Segundo os referidos autores, a técnica TXRF pode ser usada como uma ferramenta de triagem rápida para concentrações de elementos totais em solos, supondo que sejam seguidas medidas de calibração suficientes.

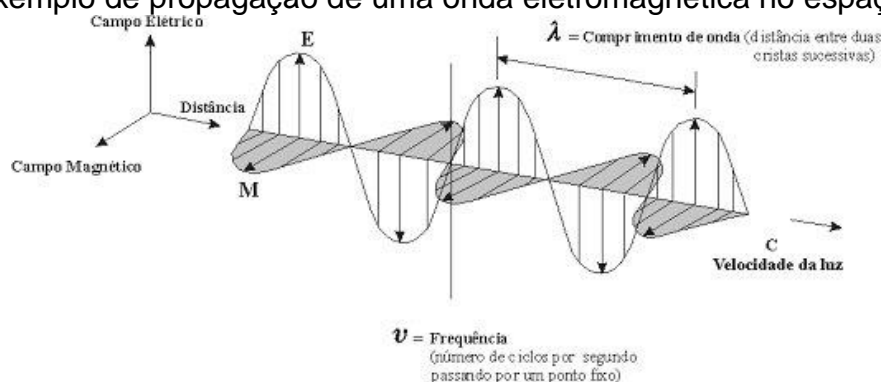
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Quando mencionado o termo “radiação” em meio a um público leigo é muito comum que haja certa distorção quanto ao significado dessa palavra. Talvez devido o fato das maiores tragédias presenciadas pela humanidade tenham sido provocadas por efeitos nocivos da radiação, por exemplo, a bomba atômica, acidentes em usinas nucleares como a de Fukushima e a preocupação com uma terceira guerra mundial que se faça uso de armamento nuclear. Esses efeitos de maneira geral geraram um temor social fazendo com que a maioria da população adote uma posição defensiva quanto aos caminhos que a física nuclear e seus trabalhos na área podem trilhar.

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética é o termo dado à propagação de ondas (com componentes elétricos e magnéticos) por um meio ou vácuo. A Figura 1 descreve como uma onda eletromagnética se propaga no espaço.

Figura 1 – Exemplo de propagação de uma onda eletromagnética no espaço.

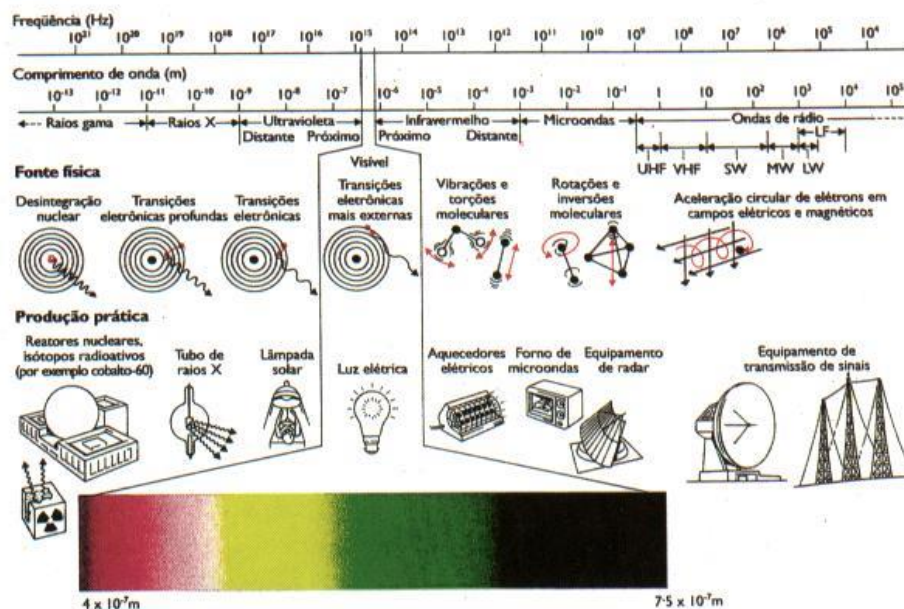


Fonte: HEU (2016).

Quanto menor o comprimento de onda maior será a sua energia associada, desse modo é possível discriminar o espectro de radiação em termos de sua energia. A Figura 2 expõe o espectro eletromagnético e suas aplicações conforme a energia. Onde se verifica pela análise na figura que existem dois tipos de radiação, a radiação ionizante (de maior energia) e a radiação não ionizante (menor energia). O

que difere esses dois tipos de radiação é o fato de a onda ter energia suficiente para ionizar o átomo alvo, ou os átomos do material onde a onda está sendo incidida.

Figura 2 – Espectro detalhado da onda eletromagnética e suas aplicações.



Fonte: SBC (2016).

O processo de ionização se dá através da interação onda-átomo. Se a onda fornece uma energia maior que a energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este acaba se despreendendo da eletrosfera sendo ejetado com uma determinada energia cinética. Desse modo o átomo passa a se comportar como um íon, o elétron ejetado percorre o meio diminuindo sua energia devido a interações com outros átomos do material, possibilitando dessa forma a criação de novos íons, o elétron apenas cessa seu movimento ao ser capturado por outras moléculas presentes no meio. A esse fenômeno de produção de pares de íons (positivos e negativos) é dado o nome de ionização.

3.1.1 Raios X

Descobertos acidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen através de experimentos de raios catódicos em meados de 1885, os raios X proporcionaram novos horizontes à área médica devido à capacidade de penetração em tecidos moles e atenuação em materiais sólidos como, por exemplo, os ossos. Röntgen, uma

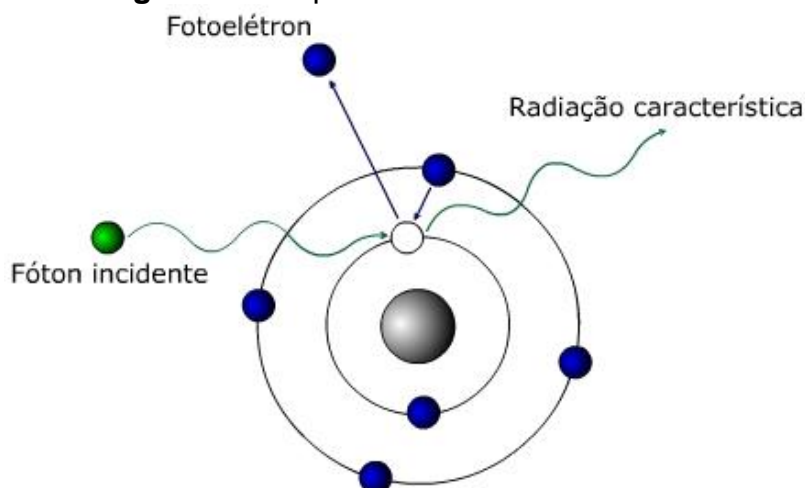
semana após verificar a produção de raios X, realizou a primeira radiografia, utilizando como prova a mão de sua esposa, na foto foi possível ver a estrutura óssea e até o anel de noivado. Além de revolucionar a área médica na análise da estrutura óssea foi questão de tempo para que outras pesquisas fossem desenvolvidas utilizando os raios X como fonte de investigação. A utilização dessa radiação desencadeia vários efeitos quando interage com a matéria e serão discutidos a seguir os mais relevantes quanto ao emprego dessa técnica no presente trabalho, estes são: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Compton e Espalhamento Rayleigh.

3.1.2 Efeito Fotoelétrico

Esse efeito descreve a interação do fóton com o átomo do material absorvedor. No momento em que o fóton é absorvido um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo. Somente fótons com energia suficiente iniciam esse processo, e por consequência os átomos liberam fotoelétrons que outrora estavam ligados em sua camada eletrônica. A energia do fotoelétron é apresentada pela Equação 1:

$$E_K = h\nu - W \quad (1)$$

Onde E_K representa a energia cinética do fotoelétron, $h\nu$ a energia do fóton incidente, sendo que h trata-se da constante de Planck e ν a frequência do fóton incidente; e W é a energia de ligação do elétron. Assim descrito pela equação, o elétron ejetado terá uma energia igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do próprio elétron na eletrosfera (APPOLONI, 2006). A Figura 3 ilustra o efeito Fotoelétrico.

Figura 3 – Esquema de efeito fotoelétrico.

Fonte: QUOIRIN (2009).

O efeito fotoelétrico ocorre predominantemente em baixas energias e em materiais absorvedores com grande número atômico (Z). A seção de choque, considerando energias suficientes para ionizar elétrons da camada K, é obtida pela Equação 2:

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

Onde $m_0 c$ representa a energia de repouso do elétron e $\alpha = 1/137$ refere-se à constante de estrutura fina.

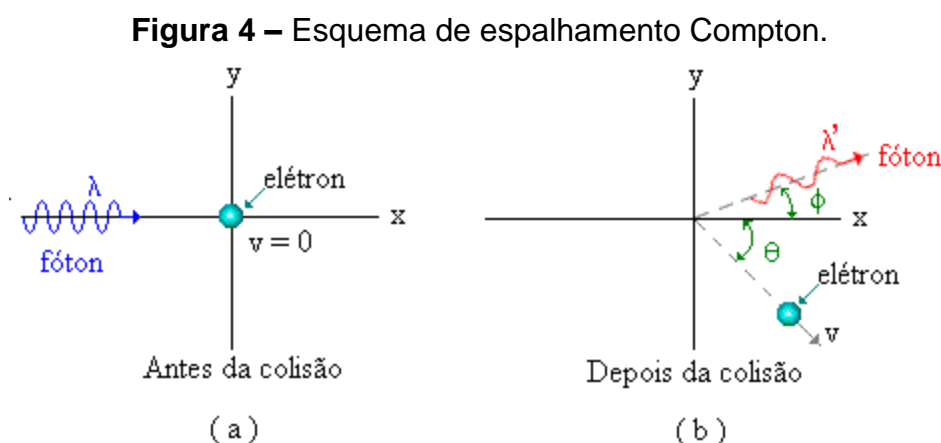
Esta equação descreve a probabilidade de ocorrer o efeito fotoelétrico no nível da camada K. Devido ao momento de recuo do elétron ser absorvido pelo núcleo atômico a probabilidade dessa partícula ser ejetada é maior.

Há a possibilidade após ocorrer o efeito fotoelétrico de um elétron ser ejetado ao invés do raio X característico do material, esse elétron é denominado elétron de Auger e é descrito na sessão 3.2.5.

3.1.3 Espalhamento Compton

O espalhamento Compton corresponde a um espalhamento inelástico, onde o fóton incidente sofre espalhamento devido a interação com os elétrons atômicos do material mais fracamente ligados (camadas mais externas), através dessa interação o fóton perde uma parte de sua energia para o elétron

ejetando-o assim de sua orbita, o elétron por sua vez terá uma energia cinética igual a energia transferida pelo fóton incidente menos a energia de ligação atômica. Conseqüentemente, o fóton sofrerá um determinado desvio comparado com sua direção antes da interação e sua energia será menor. A Figura 4 ilustra 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 de onda λ' . O elétron é espalhado com um ângulo θ . A Figura 4 ilustra esse espalhamento.



Fonte: MUNDIM(2008)

A expressão que relaciona a transferência de energia e o ângulo de espalhamento para qualquer interação pode ser derivada através das equações da conservação de energia e momento, sendo que a energia do fóton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (3)$$

Onde $\alpha = h\nu/mc^2$.

E a energia cinética do elétron ejetado é dada por:

$$T = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos\phi)}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (4)$$

Ou obtida através do ângulo de espalhamento do elétron:

$$T = h\nu \left[\frac{2\alpha}{1 + 2\alpha + (1 + \alpha)^2 \tan^2\theta} \right] \quad (5)$$

Sendo que as relações entre os ângulos de espalhamento do fóton e do elétron são dadas por: $\cos\phi = 1 - \frac{2}{(1+\alpha)^2 \tan^2\theta + 1} \cot\theta = (1 + \alpha) \tan\left(\frac{\phi}{2}\right)$ (KNOLL, 2000).

A probabilidade de ocorrer o espalhamento Compton aumenta conforme a energia de ligação dos elétrons (camadas mais externas) se torna desprezível quando comparada com a energia do fóton incidente. Desse modo a interação da radiação assume um comportamento como se houvesse elétrons livres.

A secção de choque do elétron para os fótons espalhados com um ângulo sólido $d\Omega$ em uma direção ϕ foi calculada por Klein e Nishima, sendo:

$$\frac{d_e\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right) \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2\phi \right) \quad (6)$$

Substituindo a equação $\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2$ na equação anterior temos:

$$\frac{d_e\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)]^2} \left[1 + \cos^2\phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos\phi)^2}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)]} \right] \right\} \quad (7)$$

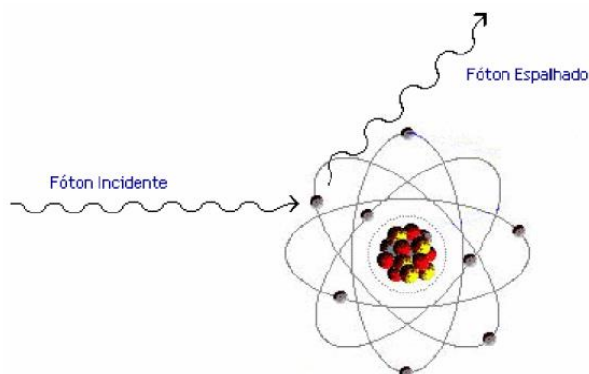
Onde no limite para baixas energias $\alpha \ll 1$ a equação anterior descreve a sessão de choque para o espalhamento Thomson. Realizando a sua integral é obtida a sessão de choque total para o espalhamento Compton (KNOLL, 2000).

$$\sigma = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1 + \alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1 + \alpha)}{1 + 2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1 + 2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1 + 2\alpha) - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \right\} \quad (8)$$

3.1.4 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh trata-se de um espalhamento elástico do feixe de fótons pela colisão com os elétrons pertencentes à eletrosfera atômica do material. Devido o espalhamento elástico, os fótons sofrem mudança em sua trajetória sem que haja perda de energia. A Figura 5 ilustra o fenômeno.

Figura 5 – Esquema de espalhamento Rayleigh.



Fonte: MOREIRA (2006).

A sessão de choque para o espalhamento Rayleigh, para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_0c^2$) é expressa pela equação:

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

Onde $r_0 = e^2/mc^2$ 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 (TAUHATA, 2003).

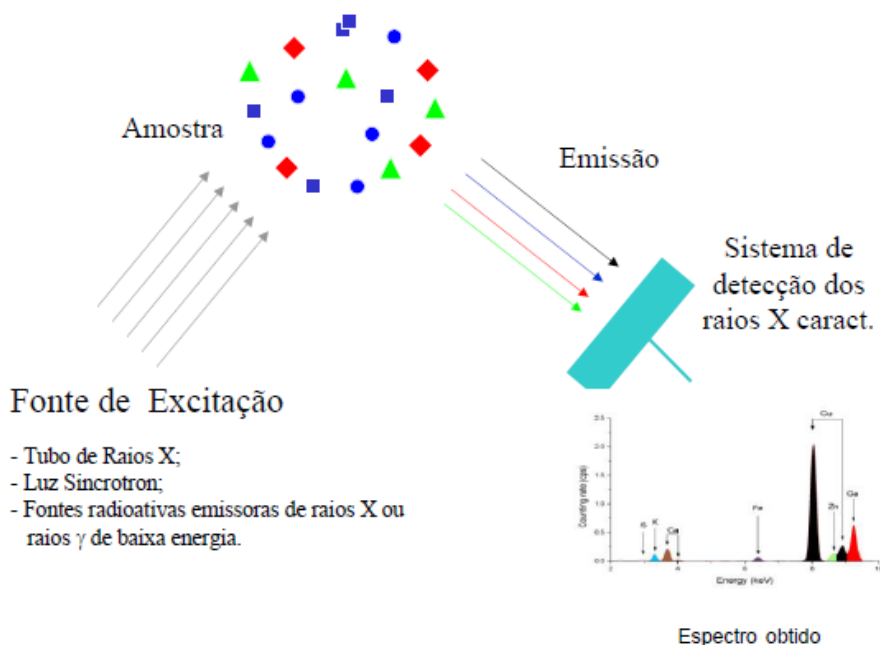
3.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons (efeito fotoelétrico) do interior dos níveis dos átomos (camadas K, L, M e N), e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido,

a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999). O esquema é descrito na Figura 6.

Figura 6 -Esquema básico para a análise por ED-XRF.



Fonte: PARREIRA (2007).

3.2.1 Excitação dos Elementos

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através Raios X gerados em tubos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para ocorrer a emissão de Raios X característicos é necessário a retirada dos elétrons das camadas mais internas. Desse modo, a energia mínima de excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron correspondente a essa camada, a qual também é chamada de energia de ligação eletrônica ou energia de corte de absorção. Utilizando-se da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio e

algumas considerações sobre experiências de Moseley, é possível estimar valor dessa energia, a qual pode ser obtida através da Equação 9:

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 \eta^2} \quad (9)$$

Onde E representa a energia de ligação eletrônica (joules); m é a massa de repouso do elétron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), e é o valor da carga elétrica do elétron ($1,60 \cdot 10^{-19}$ coulombs); Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X; b é a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente; ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ coulombs.newton⁻¹.metro⁻²); h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ joules.s); e n representa o número quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Substituindo-se na Equação (9) os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia do raio X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{\eta^2} \quad (10)$$

E sabendo-se que 1 elétronvolt corresponde a $1,60 \cdot 10^{-19}$ joules, a Equação (10) pode ser reescrita em termos de elétronvolts:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{\eta^2} \quad (11)$$

Pode ser observado nesta equação que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico (Z) do elemento que compõe a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.2.2 Linhas dos Raios X Característicos

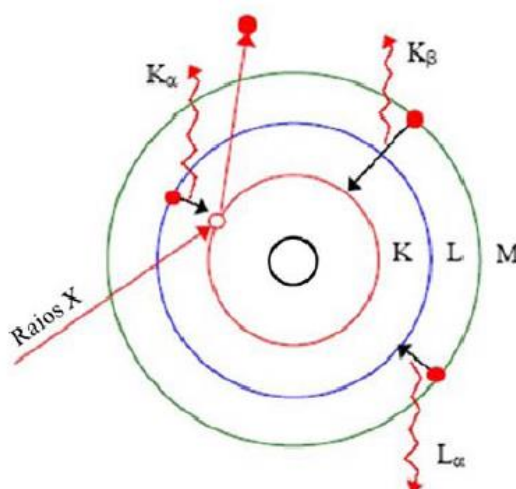
Após o elétron ser ejetado da camada mais interna do átomo, cria-se uma vacância desestabilizando-o. Para o átomo retornar ao seu estado estável é necessário um rearranjo eletrônico, o qual acarreta o preenchimento dessa vacância com um elétron vindo de uma camada mais externa. Como as ligações das camadas mais afastadas do núcleo são mais energéticas, no momento em que o elétron efetua o salto quântico para a camada mais interna ocorre a emissão de energia. Essa energia é chamada de raios X característicos, e tem seu valor dependente da energia de ligação do elétron dos dois níveis quânticos. A equação (12) a seguir descreve esse comportamento:

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (12)$$

Sendo E_x a energia de raio X característico emitido, e E_{ni} , E_{nf} as respectivas energias do elétron nos níveis inicial e final.

De maneira semelhante, a vacância deixada pelo elétron que fez o salto quântico será preenchida por outro elétron situado em uma camada mais externa. Esse fenômeno se repete até que o átomo resultante tenha uma vacância na camada de valência, o que conseqüentemente acarretará em uma captura ou compartilhamento de elétrons de átomos vizinhos.

Figura 7 – Esquema de absorção de energia e emissão de raios X característicos.



Fonte: IKEOKA (2009).

A emissão dos raios X característicos são catalogados de duas formas: raios X $K\alpha$ e $K\beta$, as quais são energias oriundas de saltos quânticos de elétrons situados nas camadas L e M, respectivamente, ocupando a vacância no nível K. E raios X $L\alpha$ e $L\beta$, que são energias oriundas dos saltos quânticos das de elétrons situados nas camadas M e N, ocupando a vacância no nível L. Em um espectro de energia os picos de energia α 's serão sempre maiores que os picos de energias β 's, e isso é devido a probabilidade de ocorrer transições $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow L$ ser maior do que para as demais transições. A Figura 8 ilustra os saltos quânticos e emissão de energia características.

3.2.3 Linhas Espectrais

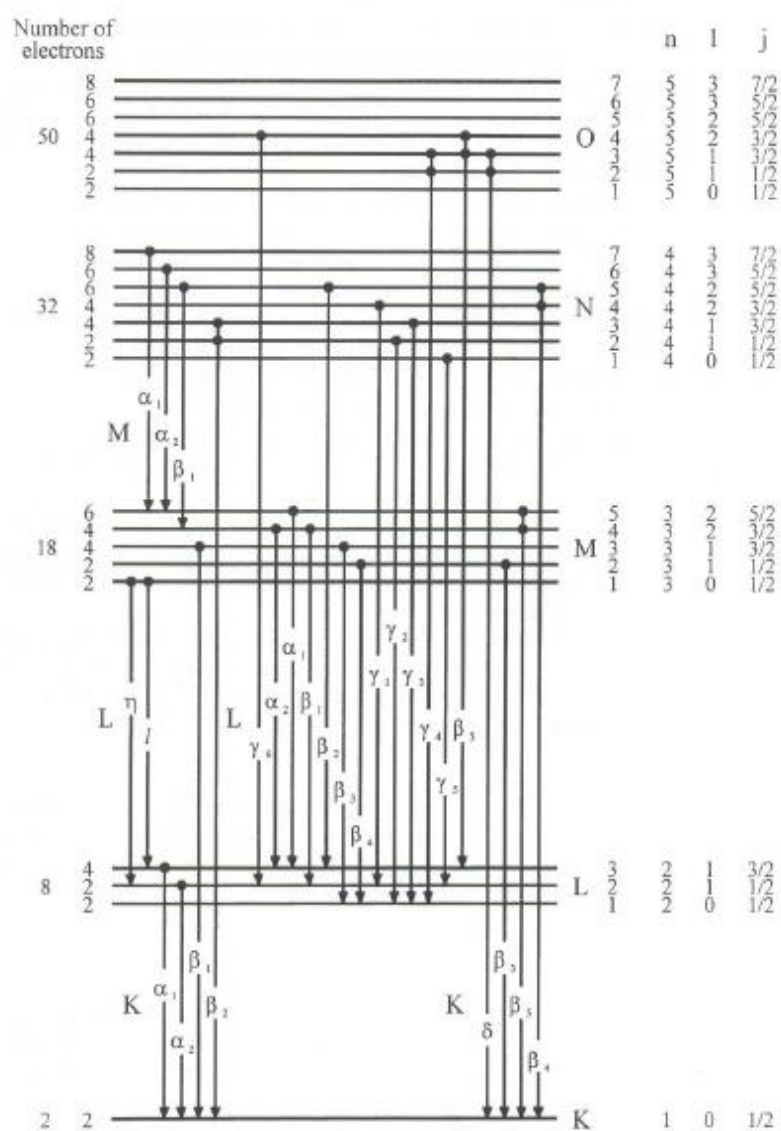
Seguindo os fenômenos discutidos no item anterior, torna-se pertinente detalhar de maneira mais técnica as transições dos elétrons nas camadas eletrônicas. Para cada nível eletrônico (órbita do elétron ao redor núcleo) tem-se a existência de vários subníveis, os quais têm valores de energia muito próximos. Para compreender essas emissões de linhas espectrais de raios X são utilizados regras de seleção proposta pela mecânica quântica, de modo que cada estado quântico é caracterizado pelos seguintes números quânticos: n , l , m_l, s, m_s , e m_j . Sendo que o número quântico $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, é considerado o número quântico principal, o qual representa os níveis quânticos K, L, M, N, Desse modo, por descrever os níveis discretos de energia, pode possuir qualquer número inteiro. Já o número quântico $l = 0, \dots, (n - 1)$, representa o número quântico de momento angular orbital do elétron, que é associado aos subníveis s, p, d, f, g, $m_l = -l, (-l+1)$ representa o número quântico quanto à componente z do momento angular orbital do elétron; s é o número quântico de spin intrínseco do elétron enquanto $m_s = -1/2$ ou $+1/2$ representa o número quântico de acordo com as duas possíveis projeções do spin (paralela ou antiparalela); $j = |l - s|, \dots, |l + s|$ é o número quântico de momento angular total em razão do resultado dos números quânticos l e s do elétron.

Uma vez que transições eletrônicas não são aleatórias, são utilizadas as chamadas regras de seleção da mecânica quântica para que a emissão de raios X seja possível. Ou seja, a variação entre o estado inicial e o estado final deve obedecer as seguintes condições:

$$\begin{aligned}\Delta n &\geq 1 \\ \Delta l &\geq \pm 1 \\ \Delta f &= \pm 1 \text{ ou } 0\end{aligned}\quad (13)$$

Para ilustrar esse comportamento a Figura 8 mostra um diagrama desses níveis de energias recorrentes de transições da camada K e L.

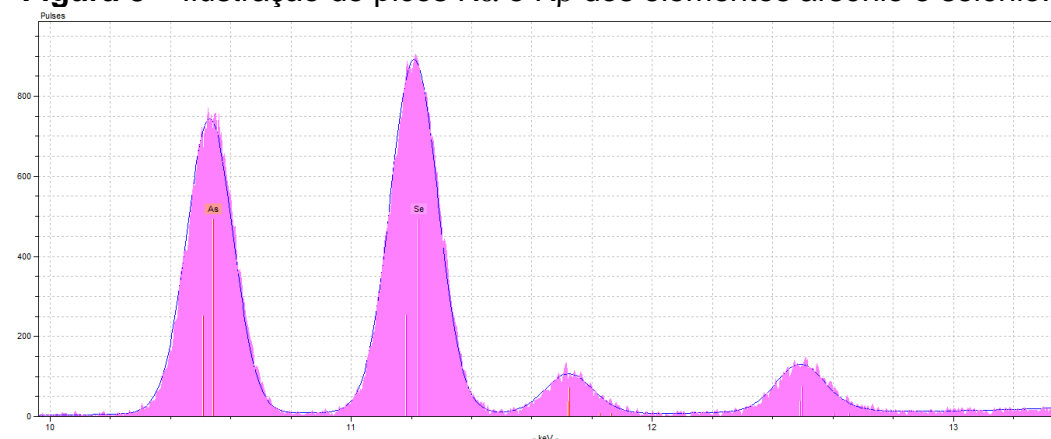
Figura 8 - Diagrama parcial dos níveis quânticos de energia que produzem emissões das linhas espectrais das séries K e L para um dado elemento.



Fonte: CESAREO (2000).

É decorrente a esses efeitos que se pode observar o espectro resultante de uma medida de fluorescência de raios X em uma dada amostra. A Figura 9 apresenta os picos característicos dos elementos As e Se. A interface vista é do próprio software que acompanha o equipamento de TXRF utilizado neste trabalho.

Figura 8 – Ilustração de picos $K\alpha$ e $K\beta$ dos elementos arsênio e selênio.



Fonte: o próprio autor.

3.2.4 Interferência Espectral

Detectores sofrem dois tipos de efeitos: Peak Escape e Pile-up. Os átomos nos detectores (Ar, Si, Ge) emitem seus próprios raios X característicos quando interagem com os raios X provenientes da fonte, por exemplo, tubo de raios X. Por consequência, os raios X que atingem o detector perdem uma parte de sua energia equivalente às linhas do elemento do detector. Para o Si a energia é de 1,7 keV, para o Ge 10 keV e para o Ar 3 keV. Além de detectar fótons com energia inicial, os detectores contabilizam uma fração de menor energia. No espectro de energia isso resulta em dois picos: o pico de energia principal e um pico secundário referente ao Peak Escape.

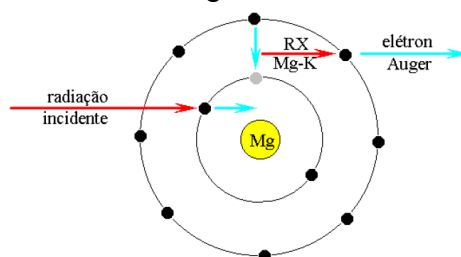
Pile-up ou também conhecido como pico soma são efeitos ocasionados pela interação simultânea de dois fótons com o detector. Os dois fótons geram um pulso elétrico que tem sua energia contabilizada como a soma desses dois fótons. Esse efeito aumenta de acordo com a presença de altas concentrações de elementos encontrados nas amostras analisadas e que estão na região de análise espectral.

Esses dois efeitos em conjunto podem interferir diretamente na análise dos espectros já que as linhas de energias podem interferir em regiões de elementos de interesse e/ou induzirem a conclusões erradas quanto a elementos presentes na amostra.

3.2.5 Os Elétrons Auger

Quando um elétron é ejetado de um átomo, um elétron mais energético pode preencher essa vacância da eletrosfera. Como este é oriundo das camadas mais externas ocorre a liberação de energia. Embora esta energia seja liberada na forma de um fóton, a energia pode também ser transferida a outro elétron de camada mais externa ocasionando sua ejeção, sendo este um efeito fotoelétrico interno do átomo. Esses elétrons ejetados frutos desse efeito são chamados elétrons de Auger (LEO, 1994). O efeito Auger tem uma relevância maior para elementos de baixo número atômico (APPOLONI, 2006). A Figura 10 ilustra esse efeito em um átomo de magnésio.

Figura 9 - Efeito Auger em um átomo de Mg.



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

3.2.5 A Fluorescência de Raios X

O fenômeno de produção de fluorescência está embasado nos alicerces da mecânica quântica. Assim, para que ocorra a emissão de raios X característicos do átomo que compõe a amostra tem-se que considerar 3 eventos probabilísticos. Por exemplo, para uma dada linha $K_{\alpha 1}$, deve-se considerar: a probabilidade de fótons incidentes na amostra ionizarem o átomo na camada K; a probabilidade dessa vacância resultante ser preenchida por um elétron oriundo da

camada L_{III}; e a probabilidade do fóton $K_{\alpha 1}$ não ser absorvido pelo próprio átomo através do efeito fotoelétrico interno, o efeito Auger (APPOLONI, 2007).

O primeiro evento probabilístico refere-se ao efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares, pois se trata da absorção dos fótons incidentes pelo átomo, assim a energia absorvida é transferida para os elétrons resultando na ionização do átomo. A fórmula que indica esse coeficiente de absorção de massa μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em relação com os efeitos resultantes da absorção de energia é dada por (LEO, 1994):

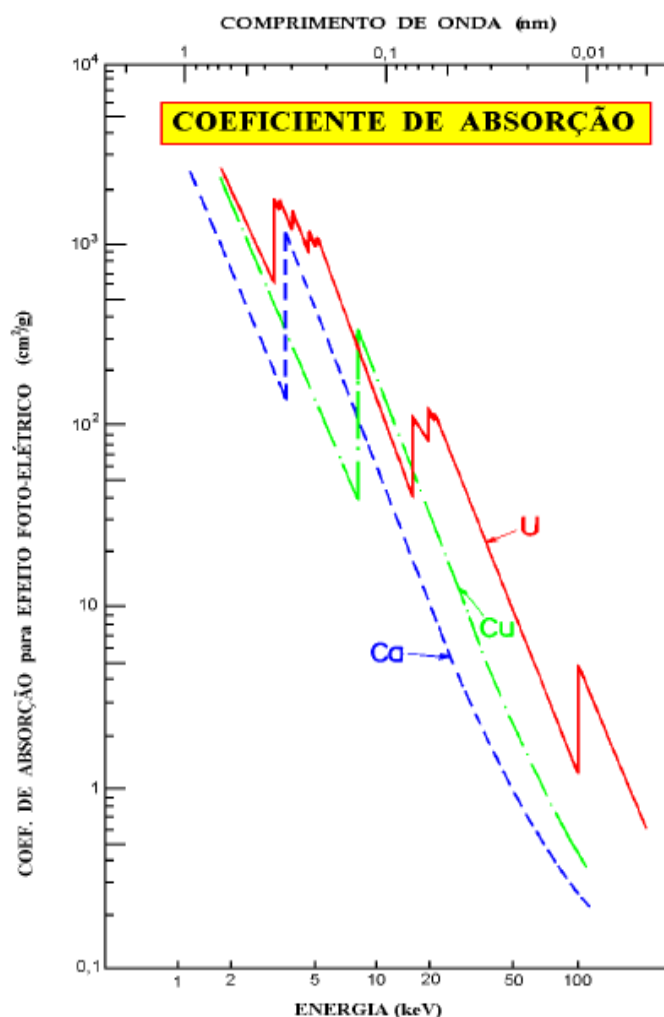
$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) + \kappa(E) \quad (14)$$

Onde $\tau(E)$ corresponde ao coeficiente de absorção de massa por efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); $\sigma(E)$ corresponde ao coeficiente de absorção de massa do espalhamento Compton ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); e $\kappa(E)$ o coeficiente de absorção de massa por produção de pares (LEO, 1994).

Os efeitos são visualizados de acordo com os valores de energia. Para energias de até 1,02 MeV não há contribuição por efeito de produção de pares, uma vez que esse efeito é gerado apenas em energias maiores que 1,02 MeV. Deste modo, para a fluorescência de raios X o último termo da equação é considerado como 0. Para a faixa de energia de 100 keV até 1,02 MeV o espalhamento Compton é o efeito que mais contribui na interação dos fótons com os átomos do material, ou seja, na equação o termo $\sigma(E)$ é dominante para essa faixa de energia. Para energias menores que 100 keV, faixa de energia que corresponde à fluorescência de Raios X, o efeito predominante é o efeito fotoelétrico.

A Figura 11 apresenta o coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico dos elementos cálcio (Ca), cobre (Cu) e urânio (U), em relação ao valor de energia. Na figura podem ser visualizadas variações bruscas nos coeficientes de absorção dos elementos, essas variações são chamadas de cortes de absorção K_{ab} , e indicam o valor de energia necessária para que ocorra a ionização da camada eletrônica. Desse modo, para que ocorra a ionização, a fonte de excitação deve fornecer uma energia superior à energia de corte de absorção K_{ab} .

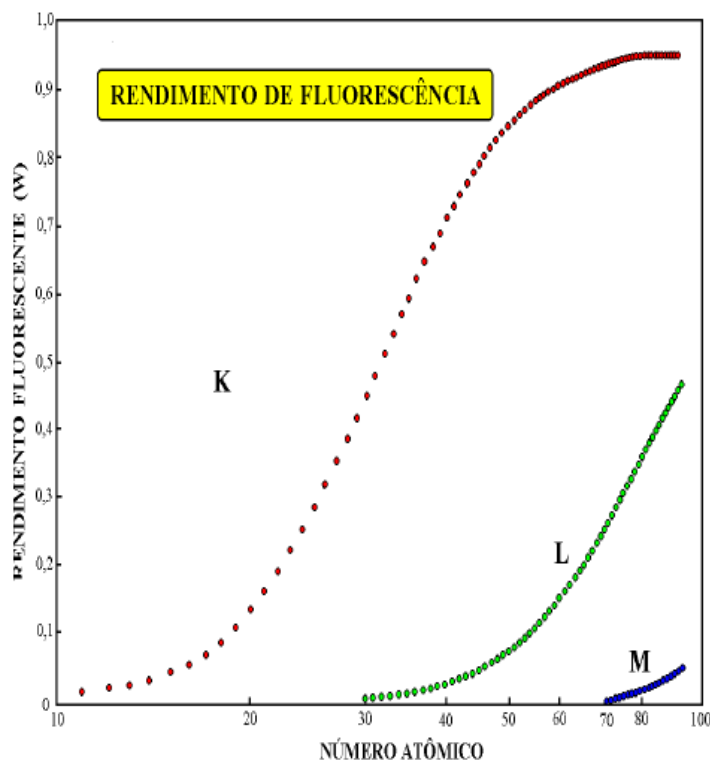
Figura 10 –Gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o cálcio, cobre e urânio.



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

O segundo evento probabilístico refere-se à probabilidade de transição que segue a condição da regra de seleção imposta pela mecânica quântica, sendo responsável, em princípio pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral (VAN GRIEKEN, 2002). A Figura 12 apresenta o comportamento do rendimento da fluorescência de raios X para as camadas K, L, e M do átomo, em relação ao número atômico.

Figura 11 –Rendimentos de fluorescência para as linhas K, L e M.



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

O terceiro evento probabilístico considera a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger. Esse fenômeno está intimamente relacionado com o rendimento de fluorescência para a camada K. A relação é representada pela equação:

$$w_i = \frac{N_f}{N_K} \quad (14)$$

Onde N_f corresponde aos números de fótons de raios X característicos que efetivamente emitidos do átomo; e N_K ao número de vacâncias geradas pelos elétrons na camada K.

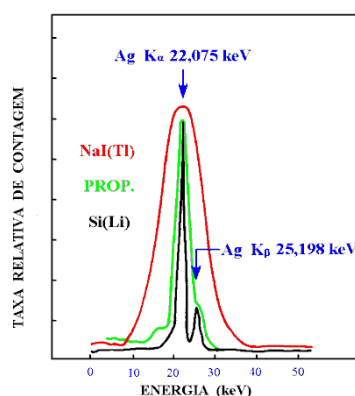
É possível estabelecer o rendimento da fluorescência de raios X para outras camadas como L, M, N..., o método é o mesmo utilizado para a camada K, porém o rendimento será menor devido a probabilidade de ocorrer a fluorescência nesses níveis ser menor.

3.2.6 Detecção e Medida dos Raios X Característicos

Após os raios X característicos, liberados pelos átomos que compõem a amostra, atingirem o detector, são gerados pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Esses sinais são amplificados pela eletrônica conectada ao detector e, o analisador de pulsos multicanal, registra esses pulsos e separa de acordo com a intensidade de energia, gerando dessa forma picos de energia em que sua área é proporcional à intensidade do raio X emitido pelo elemento e, conseqüentemente, proporcional a sua concentração na amostra. Essas informações são enviadas para um microcomputador que processa essas informações. Softwares específicos para a análise de dados geram espectros de energia e calculam as áreas dos picos de modo a informar o operador quanto à presença e concentração dos elementos na amostra. Deste modo, em um único espectro obtido de uma medida de uma dada amostra é possível verificar a presença e a concentração de vários elementos, tornando-a dessa maneira em uma técnica de análise multivariada e simultânea. As equações 3 e 4 descrevem essa proporcionalidade de energia de acordo com o número atômico do elemento.

Nas análises feitas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF) são utilizados detectores de alta resolução, sendo mais empregado o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), Si-Drift e algumas vezes o de germânio. Para a técnica de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF), geralmente são utilizados detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI(Tl). A Figura 13 mostra a diferença de resolução para estes detectores à energia de 22,1 e 25,2 keV emitidos pela prata.

Figura 12 – Resolução para energia da prata utilizando detectores de NaI(Tl), Proporcional e de Si (Li).



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

3.2.7 Equação Fundamental para Fluorescência de Raios X

Em pesquisas de EDXRF que envolvem a quantificação dos elementos que compõem a amostra, é primordial que se tenha o conhecimento da aplicação da equação dos parâmetros fundamentais da fluorescência de raios X (SILVA, NASCIMENTO FILHO, APPOLONI, 2004). Quando ocorre a interação do feixe de radiação com a amostra e os raios característicos provenientes dos átomos é detectado, temos a seguinte equação:

$$I = c \cdot S \cdot A \quad (15)$$

Onde I representa a intensidade líquida do raio X característico (cps), c é a concentração ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), S a sensibilidade elementar ($\text{cps}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) e A o fator de absorção (adimensional) para o elemento de interesse ou analito (SILVA, NASCIMENTO FILHO, APPOLONI, 2004).

A sensibilidade elementar S é obtida pela equação:

$$S = \tau \cdot w \cdot f \left(1 - \frac{1}{j}\right) G \cdot \varepsilon \quad (16)$$

Onde τ representa o coeficiente de absorção do elemento para o efeito fotoelétrico na energia incidente ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$), w o rendimento da fluorescência para raios X K (fração), f corresponde a fração dos fótons emitidos como raios X $K\alpha$, $\left(1 - \frac{1}{j}\right)$ a razão de *jump* no corte de absorção K, G representa o fator geométrico e ε a eficiência do detector para a energia do raio X característico emitido pelo analito.

O fator de absorção A é descrito pela equação:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi\rho_0 D}}{\chi\rho_0 D} \quad (17)$$

Onde ρ_0 é a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), D a espessura da matriz (cm), e χ o coeficiente de absorção total da matriz ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) que é obtido pela equação:

$$\chi = \frac{\mu_0}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen}\theta} \quad (18)$$

Sendo μ_0 o coeficiente de absorção da matriz (cm^2g^{-1}) para a energia de radiação incidente e μ o coeficiente de absorção da matriz (cm^2g^{-1}) para a energia do raio X característico; θ_0 e θ correspondem aos ângulos de radiação incidente e emergente em relação à amostra.

Para amostras finas, como filmes finos, a espessura tende a ser zero, $D \rightarrow 0$, deste modo a equação (17) torna-se $A = 1$, evidenciando assim que, nessa circunstância, a intensidade informada pela equação (15) será dependente apenas da concentração do elemento presente na amostra e de sua sensibilidade elementar.

Para amostras espessas em que $D \rightarrow \infty$, a equação (3) é reescrita da forma $A = \frac{1}{\chi\rho_0D}$, implicando que o usuário verifique os demais fatores para que possa quantificar os elementos presentes em suas amostras.

3.2.8 Quantificação com Padrão Interno

A quantificação pode ser obtida adicionando uma quantidade conhecida de um determinado elemento químico. A utilização desse método permite corrigir efeitos de matriz em relação ao preparo e homogeneidade da amostra, e reduzir a flutuação da intensidade de radiação do feixe emergente. A equação (15) é reescrita da seguinte forma:

$$R_i = S'_i \cdot C_i \cdot A \quad (19)$$

onde R_i é a intensidade relativa do elemento i em relação ao padrão interno e S'_i é a sensibilidade relativa obtida por:

$$S'_i = \frac{S_i}{S_p} \quad (20)$$

resultando na expressão:

$$R_i = \frac{I_i}{I_p/C_p} \quad (21)$$

Dessa maneira, é possível determinar a sensibilidade relativa, S'_i , medindo-se padrões elementares contendo o padrão interno e realizando regressões

lineares entre as concentrações e as intensidades relativas R_i (PARREIRA, P, S, 2000).

3.3 Limite de Detecção (LLD, LowerLimit of Detection)

O limite de detecção representa a menor concentração de um dado elemento presente na amostra, que irá produzir pulsos eletrônicos suficientes para serem identificados no espectro de energia. Para toda a análise qualitativa é de fundamental importância considerar esse limite, uma vez que, valores de intensidades menores que a intensidade limite não é possível atribuir confiabilidade à presença do elemento que a originou.

O valor do limite está intimamente relacionado com o valor da sensibilidade elementar e o comportamento do background (contagem de fundo). O background é oriundo da detecção do efeito Compton do feixe incidente na amostra em questão. A fórmula utilizada para o calculo do limite de detecção no presente trabalho é apresentada na sessão 4.4.1.

3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Na técnica de TXRF o fenômeno de fluorescência e detecção ocorre de maneira semelhante à EDXRF. A principal diferença, porém, é a geometria entre o tubo de raios X e detector. Em suma, quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} , dado pela lei de Snell, em que a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface:

$$\phi_{crit} = \frac{eh}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2\pi m}} \quad (19)$$

Onde ϕ_{crit} representa o ângulo crítico, em radianos, e a carga elétrica do elétron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ ues, h é a constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s, E a energia da radiação (erg), n_e é a densidade eletrônica do material (elétrons. cm^{-3}), e m_e a massa do elétron = $9,11 \cdot 10^{-28}$ gramas.

A densidade eletrônica do material n_e é obtida pela equação:

$$n_e = \frac{N_0 \rho Z}{A} \quad (20)$$

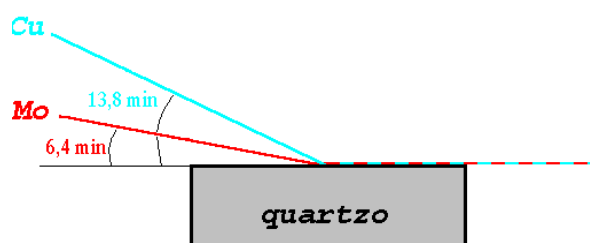
Onde N_0 é o número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ (mol^{-1}); ρ a densidade do material (gcm^{-3}); Z o número de elétrons em um átomo ou molécula componente do material; A átomograma ou moléculagrama do material (g mol^{-1})

Substituindo-se os valores das constantes e utilizando a energia da radiação em keV, calcula-se o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos:

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{rZ}{A}} \quad (21)$$

Se é incidido raio X $K\alpha$ do cobre de 8,04 keV sobre o quartzo com $Z = 30$ elétrons, $A = 60,0843$ gramas e $\rho = 2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, o ângulo crítico ϕ_{crit} será de 13,8 minutos. Para o mesmo material, com energia de 17,44 keV proveniente de $K\alpha$ do molibdênio o ϕ_{crit} será de 6,4 minutos.

Figura 13 - Representação do ângulo crítico (em minutos) para os raios X $K\alpha$ do cobre com 8,04 keV e molibdênio com 17,44 keV.



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

O efeito de reflexão ou refração do feixe depende do ângulo de incidência. Se um feixe contendo as energias de radiação $K\alpha$ do cobre e molibdênio for incidido com um ângulo de 6,4 minutos, ocorrerá reflexão da radiação do cobre (Figura

15-a), para o mesmo exemplo, se o ângulo de incidência do feixe fosse de 13,8 minutos a radiação do molibdênio iria refratar (Figura 15-b). As figuras a seguir representam essas características da radiação emergente.

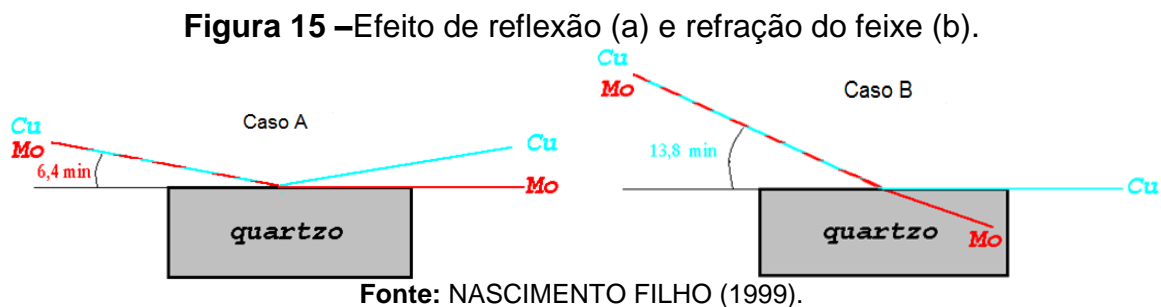
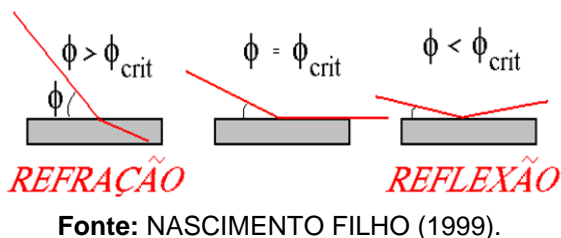
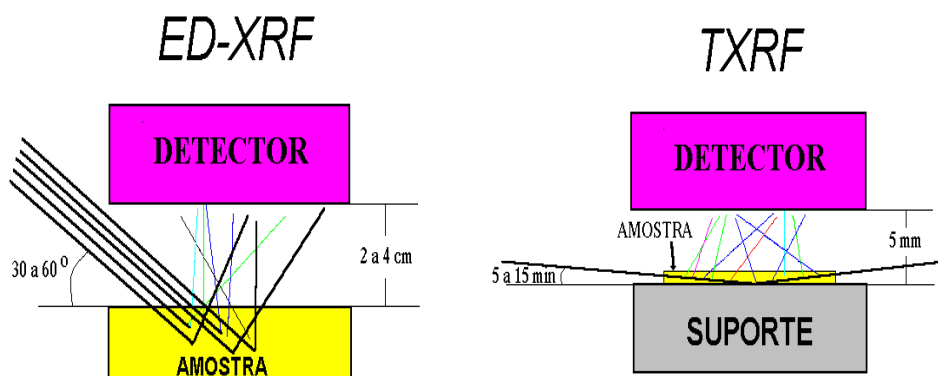


Figura 16 – Comportamento do feixe em relação ao ângulo de incidência e o ângulo crítico.



A Figura 17 exemplifica a diferença geométrica entre as técnicas: ED-XRF e TXRF.

Figura 17 - Geometria de excitação/detecção da EDXRF e TXRF, com linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e linhas coloridas os raios X característicos.



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

Devido a essa particularidade geométrica, assume-se que na técnica de TXRF o feixe incidente interage minimamente com o suporte, mas interage com o todo o filme fino formado pela deposição da amostra. Isso resulta em um espectro com efeitos Compton e Rayleigh muito menores que a técnica de ED XRF convencional, resultando em níveis de background uma ordem de grandeza menor.

No presente trabalho foi utilizado o equipamento S2 Picofox da Bruker. O equipamento é descrito detalhadamente na sessão 4.4.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação da metodologia de análise foram utilizados padrões de argilas e calcários certificados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e padrões certificados de água provenientes do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias (NIST, do inglês National Institute of Standards e Technology) e da empresa de padrões High-Purity (HP). As amostras de solos arqueológicos analisadas foram retiradas dos sítios arqueológicos de Lapa Grande localizado no município de Jaboticatubas-MG e Caldeirão localizado na município de Iranduba-AM.

4.1 Amostras Certificadas de Água

A fim de verificar a precisão e acurácia do equipamento de TXRF foram utilizadas as amostras certificadas de água: HP Primary Drinking Water Metals Sol A, NIST 1640 e NIST 1643e.

As amostras de águas seguiram o mesmo método de preparo. 1800 μL de amostra foram pipetadas em tubo criogênico descontaminado com capacidade de 2 mL, como padrão interno foi adicionado 200 μL de Ga na concentração de 10,01 mgL^{-1} , finalizando em uma solução contendo Ga na concentração de 1,001 mgL^{-1} . Por fim, foi depositada 10 μL dessa solução no centro do disco de acrílico próprio para análise (Figura 18) e secos em estufa à 55 °C por 1 hora.

Figura 18—Amostra de água pipetada no centro do disco de acrílico.



Fonte: o próprio autor.

Após esse procedimento as amostras estão prontas para a utilização do equipamento de TXRF. Para as amostras NIST foi adotado o procedimento de deposição de amostra descrito no Lab Report 425 (Bruker), ou seja, o padrão de

deposição de 10 μL de amostra no disco foi repetido 3 vezes, em todas as deposições foi respeitado o tempo de secagem em estufa de 1 hora.

A amostra 1643e, além da medida seguindo os procedimentos anteriores, foi diluída nas proporções de: 10%, 20%, 40%, 60% e 80%. A diluição foi feita por meio de adição de água ultra pura Milli-Q mantendo-se a mesma concentração do padrão interno de gálio ($1,001 \text{ mgL}^{-1}$).

As concentrações obtidas são apresentadas na sessão 5.2.2. As concentrações certificadas são apresentadas nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Concentrações certificadas da amostra de água NIST1640.

NIST 1640					
Elementos	Certificado		Elementos	Certificado	
	Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)		Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)
Na	29350	310	Ni	27,40	0,80
Mg	5819	56	Cu	85,2	1,2
Al	52,0	1,5	Zn	53,2	1,1
Si	4730	120	As	26,67	0,41
K	994	27	Se	21,96	0,51
Ca	7045	89	Sr	124,96	0,70
V	12,99	0,37	Ag	7,62	0,25
Cr	38,6	1,6	Cd	22,79	0,96
Mn	121,5	1,1	Sb	13,79	0,42
Fe	34,3	1,6	Ba	148,0	2,2
Co	20,28	0,31	Pb	27,89	0,14

Fonte:NIST (2008).

Tabela 2 - Concentrações certificadas da amostra de água NIST1643e.

NIST 1643e					
Elementos	Certificado		Elementos	Certificado	
	Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)		Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)
Na	20740	260	As	60,45	0,72
Mg	8037	98	Se	11,97	0,14
Al	14,20	8,60	Rb	14,14	0,18
K	2034	29	Sr	323,1	3,6
Ca	32300	1100	Ag	1,062	0,075
V	37,86	0,59	Cd	6,568	0,073
Cr	20,40	0,24	Sb	58,30	0,61
Mn	38,97	0,45	Te	1,09	0,11
Fe	98,1	1,4	Ba	544,2	5,80
Co	27,06	0,32	Tl	7,45	0,11
Ni	62,41	0,69	Pb	19,63	0,21
Cu	22,76	0,31	Bi	14,09	0,15
Zn	78.5	2.2			

Fonte: NIST (2009).

Tabela 3 - Concentrações certificadas da amostra de água HP PDWM.

HP PDWM		
Elementos	Certificado	
	Conc.(mg/l)	Desvio (mg/l)
Cr	100,00	0,50
As	100,00	0,50
Se	50,00	0,25
Ag	10,00	0,05
Cd	50,00	0,25
Ba	50,00	0,25
Pb	100,00	0,50

Fonte: HIGHT PURITY STANDARDS (2009).

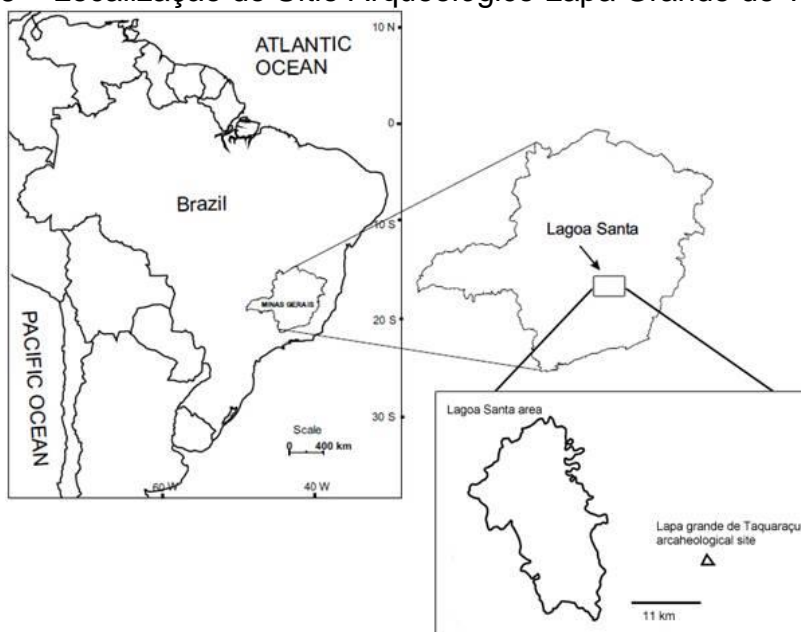
4.2 Amostras de Solos Arqueológicos

4.2.1 Amostras do Sítio Arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu

4.2.1.1 Área de Estudo

O sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu é um abrigo paleoíndio rochoso da época Holocena, localizado na margem do rio Taquaraçu, município de Jaboticatubas em Minas Gerais, cerca de 60 quilômetros da capital, Belo Horizonte. As dimensões aproximadas do abrigo são de 30 m de extensão por 9 m de largura máxima, abertura voltada para oeste e piso alçado 7 m em relação ao rio que o ladeia (TUDELA, 2013).

Figura 19 – Localização do Sítio Arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu.



Fonte: TUDELA (2013).

Este sítio arqueológico está situado em região cárstica e as investigações que o permeiam se dão pelo importante papel a respeito do abandono do carste nesta região por estar próximo a uma fonte de água perene que, provavelmente, permaneceu ativa durante o período de maior seca, sendo uma opção de refúgio/ocupação para povos do período Holoceno médio.

Figura 20 -Vista Gera do Sítio Lapa Grande de Taquaraçu.



Fonte: TUDELA (2013). Imagem de autoria de Astolfo G. M. Araujo.

4.2.1.2 Descrição das amostras

As 10 amostras de solos referentes ao sítio Taquaraçu localizado em Minas Gerais são apresentados na Figura 21.

Todas as amostras encontravam-se alocadas em pequenos sacos plásticos onde estavam nomeadas de acordo com a região (quadra G7), profundidade N e fácies F de onde foram coletadas. A coloração do solo vai tornando-se mais escuro amarronzado conforme o nível de profundidade em relação ao solo torna-se maior.

As amostras foram gentilmente fornecidas pelo arqueólogo Astolfo G. M. Araújo do MAE/USP.

Figura 21– Amostras de solos arqueológicos do sítio Taquaraçu.



Fonte: o próprio autor.

Figura 22– Amostras do sítio Taquaraçu sendo preparadas.



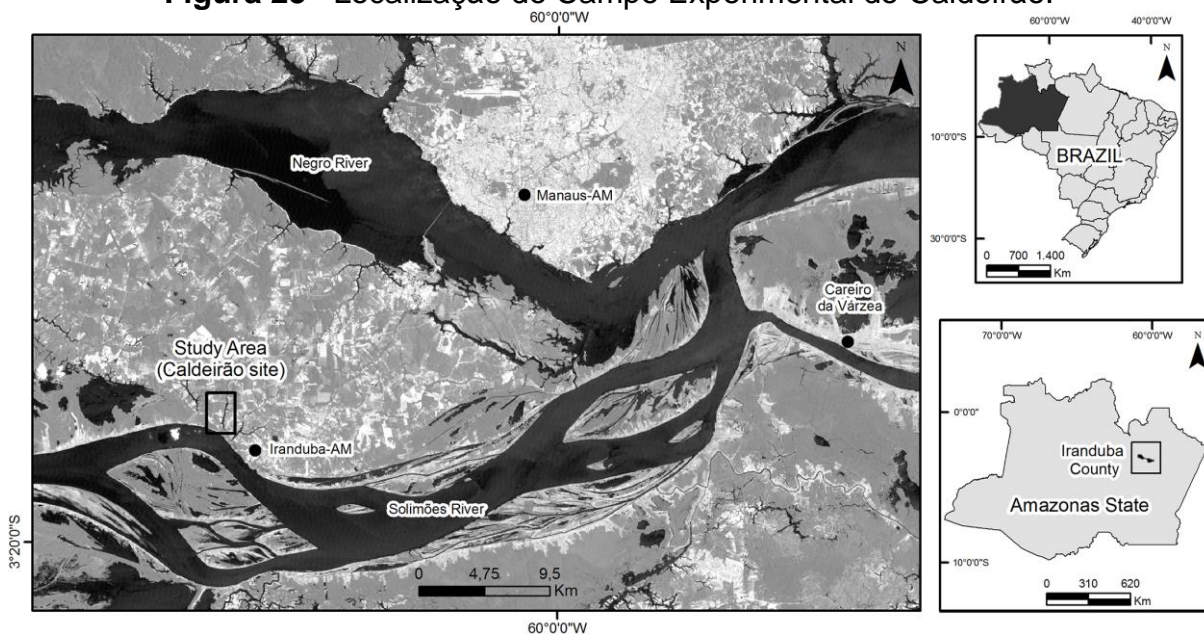
Fonte: o próprio autor

4.2.2 Amostras do Campo Experimental do Caldeirão

4.2.2.1 Área de Estudo

O campo experimental do Caldeirão, pertencente à Embrapa Amazônia Ocidental, está localizado no município de Iranduba no Estado do Amazonas, na margem esquerda do Rio Solimões, conforme Figura 23.

Figura 23– Localização do Campo Experimental do Caldeirão.



Fonte: MACEDO et al (2014).

Na área do Caldeirão são observadas rochas sedimentares do período Cretáceo/Terciário, representado pela formação Alter do Chão. Trata-se de sedimentos vermelhos e continentais, incluindo essencialmente arenitos argilosos, argilitos, quartzo-grauvacas, quarto-arenitos e brechas intraformacionais. O material resultante da alteração dessas rochas sedimentares deu origem aos Latossolos Amarelos nas suas diferentes classes texturais e Podzólicos Vermelho-Amarelos, atualmente argissolos Vermelho-Amarelos (MACEDO et al, 2017).

4.2.2.2 Descrição das amostras

As amostras de solos, que foram gentilmente fornecidas pelo Dr. Wenceslau G. Teixeira da EMBRAPA, vieram acondicionadas em sacos plásticos individuais contendo os nomes referentes à localização (Caldeirão quadra 17) e a profundidade que foi realizada a coleta da amostra.

4.3 Amostras Certificadas de Solos

Os materiais certificados obtidos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) são amostras de matriz composta por argila (IPT 32 e IPT 42) e calcário (IPT 122). Foram aplicadas diferentes metodologias a fim de alcançar o resultado mais próximo referente à concentração dos elementos que compõe as amostras. As concentrações informadas pelo IPT encontram-se como óxidos, o que difere das concentrações informadas pelo TXRF. Deste modo fez-se necessário a aplicação do cálculo estequiométrico para a comparação entre IPT e TXRF. Todas as amostras de IPT tem sua concentração assegurada se utilizada a quantidade mínima de 100 mg de amostra.

4.3.1 Argila Plástica IPT 32

Este material é uma argila plástica em pó, na fração passante em peneira de abertura de 38 μ m. Os óxidos, valores certificados e incertezas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4– Concentrações amostra IPT32.

IPT 32 Argila Plástica (Saracuruna)		
Elementos (Óxidos)	Valores Certificados (%)	Incertezas Expandidas (%)
SiO ₂	51,80	0,30
Al ₂ O ₃	28,50	0,20
Fe ₂ O ₃	3,46	0,07
TiO ₂	1,49	0,02
K ₂ O	0,80	0,04
MgO	0,39	0,05
CaO	0,17	0,02
Na ₂ O	0,16	0,02
P ₂ O ₅	0,13	0,02

Fonte: IPT (2011-a).

Figura 24 – Argila Plástica IPT 32.



Fonte: o próprio autor.

4.3.2 Argila São Simão IPT 42

Este material é uma argila, com granulometria inferior a 75 μm . Os óxidos, valores certificados e incertezas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações amostra IPT 42.

IPT 42 Argila (São Simão)		
Elementos (Óxidos)	Valores Certificados (%)	Incertezas Expandidas (%)
SiO ₂	51,90	0,10
Al ₂ O ₃	32,20	0,20
Fe ₂ O ₃	1,09	0,04
TiO ₂	0,96	0,04
K ₂ O	0,47	0,05
MgO	0,19	0,02
P ₂ O ₅	0,07	0,01
CaO	0,05	0,01
Na ₂ O	0,02	0,01

Fonte: IPT (2011-b).

Figura 25– Argila IPT 42.



Fonte: o próprio autor.

4.3.3 Calcário Dolomítico Votorantim IPT 122

Este material é um calcário dolomítico na forma de pó, com partículas de granulometria inferior a 75 μm . Os óxidos, valores certificados e incertezas são apresentados na tabela 6.

Tabela 6–Concentrações amostra IPT122. Fonte: IPT (2011-c).

IPT 122 Calcário Dolomítico (Votorantim)		
Elementos (Óxidos)	Valores Certificados (%)	Incertezas Expandidas (%)
CaO	32,00	0,50
MgO	17,50	0,20
SiO ₂	4,30	0,20
Al ₂ O ₃	1,24	0,06
Fe ₂ O ₃	0,65	0,02
K ₂ O	0,43	0,04
TiO ₂	0,06	0,01
P ₂ O ₅	0,048	0,007
MnO	0,042	0,003
Na ₂ O	0,019	0,005
SrO	0,018	0,004

Figura 26 – Calcário IPT 122.



Fonte: o próprio autor.

4.4 Ácidos

Os ácidos utilizados no trabalho foram: HCl 37% produzido por Anidrol com contaminantes máximo de Br igual a 0,005%, S máximo de 2 mgL⁻¹, Cl máximo de 1 mgL⁻¹, As máximo de 0,01 mgL⁻¹, Pb máximo de 1mgL⁻¹ e Fe máximo de 0,2 mgL⁻¹. HNO₃ 65% produzido por Sigma-Aldrich com contaminante máximo de Cl com 0,00005%, S máximo de 0,000001 %, As máximo de 0,00002% e Pb máximo de 0,00002%.

4.5 Sistema S2 PICOFOX – BRUKER

Com o objetivo de obter análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes nos materiais de referência e solos arqueológicos, foi utilizado o sistema de bancada S2 Picofox da Bruker (BRUKER, 2013). Esse sistema faz uso da técnica de TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence, Fluorescência de Raios X por Reflexão Total). As amostras de solo medidas foram submetidas a digestão ácida. As amostras foram depositadas em suportes próprios para análise (discos de acrílico) utilizando micro pipetas. As condições de aquisição de dados foram voltagem de 50 kV e corrente de 602 µA no tubo, com alvo e filtro de molibdênio; e tempo de medida de 1000 segundos; detector XFlash® de Si-Drift com área de 30mm²; foram realizadas três medidas por disco rotacionando-o manualmente em cerca de 120° no próprio suporte do sistema. Os resultados quantitativos são mostrados na sessão 5.2.

4.5.1 Software Spectra 7.0

O Software Spectra é responsável por coletar toda informação proveniente da eletrônica e, por fim, gerar um espectro de energia para análise. O mesmo acompanha o equipamento da Bruker e já tem em seu banco de dados calibrações e valores de sensibilidades estabelecidos através de medidas realizadas pela equipe de engenheiros da própria empresa. As sensibilidades têm seus valores apresentados na Tabela 21.

A partir das informações provenientes da eletrônica, o software gera a planilha apresentada na tabela 7 contendo o número de contagens líquidas (net) de acordo com o valor da energia do fóton detectado, elemento responsável pelos raios X detectados (element), assim como se a energia é oriunda de transição $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, e etc. (line), valor de background (contagem de fundo, backgr), desvio padrão (sigma), ajuste realizado pelo software no espectro medido (Chi), concentração obtida pelo software (Conc./(mg/L)) com seu respectivo desvio padrão (SigmaC/mg/L) e o limite de detecção e concentração (LLD/(mg/L)).

O próprio software tem em seu banco de dados as sensibilidades dos elementos, assim através da equação (21) é obtida concentração do elemento:

$$C_e = \frac{C_{PI} \cdot N_e \cdot S_{PI}}{N_{PI} \cdot S_e} \quad (21)$$

onde C_e é a concentração do elemento de interesse; C_{PI} a concentração do padrão interno; N_e é a contagem líquida (Net) do elemento de interesse; S_{PI} é a sensibilidade elementar do padrão interno; N_{PI} é a contagem líquida do padrão interno e S_e é a sensibilidade referente ao elemento de interesse.

Tabela 7 – Informações geradas pelo software Spectra 7.0.

Element	Line	Energy/keV	Net	Backgr.	Sigma	Chi	Conc./(mg/L)	SigmaC/(mg/L)	LLD/(mg/L)
Cl	K12	2,622	699	961	51	3,42	0,114	0,008	0,015
Ar	K12	2,958	14739	861	128	0,78	1,621	0,015	0,01
K	K12	3,314	18185	792	141	1,24	1,175	0,009	0,005
Ca	K12	3,692	523720	639	725	2,27	23,141	0,038	0,003
Ti	K12	4,512	367	254	30	1,19	0,01	0,001	0,001
V	K12	4,953	1231	243	41	2,85	0,027	0,001	0,001
Ga	K12	9,251	202268	675	451	11,7	1,001	0,003	0

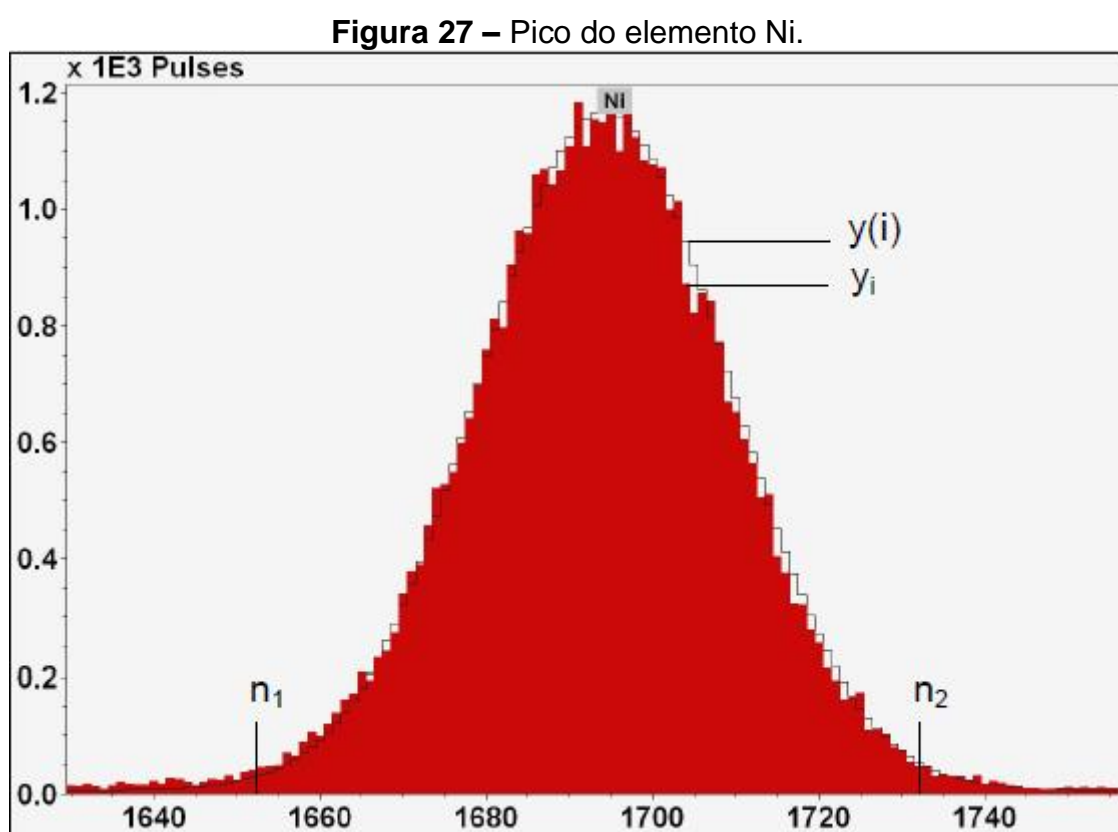
Sigma δ é o erro estatístico do pico obtido por meio da equação:

$$\delta = \sqrt{N_i + 2N_{BG}} \quad (22)$$

Chi χ é parâmetro estatístico que indica a qualidade do ajuste “fit”, esse parâmetro reflete a qualidade da desconvolução dos elementos e é obtido por meio da equação:

$$\chi^2 = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{1}{\delta_i^2} (y_i - y(i))^2 \quad (23)$$

Sendo n_1 e n_2 o intervalo do pico de energia do elemento analisado, y_i a contagem medida e $y(i)$ a contagem obtida pelo ajuste. A Figura 27 indica as variáveis n_1 , n_2 , $y(i)$ e y_i apresentadas na equação (23).



Fonte: BRUKER. S2 Picofox – Technical Details.

O limite de detecção apresentado na tabela é obtido por meio da equação:

$$LLD(mg/L) = 3 \cdot \frac{C_e}{I_e} \cdot \sqrt{I_{bg}} \quad (24)$$

onde C é a concentração do elemento (mg/l), I_e é a intensidade líquida do elemento (N_e/t , contagem líquida sobre o tempo de medida) e I_{bg} é a intensidade de fundo (N_{bg}/t). Qualquer valor abaixo desse nível não é quantificável.

Figura 28 - Equipamento utilizado S2 Picofox da Bruker e notebook para análise do espectro.



Fonte: o próprio autor

4.6 Metodologia de Análise

O principal objetivo quando se está elaborando uma metodologia para análise de amostras com uma matriz característica como os solos são obter resultados coerentes com as concentrações reais presentes nessas amostras. A comparação de resultados entre o sistema TXRF e concentrações informadas pelo IPT cumprem o papel de validação, mas desde que a metodologia empregada seja a mesma para todos os padrões. Desta maneira, o procedimento de análise pode ser expandido para as demais amostras, como solos arqueológicos, mas há uma série de cuidados que deve-se manter, como por exemplo, se o sistema está estável, as amostras homogêneas e com concentrações de elementos semelhantes ao do padrão utilizado para validação, padrões internos com as concentrações corretas e se o sistema tem a reprodutibilidade/repetibilidade nas medidas. Não foi realizada a completa validação da metodologia empregada nesse trabalho, uma vez que para esse procedimento haveria a necessidade de comparações com resultados obtidos de outros laboratórios utilizando o mesmo equipamento, conjunto de amostras e processo de digestão, entre outras etapas.

4.6.1 Homogeneidade das Amostras

Para assegurar a homogeneidade das amostras, material de referência e solos arqueológicos, todas foram submetidas a maceração em almofariz com o auxílio de pistilo. O tempo de maceração foi variável de acordo com a granulometria e homogeneidade inicial de cada amostra, sendo 5 minutos para os materiais de referência e 15 minutos para as amostras de solos. A cada fim de procedimento era verificado se o solo estava homogêneo, sem nenhum fragmento de rocha ou qualquer outro corpo que se destoasse do montante. Após a maceração, as amostras foram peneiradas utilizando peneira de abertura de $38\mu\text{m}$. Almofariz e pistilo de porcelana foram previamente descontaminados com banho ácido de HNO_3 a 10% por 24 horas, enxaguados com água ultra pura e secados em estufa a 100°C por 2 horas.

4.6.2 Diluição das Amostras

A utilização da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total exige uma série de cuidados quando se diz respeito à análise de amostras sólidas. A granulometria e a deposição nos porta amostras (discos de acrílico) têm reflexo direto na qualidade da medida. Preliminarmente as amostras de solo e materiais de referência foram diluídas em água ultra pura obtendo-se 1 mL, sem aplicação de padrão interno, deste modo foi verificado o espectro de energia originado (análise qualitativa) e assim verificado se a utilização do padrão de Ga era viável e em qual concentração. As diluições para as análises quantitativas foram feitas seguindo a mesma proporção de 1 mL de amostra diluída final.

4.6.3 Medidas Qualitativas das Amostras

As medidas de amostras sem a adição de padrão interno são importantes, pois a partir da análise do espectro de energia é possível verificar quais os elementos presentes nas mesmas e, obter uma intercomparação entre as áreas dos picos, estimando dessa forma intervalos de concentrações elementares; outra

característica fundamental é proporcionar a escolha do elemento que será adicionado como padrão interno, já que para obter uma quantificação adequada é necessário utilizar a concentração do padrão interno para o cálculo da sensibilidade relativa, o qual está intimamente relacionado com a concentração elementar. Os espectros de energia são apresentados nas Figuras 29 e 30.

4.6.4 Medidas do Padrão Interno Mono e Multielementar

Foram realizadas medidas testes para verificar se o procedimento de diluição de padrão interno estava correto e, uma vez que o procedimento de diluição de padrão interno foi estabelecido, foram medidas amostras de padrão interno líquido multielementar a fim de verificar as concentrações recuperadas pelo software Picofox da Bruker. Os elementos utilizados foram K, Mn, Co, Ni, Ga, Se e Pb, todos na concentração de 1 mgL^{-1} . Os resultados são apresentados na Tabelas 8 e 9.

4.6.5 Medidas Quantitativas das Amostras

Estabelecido o manuseio dos padrões internos foi diluído 100 mg de material de referência IPT, previamente peneirado em grade de abertura de $38 \mu\text{m}$ em 10 mL de água ultra pura ou coquetel de ácido e adicionado padrão interno de Ga na concentração de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$. Os resultados são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Figura 29 – Amostra sendo pesada.



Fonte: o próprio autor.

4.6.6 Abertura Química das Amostras IPT e Solos Arqueológicos

A fim de se obter uma melhor homogeneidade nas amostras de IPT, todas as amostras foram submetidas à um coquetel de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl). No primeiro momento foi utilizado a proporção régia 3:1 de HCl e HNO_3 e posteriormente utilizada a proporção 1:1 para 100 mg de amostra; foi reservado 1 hora e 30 minutos para a digestão em repouso e após esse período adicionado 8 mL de água ultra pura finalizando num total de 10 mL. A utilização dos ácidos foi baseada no protocolo 3050b(EPA 1996), que trata de digestão ácida para solos e sedimentos e adaptada para o presente trabalho.

4.6.7 Análise Quantitativa Pós-digestão

A partir da digestão ácida e aplicação de padrão interno foi depositado 10 μL da solução em disco de acrílico; o tempo de medida foi de 1000 segundos e a quantificação dos elementos que compõem a amostra foi obtida por meio do software Spectra 7.0, o qual obtém as concentrações por meio da sensibilidade relativa do padrão interno de Ga. As concentrações são apresentadas em mgL^{-1} , ou seja, PPM.

4.6.8 Teste de Repetibilidade

Todas as medidas foram feitas em triplicatas rotacionando o disco em aproximadamente 120° , dessa forma verifica-se se a deposição da alíquota de 10 μL de amostra no disco encontra-se homogênea.

4.6.9 Análise de Sobrenadante

Como alternativa para corrigir os valores de concentração de cada elemento presente nas amostras foram retiradas alíquotas de sobrenadante. As amostras utilizadas foram IPT 122, 17 40-60 e 17 60-80. Todas passaram por abertura química e diluição com padrão interno. A amostra 122 foi mantida em repouso durante

24 h, alíquotas de 10 μL contendo somente o sobrenadante foram coletadas e depositadas nos discos para análise. Para as amostras de solo arqueológico 17 40-60 e 60-80 após abertura química as amostras foram filtradas em filtro de celulose de 0,45 micrometro de abertura e pipetados o sobrenadante em discos para análise. As concentrações são apresentadas na Tabela 28, 29 e 30.

4.6.10 Padrão Binário IPT

Com o objetivo de simular a variação na matriz do solo, foi preparado um padrão binário contendo 200 mg de IPT 32 e IPT 122, ambos foram macerados no mesmo almofariz e peneirados. Para manter a proporcionalidade o volume do coquetel de ácidos foi dobrado. Os resultados são apresentados nas Tabelas 22, 23, 24 e 25.

4.6.11 Porta Amostras

Todas as amostras foram depositadas em discos de acrílicos fabricados e adquiridos no comercio local. Todos os discos passaram pelo processo de descontaminação envolvendo limpeza das duas faces com detergente líquido neutro, enxágüe com água ultra pura, banho de 24 horas em solução de ácido nítrico a 10%, enxágüe com água ultra pura, secados em estufa a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e, por fim, armazenados em placas de petri.

4.6.12 Teste T para amostras pareadas

Com o objetivo de verificar se os valores das concentrações, obtido e informado por outras técnicas, eram estatisticamente iguais no intervalo de 95% de confiança foi aplicado teste T nas amostras de solos arqueológicos.

Onde:

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{1j} + x_{2j} + \dots + x_{nj}}{n} \quad e \quad s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n-1}} \quad (25)$$

Sendo j_1 para primeira medida e j_2 para segunda medida.

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n} \text{ e } s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (26)$$

Uma vez que as medidas tenham distribuição normal, a diferença delas também terá uma distribuição normal, portanto as distribuições t são apropriadas para testar a hipótese nula de que a média das diferenças é igual a zero. Os graus de liberdade são o número de unidades amostrais menos 1 e a estatística utilizada para testar a hipótese de que não existe diferença entre as medidas 1 e 2 é:

$$\lambda = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}} \quad (27)$$

Se $\lambda > t_{n-1, 1-\alpha/2}$ ou $\lambda < -t_{n-1, 1-\alpha/2}$ rejeita-se a hipótese nula, ou seja, existe diferença significativa entre as condições antes e depois.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados Qualitativos

As medidas qualitativas são obtidas sem a adição de um padrão interno, assim, analisando o espectro obtido pode-se verificar quais elementos compõem a amostra. Na Figura 30 verifica-se a presença de K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr o que está de acordo com a informação do fabricante, sendo o Ca o elemento majoritário. A Figura 31 apresenta uma ampliação da região onde encontram-se os elementos Ga e Se que nessa amostra foram adicionados a fim de obter a quantificação dos elementos presentes.

Figura 30 - Espectro de energia para a amostra IPT 122.

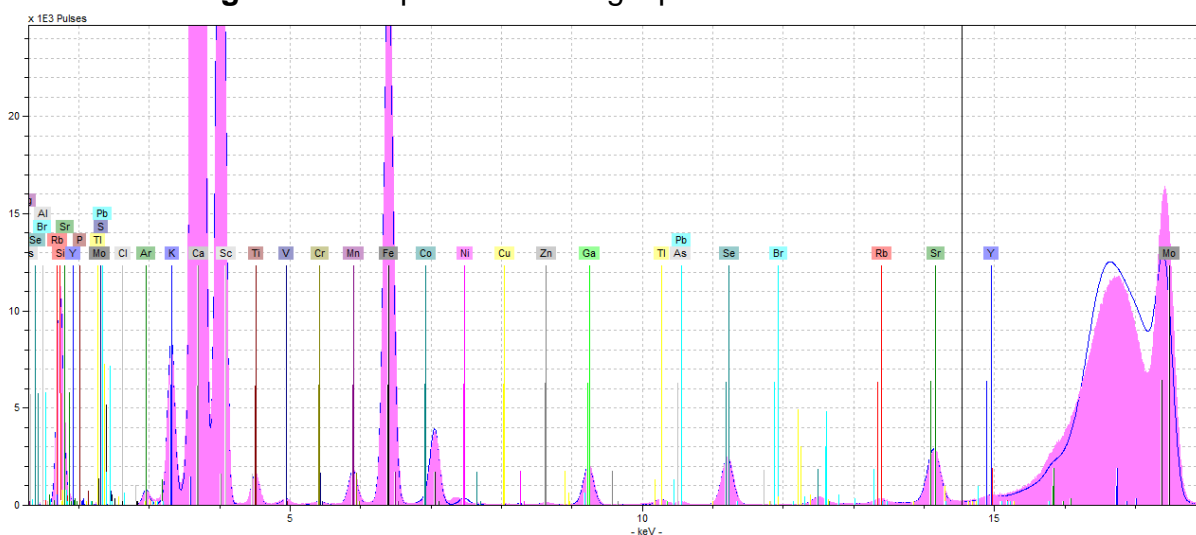
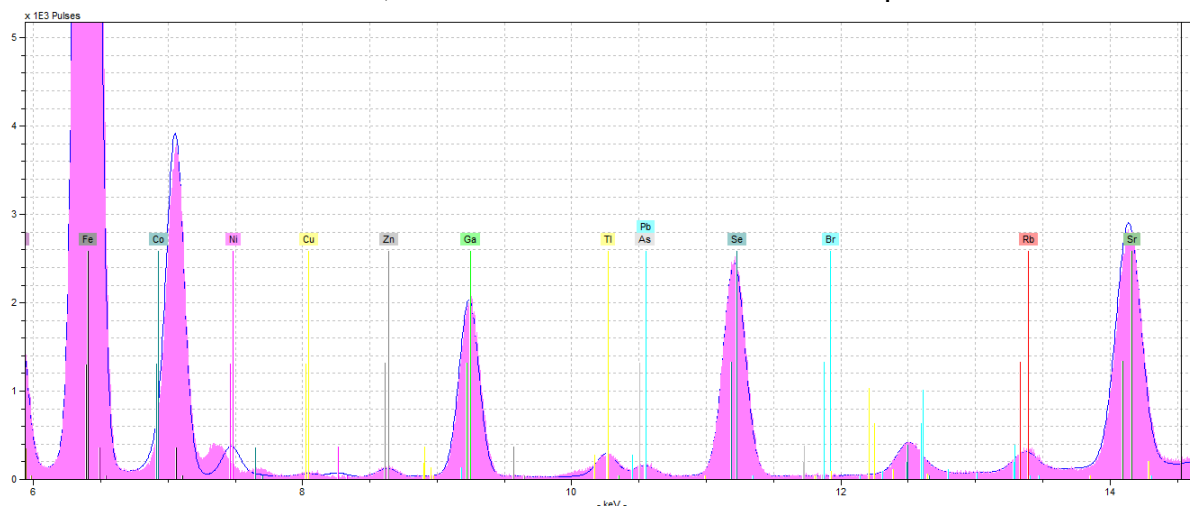


Figura 31 - Ampliação de uma região do espectro da medida teste da amostra IPT 122. Nessa amostra, Ga e Se foram adicionados como padrão interno.



5.2 Resultados Quantitativos

Com a adição de um padrão interno o próprio software Spectra 7.0 calcula as concentrações dos elementos encontrados nas amostras.

5.2.1 Padrões Multielementar

O modo de certificar a adição de padrão interno é utilizando padrões multielementares, as tabelas 8 e 9 apresentam os resultados obtidos com a utilização de elementos com concentração conhecida, a medida foi de 1000s e foram medidos em triplicatas.

Tabela 8 – Resultados para padrão multielementar sendo Ga o padrão interno.

Elementos	Conc. (mg/L)	Desvio(mg/L)	Recuperação (%)	LLD/(mg/l)
Co	1,021	0,022	102	<0,001
Ga (PI)	1,00	-	-	<0,001
Se	1,183	0,017	118	0,002

Como apresentado na tabela 8, o elemento Ga foi inserido como padrão interno na concentração de 1,00 mg/L, e, através da equação (22) obteve-se as concentrações para o Co e Se, ambos adicionados na concentração de 1,00 mg/L.

Tabela 9 -Resultados para padrão multielementar sendo Mn o padrão interno.

Elementos	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação (%)	LLD/(mg/L)
K	1,081	0,025	108	0,023
Mn (PI)	1,00	-	-	0,003
Ga	0,9622	0,0090	96	0,001
Se	0,9981	0,0080	99	0,001
Pb	1,143	0,010	114	0.002

Da mesma forma, a tabela 9, apresenta as concentrações obtidas através do processamento do software, porém, diferente do caso anterior, nessa segunda ocasião foi inserido o elemento Mn como padrão interno e, através do mesmo procedimento, foram obtidas as demais concentrações.

O elemento Ga foi escolhido para ser o padrão interno, pois não há esse elemento nas amostras analisadas e se encontra em uma região do espectro de energia pouco alterada devido aos efeitos de interferência espectral.

5.2.2 Abertura Química nos Solos

A amostra 17 0-20 foi submetida à abertura química utilizando duas proporções de ácidos HNO_3 e HCl para observar se haveria mudança de concentrações utilizando as proporções régia e 1:1 dos ácidos. Em triplicatas, 10 μL de cada diluição foram coletadas sob agitação e pipetadas em discos de acrílico para análise. Na tabela 10, a Abertura I refere-se a proporção régia de 1:3 de HNO_3 e HCl respectivamente enquanto II, Tabela 11, refere-se a proporção 1:1. As colunas Rec MS e Rec OES são as razões, em porcentagem, entre a concentração obtida e a concentração informada pelas técnicas de ICP MS e ICP OES.

Tabela 10 – Comparação entre as concentrações segundo Abertura I para a amostra 17 0-20 Caldeirão.

Elementos	ICP MS (mg/kg)	ICP OES (mg/kg)	Abertura I			
			Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Rec MS	Rec OES
Mg	300	500	n.d.	n.d.	-	-
Al	19700	51000	82897	2638	421%	163%
Si	n.i.	n.i.	164899	9553	-	-
P	1800	1400	4290	60	238%	306%
S	n.i.	n.i.	80	17	-	-
Cl	n.i.	n.i.	17574	589	-	-
K	200	600	1668	52	834%	278%
Ca	3000	3200	6769	105	226%	212%
Ti	100	7700	16341	529	16341%	212%
V	60	74	121,4	3,5	202%	164%
Cr	44	42	187,2	4,6	425%	446%
Mn	400	400	913	18	228%	228%
Fe	32600	34000	66474	1376	204%	196%
Ni	5	4	9,44	0,29	189%	236%
Cu	19	16	49,2	1,3	259%	308%
Zn	56	72	173,4	4,1	310%	241%
Se	<10	<20	0,988	0,068	-	-
Br	n.i.	n.i.	9,54	0,21	-	-
Rb	n.i.	n.i.	36,1	1,4	-	-
Sr	20	41	106,1	2,8	531%	259%
Y	1	14	89,6	3,3	8960%	640%
Ba	73	341	24,9	6,3	34%	7%
Pb	4	8	72,5	3,0	1813%	906%
Bi	<10	<20	28,5	2,1	-	-
Th	<10	<20	60,3	3,0	-	-
U	<10	<20	2,93	0,39	-	-

Tabela 11 – Comparação entre as concentrações segundo Abertura II para a amostra 17 0-20 Caldeirão..

Elementos	ICP MS (mg/kg)	ICP OES (mg/kg)	Abertura II			
			Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Rec MS	Rec OES
Mg	300	500	1210	218	403%	242%
Al	19700	51000	77632	1448	394%	152%
Si	n.i.	n.i.	185797	7476	-	-
P	1800	1400	3843	54	214%	275%
S	n.i.	n.i.	48,1	8,6	-	-
Cl	n.i.	n.i.	9993	357	-	-
K	200	600	1566	46	783%	261%
Ca	3000	3200	6123	105	204%	191%
Ti	100	7700	15294	137	15294%	199%
V	60	74	112,8	2,6	188%	152%
Cr	44	42	171,5	3,2	390%	408%
Mn	400	400	831	14	208%	208%
Fe	32600	34000	64543	834	198%	190%
Ni	5	4	7,01	0,32	140%	175%
Cu	19	16	45,11	0,77	237%	282%
Zn	56	72	153,7	2,1	274%	213%
Se	<10	<20	0,75	0,10	-	-
Br	n.i.	n.i.	6,05	0,14	-	-
Rb	n.i.	n.i.	31,83	0,46	-	-
Sr	20	41	96,8	1,1	484%	236%
Y	1	14	97,6	4,3	9760%	697%
Ba	73	341	17,4	4,5	24%	5%
Pb	4	8	64,4	1,0	1610%	805%
Bi	<10	<20	10,73	0,47	-	-
Th	<10	<20	54,2	1,5	-	-
U	<10	<20	4,24	0,27	-	-

Para os elementos que fornecem informações arqueológicas relevantes como Al, P, K, Ca, Fe, Cu e Zn foram aplicados o teste T entre os resultados de concentração das Aberturas I e II para verificar se os valores são estatisticamente equivalentes. Os elementos P, Ca, Cu e Zn apresentaram valores fora do nível de 95% de confiança enquanto Al, K e Fe apresentaram valores dentro de 95%. Para todos os elementos citados a Abertura II apresentou valores melhores que a Abertura I. As figuras apresentam gráficos contendo os elementos químicos e suas concentrações obtidas através da abertura química I e II e concentrações informadas pelas técnicas de ICP MS e OES. As Figuras 32, 33 e 34 apresentam gráficos comparativos entre as concentrações obtidas e informadas pelas técnicas de ICP.

Figura 32 – Gráfico de comparação entre Digestão I e II do Mg ao V.

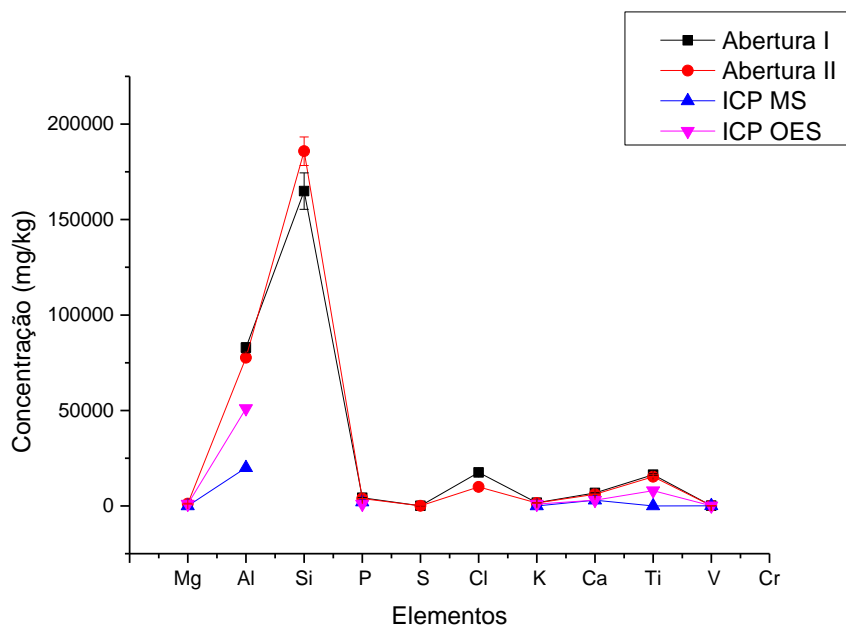


Figura 33 – Gráfico de comparação entre Digestão I e II para Cr, Mn e Fe.

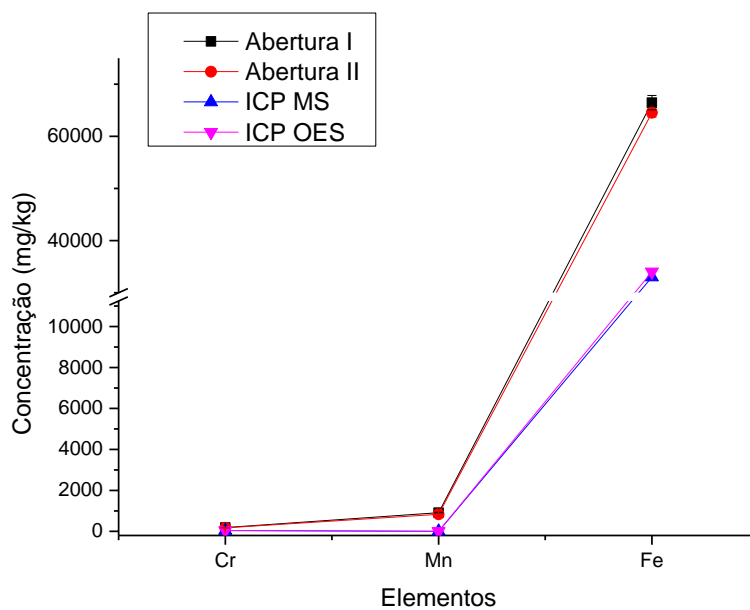
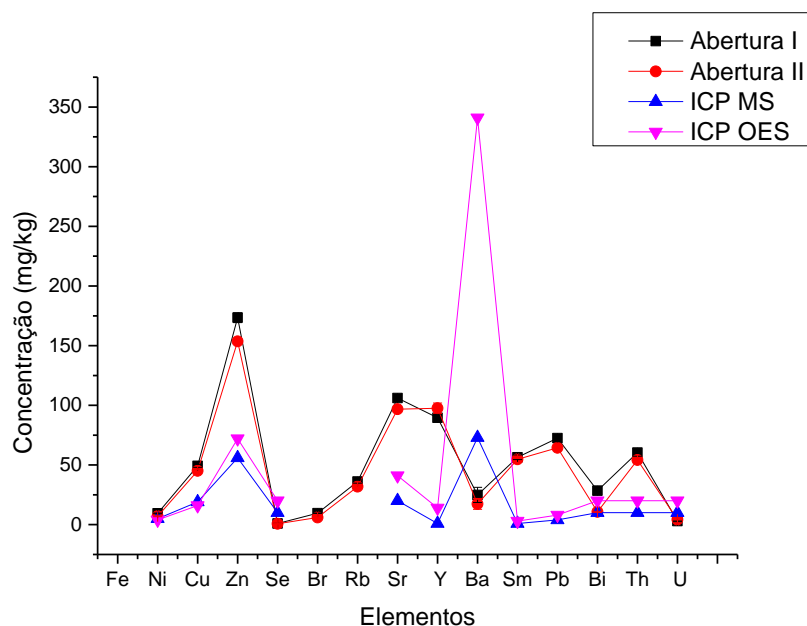


Figura 34 - Gráfico de comparação entre Digestão I e II do Ni ao U.



O objetivo dessa etapa foi avaliar qual proporção do coquetel ácido resultaria em valores mais próximos, sem correções, das concentrações obtidas pelos ICP. Tendo em vista os resultados a Abertura II foi escolhida para a metodologia e aplicações de correções.

5.2.3 Materiais Certificados IPT

Os materiais certificados asseguram a qualidade da medida e da metodologia aplicada. Primeiramente foi diluído as amostras de solo em água ultra pura, resultando em 10 mL, e adicionar padrão interno com concentração de 1,001 mg/L, 10 μ L da solução foi coletada sob agitação e pipetada no centro do disco de acrílico. O tempo de medida foi de 1000s e feita em triplicatas. Os resultados para os três padrões IPT são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12 – Concentrações certificadas e obtidas dos elementos presentes no padrão IPT 32.

IPT 32					
Elementos	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
Al	150836	1059	54765	79	36%
Si	242131	1402	81056	75	34%
K	6641	332	2468,0	3,2	37%
Ca	1215	143	700,1	1,3	57%
Ti	8930	120	5708,9	3,7	64%
Fe	24200	490	17689,7	5,8	73%

Tabela 13 – Concentrações certificadas e obtidas dos elementos presentes no padrão IPT 42.

IPT 42					
Elementos	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
Al	170419	1059	39221	57	23%
Si	242599	467	47749	48	20%
P	346	49	107,8	2,8	31%
K	3902	415	1713,3	2,2	44%
Ca	357	71	135,89	0,56	38%
Ti	5754	240	3290,4	2,3	57%
Fe	7624	280	5343,1	2,3	70%

Tabela 14 – Concentrações certificadas e obtidas dos elementos presentes no padrão IPT 122.

IPT 122					
Elementos	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
P	237,269	0,017	1671	37	704%
K	2577,17	1,03	21620	47	606%
Ca	228701	1144	617584	213	270%
Ti	359,606	0,036	1947	10	541%
Mn	325,2722	0,0098	1118,3	5,2	344%
Fe	4546,27	0,91	14587	16	321%
Sr	152,2070	0,0061	614,4	2,0	404%

Como pode-se observar, as concentrações e recuperações variaram muito para todos os elementos. Para as amostras de IPT 32 e 42, ambas as argilas tiveram concentrações obtidas abaixo da certificada. Para a amostra de calcário IPT 122 as concentrações ficaram superestimadas para todos os elementos.

Após estes resultados as amostras foram submetidas à digestão ácida de solução com 1 mL de HNO₃ e 1 mL de HCl, após 1,5 hora de digestão em repouso a amostra foi diluída em 8 ml de água ultra pura e, por fim, adicionado padrão interno de Ga na concentração de 1,001 mg/L e pipetado 10 µL da solução em discos de acrílico. O tempo de medida foi de 1000 s e as amostras foram feitas em triplicatas. As tabelas apresentam as concentrações certificadas, medidas e a razão de recuperação de cada elemento.

Tabela 15– Concentrações certificadas e medidas da amostra de IPT 32 pós digestão ácida.

IPT 32					
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
Al	150836	1059	97501	575	65%
Si	242131	1402	154986	848	64%
P	643	99	232	14	36%
K	6641	332	5264	30	79%
Ca	1215	143	1125,4	7,2	93%
Ti	8930	120	9456	50	106%
Fe	24200	490	24114	125	100%

Tabela 16 - Concentrações certificadas e medidas da amostra de IPT 42 pós digestão ácida.

IPT 42					
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
Al	170419	1059	148071	915	87%
Si	242599	467	195112	1121	80%
P	346	49	421	23	122%
K	3902	415	3356	22	86%
Ca	357	71	460,9	4,2	129%
Ti	5754	240	5301	30	92%
Fe	7624	280	7495	41	98%

Tabela 17 - Concentrações certificadas e medidas da amostra de IPT 122 pós digestão ácida.

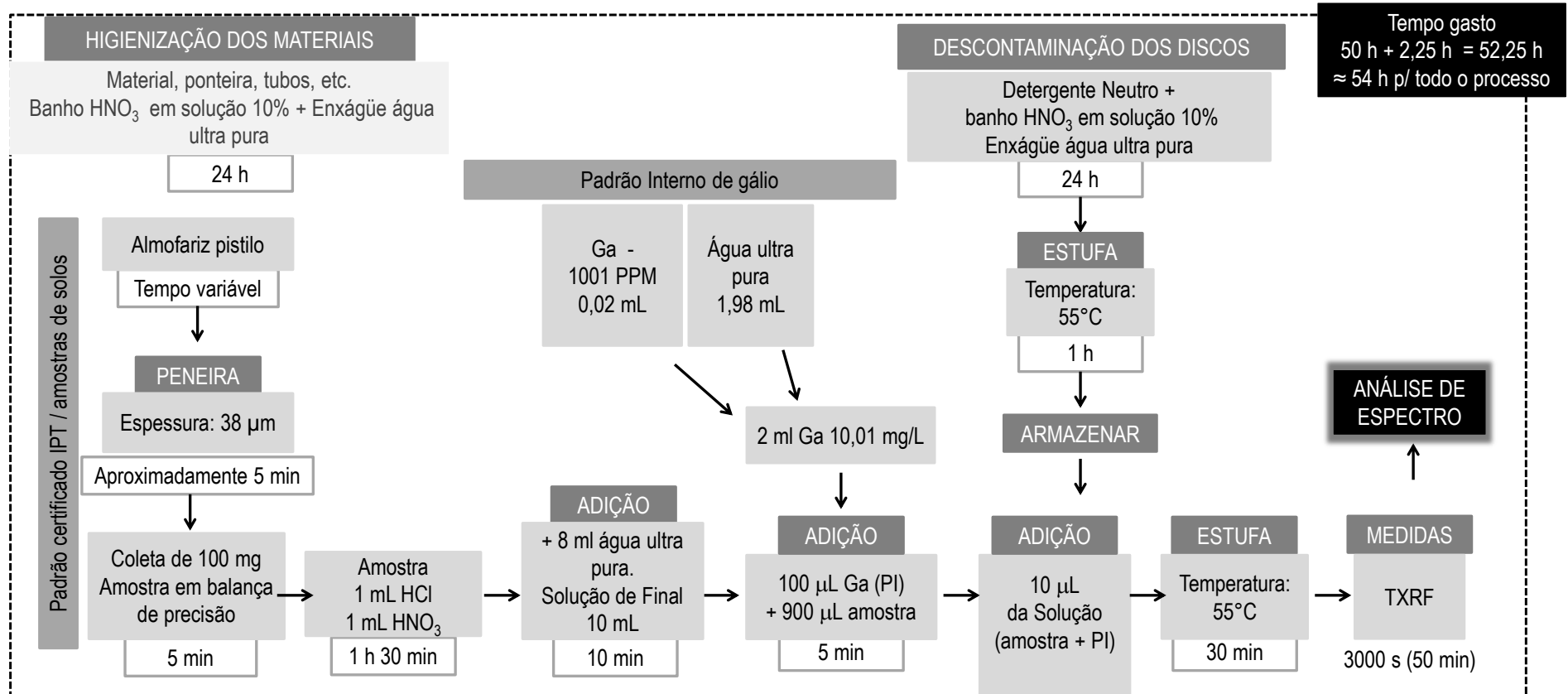
IPT 122					
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação
K	2577,17	1,03	3169	16	123%
Ca	228701	1144	279317	1397	122%
Ti	359,606	0,036	319,0	1,6	89%
Mn	325,2722	0,0098	509,59	2,55	157%
Fe	4546,27	0,91	5710	29	126%
Sr	152,2070	0,0061	322,51	1,61	212%

As recuperações das concentrações melhoraram para todos os elementos quantificados pelo Spectra 7.0. O elemento Al teve sua recuperação alterada de 23% para 87% no IPT 42. O Si teve sua recuperação alterada de 20% para 80% na amostra IPT 42. Para o elemento K a recuperação passou de 606% (superestimação da concentração certificada) para 123% na amostra de IPT 122. O elemento Ca teve sua recuperação alterada de 57% para 93% na amostra de IPT 32. Para o Ti a recuperação de 57% passou a 92% na amostra de IPT 42. Para o Fe a recuperação passou de 73% para 100% na amostra IPT32.

A variação da recuperação ficou menor quando a amostra é submetida à digestão ácida. Isso demonstra que a matriz do solo (argila, calcário) tem interferência direta na emissão de raios X característicos e não é coerente considerar que o fator de absorção A da equação (17) seja igual a 1.

Tendo verificado melhoras significativas nas medidas para os padrões IPT, foi elaborado um organograma contendo todos os procedimentos para o preparo do padrão interno de Ga na concentração desejada e, protocolo a ser seguido para o preparo das amostras de solos. A figura 35 apresenta esse organograma.

Figura 35 - Organograma contendo o procedimento de diluição de padrão interno e amostras de solos.



A fim de verificar a sensibilidade elementar sem a influência do fator de matriz A foi realizado novas medidas de padrões certificados. As amostras escolhidas foram de águas certificadas, tendo o fator A igual a 1, os resultados refletem apenas a variação de concentração de acordo com as sensibilidades elementares previamente calibradas no S2 Picofox.

Os resultados das medidas dos padrões Nist e HP são apresentadas nas tabelas 18, 19 e 20. As amostras Nist 1640 e 1643e foram preparadas seguindo o procedimento informado no Lab Report 425 da Bruker. As medidas foram feitas em triplicatas e tempo de aquisição de 1000s. As concentrações são apresentadas em $\mu\text{g/l}$ devido à concentração traço de vários elementos.

Tabela 18- Concentrações ($\mu\text{g/l}$) certificadas e medidas para o padrão Nist 1640.

Elementos	Certificado		Medido		LLD($\mu\text{g/l}$)	Recuperação
	Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)	Conc.($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)		
Na	29350	310	233705	11121	6875	796%
Mg	5819	56	11009	713	2218	189%
Al	52	1,50	386	48	232	741%
Si	4730	120	4837	99	111	102%
K	994	27	1082	6	6	109%
Ca	7045	89	6582	94	3	93%
V	13	0,37	12	0,41	0,11	91%
Cr	39	1,60	33	0,69	0,00	86%
Mn	122	1,10	112	1,30	0,00	92%
Fe	34	1,60	48	1,80	0,00	139%
Co	20	0,31	13	0,49	0,00	63%
Ni	27	0,80	23	0,47	0,00	85%
Cu	85	1,20	98	5,20	0,00	115%
Zn	53	1,10	138	3,10	0,00	259%
As	27	0,41	24	0,52	0,00	89%
Se	22	0,51	18	0,20	0,00	84%
Sr	124	0,70	155	3,70	1,33	125%
Ag	7,60	0,25	182	25	22	2383%
Cd	23	0,96	-	-	13	0%
Sb	14	0,42	11	1,90	6,70	82%
Ba	148	2,20	192	7,10	0,89	130%
Pb	28	0,14	37	2,70	0,00	134%

Tabela 19- Concentrações ($\mu\text{g/l}$) certificadas e medidas para o padrão Nist 1643e.

Elementos	Certificado		Medido		LLD ($\mu\text{g/l}$)	Recuperação
	Conc. ($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)	Conc. ($\mu\text{g/l}$)	Desvio ($\mu\text{g/l}$)		
Na	20740	260	537577	78551	10268	2592%
Mg	8037	98	9180	795	3319	114%
Al	14,2	8,60	527	69	345	3718%
K	2034	29	1469	54	7,40	72%
Ca	32300	1100	25651	158	4,70	79%
V	37,86	0,59	39	1,20	0,83	102%
Cr	20	0,24	18	0,66	0,67	87%
Mn	38,97	0,45	36	0,84	0	93%
Fe	98,1	1,40	149	8,20	0	152%
Co	27,06	0,32	16	1,80	0	58%
Ni	62,41	0,69	51	2,40	0	82%
Cu	22,76	0,31	15	1,40	0	67%
Zn	78,5	2,20	138	4,50	0	175%
As	60	0,72	52,8	4,80	0,58	87%
Se	12	0,14	5,70	0,45	0,67	48%
Rb	14	0,18	6,90	0,55	1,30	49%
Sr	323	3,6	355	8,20	2,0	110%
Ag	1,10	0,075	356	55	29	33565%
Cd	6,6	0,073	-	-	17	0%
Sb	58	0,61	146	11	9,30	251%
Te	1,10	0,11	93	18	13	8516%
Ba	544	5,80	617	9,0	3,40	113%
Tl	7,40	0,11	-	-	0,58	0%
Pb	20	0,21	19	1,0	0,75	95%
Bi	14	0,15	6,0	0,46	0,83	43%

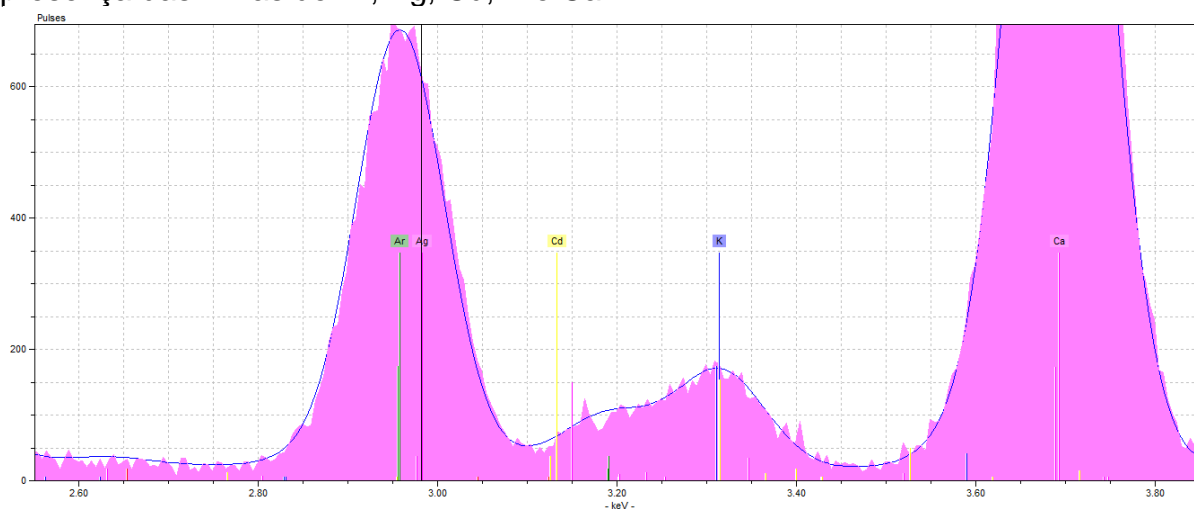
Tabela 20- Concentrações ($\mu\text{g/ml}$) certificadas e medidas para o padrão HP PDWM.

Elementos	Certificado		Medido		LLD ($\mu\text{g/ml}$)	Recuperação
	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Desvio ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Desvio ($\mu\text{g/ml}$)		
Cr	100	0,50	93	0,40	0,015	93%
As	100	0,50	91	0,39	0,048	91%
Se	50	0,25	43	0,42	0,048	86%
Ag	10	0,05	57	2,9	1,0	565%
Cd	50	0,25	52	3,5	0,59	104%
Ba	50	0,25	66	1,5	0,022	132%
Pb	100	0,50	141	1,5	0,052	141%

De maneira geral, como esperado, sem a participação do fator de matriz A (valor tido como 1) e, tendo apenas a sensibilidade relativa para alterar a concentração do elemento de interesse, as concentrações da maioria dos elementos ficaram próximas das concentrações certificadas. Alumínio não apresentou resultados coerentes com o valor certificado sendo superestimado nos dois padrões medidos, a causa é devido sua concentração estar abaixo do limite de detecção. A faixa de recuperação para os principais elementos foram: K de 72% a 109%, Ca de 79% a 93%, Cr de 86% a 93%, Mn de 93%, Fe de 139% a 152%, Cu de 67% a 115%,

Zn de 175% a 259% e Pb de 95% a 141%. Para Na devido a sua baixa energia de 1,04 KeV já é esperado dificuldades para sua quantificação. O Mg foi quantificado mas teve sua concentração superestimada, na amostra NIST 1643e sua recuperação foi de 114% e teve essa melhora devido a concentração do próprio elemento ser maior nessa amostra do que encontrado em NIST 1640. Quanto aos elementos Cd e Ag, a quantificação é difícil devido o ânodo da fonte de excitação do Picofox ser de Mo, além disso, as energias de $L\alpha$ do Cd e $L\alpha$ de Ag tem o valor de 3,13 keV e 2,98 keV respectivamente, o que fica na região do Ar. A figura 36 ilustra esse cenário.

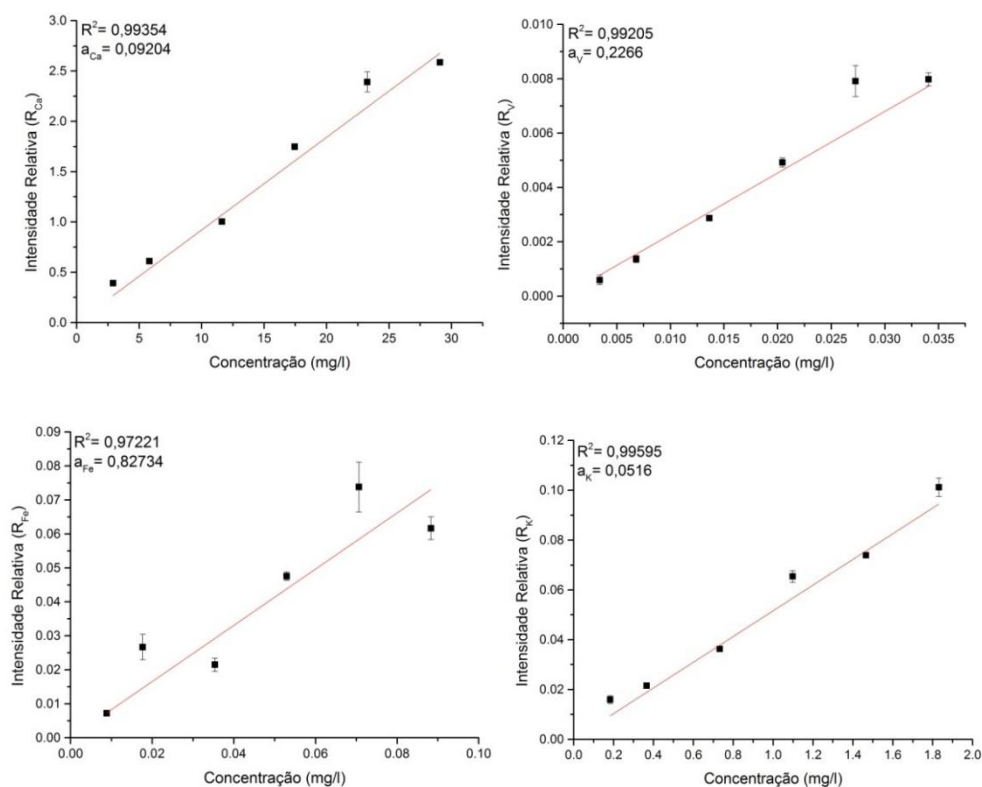
Figura 36- Representação do espectro de energia onde é possível verificar a presença das linhas de Ar, Ag, Cd, K e Ca.



5.2.3.1 Padrões Certificados de Água e Testes de Sensibilidade

Com o objetivo de melhorar os valores de sensibilidade elementar relativa, foram feitas diluições da amostra certificada de Nist 1643e. As diluições foram de 10%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%. Cada elemento teve sua sensibilidade relativa estabelecida por meio de regressão linear sob um gráfico de Intensidade Relativa (R) versus Concentração. A Figura 37 apresenta a regressão para os elementos K, Ca, V e Fe.

Figura 37 - Regressão linear para obtenção da Sensibilidade Relativa para os elementos de interesse.



Seguindo o mesmo procedimento, foram obtidas as sensibilidades apresentadas na Tabela 21. Os valores das sensibilidades foram organizadas em duas colunas, sendo a Sensibilidade Bruker referente à sensibilidade calibrada pela própria empresa, a Sensibilidade Nist refere-se à sensibilidade obtida pela curva de regressão feita neste trabalho para cada elemento relacionado. Ambas as colunas têm sua unidade L/mg, pois são obtidas através da relação de Intensidade Relativa do elemento R sobre a concentração do elemento informado em mg/L. A última coluna refere-se à percentagem de alteração, por exemplo, para o Fe a sensibilidade relativa obtida pela curva de regressão é quase o dobro da sensibilidade estabelecida pela Bruker. Todas as Sensibilidades Nist apresentadas na Tabela 21 foram utilizadas no cálculo das concentrações dos solos arqueológicos.

Tabela 21- Comparação entre os valores de sensibilidade.

Elemento	Sensibilidade Bruker (L/mg)	Sensibilidade Nist (L/mg)	Desvio (L/mg)	Variação
K	0,077	0,0522	0,0013	67%
Ca	0,11	0,0920	0,0030	82%
V	0,23	0,2320	0,0083	99%
Mn	0,36	0,334	0,027	90%
Fe	0,46	0,831	0,057	180%
Ni	0,67	0,584	0,018	87%
Cu	0,75	0,652	0,042	87%
Zn	0,87	1,70	0,38	201%
As	1,10	0,905	0,022	80%
Se	1,30	0,641	0,014	50%
Rb	1,50	0,68	0,12	45%
Sr	1,60	1,802	0,060	116%
Ba	0,084	0,0981	0,0016	117%
Pb	0,87	0,990	0,063	113%

Fonte: o próprio autor.

5.2.3.2 Padrão binário de solos

Como não se encontra apenas argila ou calcário para análise e sim uma composição de vários tipos de matrizes como os solos arqueológicos, foi produzida uma amostra binária utilizando 200 mg de IPT 32 e 200 mg de IPT 122, o objetivo foi de verificar o comportamento do efeito de matriz utilizando as sensibilidades provenientes da calibração da Bruker e as novas sensibilidades obtidas através das análises do padrão Nist 1643e. Além da amostra conter uma matriz composta, diluições foram feitas resultando em concentrações de 100%, 90%, 84% e 60%. Os resultados das concentrações são apresentados nas Tabelas 22, 23, 24 e 25

Tabela22 - Concentrações certificadas e obtidas através das sensibilidades da Bruker e do padrão Nist 1643e.

IPT 32+122 SemDiluição								
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Sensibilidade Bruker			Sensibilidade Nist		
			Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	70830	136	22674	856	32%	-	-	-
Si	118004	327	51504	906	44%	-	-	-
P	395,942	0,058	350	36	88%	-	-	-
K	4594,9	1,4	4091	108	89%	2756	73	60%
Ca	103462	515	113058	1834	109%	92908	1533	90%
Ti	4180,42	0,80	4270	101	102%	-	-	-
Mn	146,3725	0,0044	240,6	4,9	164%	216,3	7,3	148%
Fe	12935,9	7,6	13573	186	105%	24451	1432,8	189%
Sr	68,4932	0,0027	164,6	2,7	240%	191	12	279%

Tabela23 - Concentrações certificadas e obtidas através das sensibilidades da Bruker e do padrão Nist 1643e. A amostra foi diluída para conter 90% das concentrações dos elementos certificados.

IPT 32+122 90%								
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Sensibilidade Bruker			Sensibilidade Nist		
			Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	63747	122	16796	347	26%	-	-	-
Si	106204	295	40206	613	38%	-	-	-
P	356,348	0,052	351	56	98%	-	-	-
K	4135,4	1,2	3778	74	91%	2546	50	62%
Ca	93116	463	99790	1739	107%	82006	1451	88%
Ti	3762,38	0,72	3807	53	101%	-	-	-
Mn	131,7352	0,0040	214,7	3,4	163%	193	6,0	147%
Fe	11642,3	6,9	11901	79	102%	21440	1230	184%
Sr	61,6438	0,0025	154,7	2,0	251%	179	11	290%

Tabela24 - Concentrações certificadas e obtidas através das sensibilidades da Bruker e do padrão Nist 1643e. A amostra foi diluída para conter 84% das concentrações dos elementos certificados.

IPT 32+122 84%								
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Sensibilidade Bruker			Sensibilidade Nist		
			Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	59497	114	17381	419	29%	-	-	-
Si	99123	275	40839	622	41%	-	-	-
P	332,591	0,049	342	31	103%	-	-	-
K	3859,7	1,1	3848	75	100%	2593	85	67%
Ca	86908	432	108297	509	125%	88996	497	102%
Ti	3511,55	0,68	3796	61	108%	-	-	-
Mn	122,9529	0,0037	231	0,56	188%	207,68	0,50	169%
Fe	10866,1	6,4	12506	60	115%	22529	1288	207%
Sr	57,5343	0,0023	163,9	1,7	285%	190	12	330%

Tabela25 - Concentrações certificadas e obtidas através das sensibilidades da Bruker e do padrão Nist 1643e. A amostra foi diluída para conter 60% das concentrações dos elementos certificados.

IPT 32+122 60%								
	Certificado (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Sensibilidade Bruker			Sensibilidade Nist		
			Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)	Medido (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	42498	81	32660	899	77%	-	-	-
Si	70802	196	67726	1419	96%	-	-	-
P	237,565	0,035	735	16	309%	-	-	-
K	2756,92	0,81	4467	50	162%	3010	34	109%
Ca	62077	309	97189	378	157%	79868	394	129%
Ti	2508,25	0,48	4100	77	163%	-	-	-
Mn	87,8235	0,0026	203,4	2,1	232%	182,9	5,2	208%
Fe	7761,5	4,6	11163	155	144%	20110	1179	259%
Sr	41,0959	0,0016	151,1	2,3	368%	175	11	426%

Os elementos aumentam sua recuperação conforme a diluição aumenta nos padrões. Al, Si P e Ti tiveram sua concentração obtida usando somente a sensibilidade Bruker.

O Al teve uma recuperação de 32% para a amostra sem diluição, 26% para amostra de 90%, 29% para a amostra de 84% e 77% para a amostra de 60%. Si segue com as recuperações de 44%, 38%, 41% e 96% nas amostras sem diluição, 90%, 84% e 60% respectivamente. P teve recuperações de 88%, 98%, 103% e 309% para as amostras sem diluição, 90%, 84% e 60% respectivamente. Para o K, as concentrações foram obtidas utilizando a sensibilidade Bruker e Nist, sendo a recuperação de 89% e 60% para Bruker e Nist na amostra sem diluição, 91% e 62% na amostra de 90%, 100% e 67% na amostra de 84% e 162% e 109% na amostra de 60%. Ca teve sua concentração obtida pela sensibilidade Bruker e Nist e a recuperação foi de 109% e 90% para amostra sem diluição, 107% e 88% para amostra de 90%, 125% e 102% para amostra de 84%, 157% e 129% para amostra de 60%. Ti obteve uma recuperação de 102%, 101%, 108% e 163% nas amostras sem diluição, 90%, 84% e 60%. Mn foi superestimado em todas as concentrações, as recuperações utilizando a sensibilidade Bruker e Nist foram de 164% e 148% na amostra sem diluição, 163% e 147% para a amostra de 90%, 188% e 169% para a amostra de 84% e 232% e 208% para a amostra de 60%. Fe teve uma recuperação de 105% com a sensibilidade Bruker e 189% com a sensibilidade Nist para a amostra sem diluição, 102% e 184% para a amostra de 90%, 115% e 207% para a amostra de 84%, 144% e 259% para a amostra de 60%. Sr teve a concentração superestimada em todas as amostras, a recuperação foi de 240% e 279% para a amostra sem diluição, 251% e

290% para a amostra de 90%, 285% e 330% para a amostra de 84%, 368% e 426% para a amostra de 60%.

Os elementos Al e Si obtiveram uma melhor recuperação na amostra de 60%. P, Ti, Mn e Fe obtiveram sua melhor recuperação na amostra de 90%, sendo que para o Mn a recuperação ficou mais próxima do ideal utilizando a sensibilidade Nist. K obteve uma recuperação de 100% na amostra de 84% utilizando a sensibilidade Bruker e Ca obteve sua melhor recuperação na mesma amostra de 84% porém utilizando a sensibilidade Nist. Sr teve sua concentração superestimada e a amostra sem diluição apresentou uma concentração mais próxima do valor certificado.

O comportamento de recuperação crescente pode estar atrelada com o erro crescente atribuído no momento de coletar as amostras para as diluições.

5.2.3.3 Fator de Recuperação para Amostras Parcialmente Diluídas

Como alternativa para contornar o problema de recuperação das concentrações IPT foram medidas amostras de sobrenadante de IPT 122. As alíquotas de 10 μ L foram coletadas após 24 h em repouso. As medidas foram feitas em triplicatas e suas concentrações médias, desvios, valores certificados e fator de recuperação são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28–Medida de Sobrenadante e obtenção de Fator de Recuperação.

Elementos	Certificado IPT 122		TXRF Bruker		Recup	Fator de Recup
	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)		
Mg	105531	211	9703	98	9%	10.88
K	2577.2	1.0	157.44	0.79	6%	16.37
Ca	228701	1144	75884	380	33%	3.01
Ti	359.606	0.036	3.542	0.033	1%	101.54
Mn	325.272	0.010	199.3	1.0	61%	1.63
Fe	4546.27	0.91	3728	19	82%	1.22
Sr	152.2070	0.0061	223.9	1.1	147%	0.68

O método de correção pelo fator apresentado na tabela consiste em multiplicar os valores de concentrações obtidos nas análises de sobrenadantes, porém até o presente momento o fator não foi utilizado para avaliar sua eficácia nas amostras de solos.

5.2.3.4 Quantificação para Amostras Diluídas e Filtradas

As amostras do sítio arqueológico do Caldeirão 17 40-60 e 17 60-80 foram submetidas a filtragem e o sobrenadante resultante foi analisado por TXRF seguindo a mesma metodologia empregada no trabalho. As concentrações são proporcionais a massa de amostra diluída, para 17 40-60 a massa diluída foi de 0,037 g enquanto que para 17 60-80 foi de 0,048g. Essa diferença está associada a granulometria das amostras.

Os resultados das concentrações e comparações com as técnicas de ICP MS e OES são apresentados na Tabela 29 e 30.

Tabela 29 – Medida de sobrenadante filtrado para a amostra 17 40-60.

Elementos	17 40-60									
	ICP MS	ICP OES	Sensi Bruker		Recup ICP MS	Recup ICP OES	Sensi Nist		Recup ICP MS	Recup ICP OES
	Conc. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Desvio (mg/kg)			Conc. (mg/kg)	Desvio (mg/kg)		
Al	36400	77300	51016	8262	140%	66%	-	-	-	-
Si	n.i.	n.i.	2305	371	-	-	-	-	-	-
P	1300	1200	2152	295	166%	179%	-	-	-	-
K	100	300	104	31	104%	35%	154	46	154%	51%
Ca	600	700	2582	279	430%	369%	3142	340	524%	449%
Sc	<3	5	n.d.	-	-	-	-	-	-	-
Ti	200	7600	423	32	211%	6%	-	-	-	-
V	98	100	142	11	145%	142%	144	11	147%	144%
Cr	43	38	234	12	545%	617%	-	-	-	-
Mn	100	<100	392	21	392%	-	436	23	436%	-
Fe	48100	46200	108699	3333	226%	235%	60340	1850	125%	131%
Ni	5	<3	19,3	1,1	386%	-	22,2	1,3	445%	-
Cu	12	8	70	13	582%	872%	80	15	667%	1001%
Zn	22	109	174	21	791%	160%	87	10	395%	80%
Rb	n.i.	n.i.	28,7	3,1	-	-	63,6	6,9	-	-
Sr	8	30	32,0	2,9	400%	107%	27,6	2,5	346%	92%

Os elementos Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Sr foram comparados com as técnicas de ICP. A coluna Sensi Bruker refere-se à concentração obtida através da sensibilidade ajustada pela empresa enquanto a Sensi Nist refere-se à concentração obtida pela sensibilidade obtida através da análise de regressão utilizando o padrão de água Nist 1643e.

O elemento Al com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 140% em relação a concentração obtida pelo ICP MS e 66% de recuperação em relação ao ICP OES. P com sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 166% em relação ao ICP MS e 179% em relação ao ICP OES. K com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 104% em relação ao ICP MS e apenas 35% de recuperação em relação a concentração obtida pelo ICP OES. Com a sensibilidade Nist, o K teve uma recuperação de 154% e 51% para as concentrações de ICP MS e OES respectivamente. Ca teve sua concentração superestimada em relação ao ICP para as duas sensibilidades. A recuperação para o Ca com sensibilidade Bruker foi de 430% e 369% para o ICP MS e OES respectivamente, enquanto que com a sensibilidade Nist foi de 524% e 449%. O elemento Ti teve sua concentração obtida apenas com a sensibilidade Bruker e sua recuperação foi de 221% e 6% para as concentrações obtidas por ICP MS e OES respectivamente. V teve sua concentração obtida através das duas sensibilidades. Para a sensibilidade Bruker, V teve uma recuperação de 145% e 142% para o ICP MS e OES respectivamente. Para a sensibilidade Nist V teve uma recuperação de 147% e 144% respectivamente. Cr teve sua concentração obtida apenas pela sensibilidade Bruker e sua recuperação foi de 545% e 617% para o ICP MS e OES respectivamente. Mn teve uma recuperação de 392% com a sensibilidade Bruker e 436% com a sensibilidade Nist, as concentrações foram comparadas apenas com os resultados de ICP MS. Fe com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 226% e 235% em relação ao ICP MS e OES, enquanto que com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 125% e 131%. O elemento Ni teve uma recuperação de 386% com a sensibilidade Bruker e 445% com a sensibilidade Nist, sendo que somente a comparação foi feita apenas para as concentrações obtidas pelo ICP MS. Cu com sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 582% e 872% em relação ao ICP MS e OES, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 667% e 1001%. Zn com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 791% e 160% em relação ao ICP MS e OES, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 395% e 80%. Para o elemento Sr a recuperação utilizando

sensibilidade Bruker foi de 400% e 107%, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 346% e 92% em relação ao ICP MS e OES.

Tabela 30 – Medida de sobrenadante filtrado para a amostra 17 60-80.

Elementos	17 60-80									
	ICP MS	ICP OES	Sensi Bruker		Recup ICP MS	Recup ICP OES	Sensi Nist		Recup ICP MS	Recup ICP OES
	Conc. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Desvio (mg/kg)			Conc. (mg/kg)	Desvio (mg/kg)		
Al	34500	88400	27341	6270	79%	31%				
Si	n.i.	n.i.	1567	541	-	-				
P	1300	1200	1384	209	106%	115%				
K	<100	200	29	23	15%	-	43	34	-	22%
Ca	500	700	1065	145	213%	152%	1296	176	259%	185%
Sc	<3	6			-	-				
Ti	200	8500	213	29	106%	3%				
V	110	115	79,0	8,3	72%	69%	80,0	8,4	73%	70%
Cr	43	41	139	11	323%	339%				
Mn	100	100	181	17	181%	181%	202	19	202%	202%
Fe	50500	53600	69779	2336	138%	130%	38735	1297	77%	72%
Ni	5	<3	9,5	1,3	191%	-	11.0	1.5	219%	-
Cu	9	7	477	39	5299%	6812%	547	45	6077%	7813%
Zn	19	204	71,3	7,0	375%	35%	35,5	3,5	187%	17%
Sr	8	33	13,0	1,1	162%	39%	11,2	1,0	140%	34%

Assim como analisado a amostra 17 40-60, os elementos Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Sr foram comparados com as técnicas de ICP. A coluna Sensi Bruker refere-se à concentração obtida através da sensibilidade ajustada pela empresa enquanto a Sensi Nist refere-se à concentração obtida pela sensibilidade obtida através da análise de regressão utilizando o padrão de água Nist 1643e.

O elemento Al com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 79% em relação a concentração obtida pelo ICP MS e 31% de recuperação em relação ao ICP OES. P com sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 106% em relação ao ICP MS e 115% em relação ao ICP OES. K com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 15% em relação a concentração obtida pelo ICP OES. Com a sensibilidade Nist, o K teve uma recuperação de 22% para a concentrações de ICP OES. A recuperação para o Ca com sensibilidade Bruker foi de 213% e 152% para o ICP MS e OES respectivamente, enquanto que com a sensibilidade Nist foi de 259% e 185%. O elemento Ti teve sua concentração obtida apenas com a sensibilidade Bruker e sua recuperação foi de 106% e 3% para as concentrações obtidas por ICP MS e OES respectivamente. V teve sua concentração obtida através das duas sensibilidades. Para a sensibilidade Bruker, V teve uma recuperação de 72% e 69% para o ICP MS e OES respectivamente. Para a sensibilidade Nist V teve uma recuperação de 73% e 70% respectivamente. Cr teve sua concentração obtida apenas pela sensibilidade Bruker e sua recuperação foi de 323% e 339% para o ICP MS e OES respectivamente. Mn teve uma recuperação de 181% com a sensibilidade Bruker e 202% com a sensibilidade Nist. Fe com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 138% e 130% em relação ao ICP MS e OES, enquanto que com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 77% e 72%. O elemento Ni teve uma recuperação de 191% com a sensibilidade Bruker e 219% com a sensibilidade Nist, sendo que somente a comparação foi feita apenas para as concentrações obtidas pelo ICP MS. Cu foi superestimado nas duas concentrações, com a sensibilidade Bruker Cu teve uma recuperação de 5299% e 6812% em relação ao ICP MS e OES, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 6077% e 7813%. Zn com a sensibilidade Bruker teve uma recuperação de 375% e 35% em relação ao ICP MS e OES, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 187% e 17%. Para o elemento Sr a recuperação utilizando sensibilidade Bruker foi de 162% e 39%, com a sensibilidade Nist a recuperação foi de 140% e 34% em relação ao ICP MS e OES.

A quantificação dos elementos utilizando sobrenadantes filtrados surge como uma alternativa para verificar se há homogeneidade após o procedimento de abertura química. Os resultados obtidos indicam uma aproximação da recuperação ideal para os elementos como Al, P, K, Ca, Ti e Cr. O procedimento de filtragem foi realizado como teste apenas para essas duas amostras arqueológicas.

5.2.4 Solos Arqueológicos

Os resultados obtidos das concentrações para as amostras de solo são apresentados nessa sessão separados entre as subseções do sítio arqueológico de Taquaraçu e Caldeirão.

5.2.4.1 Sítio Arqueológico de Taquaraçu

Referente ao sítio arqueológico de Taquaraçu, foram medidas 10 amostras com a mesma metodologia empregada nas amostras certificadas IPT, ou seja, foram submetidas à coquetel ácido e tempo de abertura química de 1,5 hora. As concentrações são apresentadas em mg/kg e comparadas com resultados obtidos pela técnica de NAA. O código G7 refere-se a quadra onde foi extraída a amostra enquanto “N” indica o nível estatigráfico, sendo N1 referente a profundidade de 0 a 10 cm, N2 de 10 a 20 cm de profundidade. A letra F indica as fáceis que a equipe em campo distingue visualmente alterações nas características do solo. As tabelas são apresentadas em ordem crescente segundo o nível estatigráfico. A coluna Sensibilidade Bruker apresenta valores utilizando a sensibilidade definida pela Bruker enquanto a coluna Sensibilidade Nist apresenta valores obtidos utilizando os valores de sensibilidades obtidas através da regressão linear nas diluições com o padrão Nist. Para as concentrações contendo n.i. significam não informadas, enquanto n.d. significa não detectado. As Tabelas 31 a 40 apresentam as concentrações obtidas e informadas por NAA.

Comparações diretas entre valores obtidos por TXRF e NAA foram feitas apenas para os elementos Cr e Fe pois para os demais elementos informados por NAA não foi possível verificar por TXRF.

Tabela31– Concentrações para amostra G7N1F3.

Elementos	NAA (mg/kg)	G7N1F3			
		Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	2130	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Si	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
P	n.i.	7696	702	n.d.	-
S	n.i.	2940	369	n.d.	-
K	n.i.	53852	2170	79930	3220
Ca	n.i.	321044	12842	390670	15627
Sc	3,2	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	984	43	n.d.	-
V	n.i.	30,5	1,6	n.d.	-
Cr	28	20,8	1,1	n.d.	-
Mn	n.i.	7448	254	8284	283
Fe	9600	11759	279	6528	155
Co	5,2	n.d.	-	n,d,	-
Ni	n.i.	37,9	1,6	43,7	1,9
Cu	n.i.	78,2	2,4	89,7	2,8
Zn	n.i.	229,3	6,7	114,4	3,3
As	n.i.	6,58	0,47	8,20	0,59
Br	n.i.	9,73	0,20	n.d.	-
Rb	n.i.	148,9	4,1	329,8	9,1
Sr	n.i.	1570	50	1355	43
Cs	1,8	n.d.	-	n.d.	-
La	16,5	n.d.	-	n.d.	-
Ce	18,6	n.d.	-	n.d.	-
Eu	0,40	n.d.	-	n.d.	-
Yb	0,69	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,13	n.d.	-	n.d.	-
Hf	1,8	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	24,52	0,56	21,61	0,49
Th	3,3	n.d.	-	n.d.	-
U	0,88	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N1F3 o elemento Cr teve 75% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 122% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 68% com sensibilidade Nist.

Tabela32–Concentrações para amostra G7N2F6.

Elementos	NAA (mg/kg)	G7N2F6			
		Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	630	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	1599	184	n.d.	-
Si	n.i.	32988	1781	n.d.	-
P	n.i.	7227	153	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	26285	380	39013	564
Ca	n.i.	299229	3670	364124	4466
Sc	2.8	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	1523	55	n.d.	-
V	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Cr	14	17,5	0,7	n.d.	-
Mn		6037	71	6715	79
Fe	8800	17159	281	9525	156
Co	3,3	9	2	n.d.	-
Ni	n.i.	116	4	133	5
Cu	n.i.	1210	11	1388	13
Zn	n.i.	331	35	165	17
As	n.i.	n,d,	-	n.d.	-
Br	n.i.	7,89	0,20	n.d.	-
Rb	n.i.	148,9	4,1	329.8	9.1
Sr	n.i.	1570	50	1355	43
Cs	1,8	n,d,	-	n.d.	-
La	22	n,d,	-	n.d.	-
Ce	20	n,d,	-	n.d.	-
Eu	0,48	n,d,	-	n.d.	-
Yb	0,76	n,d,	-	n.d.	-
Lu	0,11	n,d,	-	n.d.	-
Hf	1.8	n,d,	-	n.d.	-
Pb	n.i.	59,3	4,0	52.3	3.6
Th	3,5	n,d,	-	n.d.	-
U	0,67	n,d,	-	n.d.	-

Para a amostra G7N2F6 o elemento Cr teve 127% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 195% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 108% com sensibilidade Nist.

Tabela 33–Concentrações para amostra G7N3F9.

Elementos	NAA (mg/kg)	G7N3F9			
		Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	470	n,d,	-	n.d.	-
Al	n.i.	n,d,	-	n.d.	-
Si	n.i.	n,d,	-	n.d.	-
P	n.i.	5317	213	n.d.	-
S	n.i.	n.d.		n.d.	-
K	n.i.	20634	579	30626	860
Ca	n.i.	328541	10147	399793	12348
Sc	2,7				
Ti	n.i.	1126	17		
V	n.i.	41,5	2,3	42,0	2,3
Cr	11	12,2	0,9	n.d.	
Mn	n.i.	5930	161	6596	118
Fe	6300	12674	81	7036	45
Co	2,5	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	18,2	0,9	21,0	1,0
Cu	n.i.	55,2	2,4	63,3	2,7
Zn	n.i.	242,5	6,6	120,9	3,3
As	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Br	n.i.	1,53	0,09	n.d.	-
Rb	n.i.	90,1	1,3	200,7	2,8
Sr	n.i.	1794	40	1549	34
Cs	1,4	n.d.	-	n.d.	-
La	22	n.d.	-	n.d.	-
Ce	23	n.d.	-	n.d.	-
Eu	0,53	n.d.	-	n.d.	-
Yb	0,72	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,11	n.d.	-	n.d.	-
Hf	1,5	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	45,5	1,2	40,1	1,1
Th	3,9	n.d.	-	n.d.	-
U	0,76	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N3F9 o elemento Cr teve 112% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 201% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 112% com sensibilidade Nist.

Tabela 34–Concentrações para amostra G7N4F11.

G7N4F11					
Elementos	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	540	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	7980	708	n.d.	-
Si	n.i.	56148	3625	n.d.	-
P	n.i.	7553	133	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	23397	211	34727	313
Ca	n.i.	281213	1862	342200	2266
Sc	3,9	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	2095	43	n.d.	-
V	n.i.	60,3	3,2	60,3	3,4
Cr	14	38,2	1,1	n.d.	-
Mn	n.i.	7362	63	8189	71
Fe	10400	23037	405	12788	225
Co	3,9	27,1	2,6	n.d.	-
Ni	n.i.	86,1	3,1	98,5	4,3
Cu	n.i.	68	1,9	34,41	0,23
Zn	n.i.	254,6	3,4	127,4	2,6
As	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Br	n.i.	7,16	0,20	n.d.	-
Rb	n.i.	125,7	1,9	278,4	4,8
Sr	n.i.	1769	17	1528	15
Cs	1,67	n.d.	-	n.d.	-
La	30	n.d.	-	n.d.	-
Ce	35	n.d.	-	n.d.	-
Eu	0,60	n.d.	-	n.d.	-
Yb	1,2	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,20	n.d.	-	n.d.	-
Hf	2,0	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	57,65	0,97	50,82	0,86
Th	5,8	n.d.	-	n.d.	-
U	0,74	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N4F11 o elemento Cr teve 268% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 222% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 123% com sensibilidade Nist.

Tabela 35–Concentrações para amostra G7N6F13..

G7N6F13					
Elementos	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	1080	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	22495	1757	n.d.	-
Si	n.i.	113064	8107	n.d.	-
P	n.i.	8583	512	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	27006	701	40084	1040
Ca	n.i.	139297	3176	169507	3864
Sc	9,6	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	3258	201	n.d.	-
V	n.i.	94,7	4,4	95,9	4,5
Cr	35	55,5	1,9	n.d.	-
Mn	n.i.	8157	159	9073	177
Fe	30300	45838	821	25445	456
Co	8,8	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	25,5	1,0	29,3	1,2
Cu	n.i.	92,8	2,8	106,4	3,2
Zn	n.i.	179,2	4,6	89,4	2,3
As	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Br	n.i.	2,60	0,37	n.d.	-
Rb	n.i.	198,6	4,2	439,8	9,4
Sr	n.i.	757	12	654	11
Cs	4,94	n.d.	-	n.d.	-
La	47	n.d.	-	n.d.	-
Ce	87	n.d.	-	n.d.	-
Eu	1,01	n.d.	-	n.d.	-
Yb	1,6	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,27	n.d.	-	n.d.	-
Hf	4,6	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	91,6	1,2	80,7	1,1
Th	16,4	n.d.	-	n.d.	-
U	2,26	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N6F13 o elemento Cr teve 160% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 151% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 84% com sensibilidade Nist.

Tabela 36–Concentrações para amostra G7N6F18.

G7N6F18					
Elementos	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	860	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Si	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
P	n.i.	9698	504	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	22506	1428	33405	2120
Ca	n.i.	370147	24152	450423	29389
Sc	3,3	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	1079	62	n.d.	-
V	n.i.	46,84	0,80	47,44	0,81
Cr	17	10,4	1,3	n.d.	-
Mn	n.i.	7063.2	473.4	7856	527
Fe	9100	12250	504	6800	280
Co	4,2	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	24,6	0,8	28,4	0,9
Cu	n.i.	101,9	6,3	116,8	7,2
Zn	n.i.	327,1	24,3	163,1	12,1
As	n.i.	6,69	1,16	8,33	1,45
Br	n.i.	6,74	0,58	n.d.	-
Rb	n.i.	154,7	11,5	342,6	25,5
Sr	n.i.	1618	115	1397	99
Cs	1,94	n.d.	-	n.d.	-
La	20	n.d.	-	n.d.	-
Ce	22	n.d.	-	n.d.	-
Eu	0,46	n.d.	-	n.d.	-
Yb	0,6	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,11	n.d.	-	n.d.	-
Hf	3,4	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	51,9	2,7	45,7	2,4
Th	3,9	n.d.	-	n.d.	-
U	1,19	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N6F13 o elemento Cr teve 62% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 135% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 75% com a sensibilidade Nist.

Tabela37–Concentrações para amostra G7N8F19.

Elementos	NAA (mg/kg)	G7N8F19			
		Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	900	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	802	94	n.d.	-
Si	n.i.	41469	1616	n.d.	-
P	n.i.	6709	329	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	27540	1147	40877	1703
Ca	n.i.	315405	14188	383808	17265
Sc	3,8	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	1758	64	n.d.	-
V	n.i.	62,1	2,8	62,9	2,8
Cr	19	21,1	1,2	n.d.	-
Mn	n.i.	6778,3	307,9	7539	342
Fe	10000	18394	514	10211	285
Co	4,6	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	25,6	1,0	29,5	1,1
Cu	n.i.	80,9	4,0	92,7	4,5
Zn	n.i.	253	13	125,9	6,3
As	n.i.	8,02	0,79	10,00	0,99
Br	n.i.	9.80	0.47	n.d.	-
Rb	n.i.	154,1	5,6	341,3	12,4
Sr	n.i.	1547	74	1336	64
Cs	2,4	n.d.	-	n.d.	-
La	21	n.d.	-	n.d.	-
Ce	26	n.d.	-	n.d.	-
Eu	0,42	n.d.	-	n.d.	-
Yb	0,8	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,13	n.d.	-	n.d.	-
Hf	2,3	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	46,7	1,5	41,1	1,3
Th	5,6	n.d.	-	n.d.	-
U	1,95	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N8F19 o elemento Cr teve 108% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 184% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 102% com a sensibilidade Nist.

Tabela38–Concentrações para amostra G7N9F19.

Elementos	G7N9F19				
	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	1850	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	7767	235	n.d.	-
Si	n.i.	65967	1639	n.d.	-
P	n.i.	10174	103	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	18057	194	26801	288
Ca	n.i.	260780	2546	317337	3099
Sc	26.0	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	1888	36	n.d.	-
V	n.i.	64,5	2,0	65,30	2,03
Cr	100	39,0	3,7	n.d.	-
Mn	n.i.	5701	58	6341	65
Fe	84400	21317	219	11833	121
Co	4,6			n.d.	-
Ni	n.i.	89,0	2,6	102,4	3,0
Cu	n.i.	83,8	1,4	96,1	1,6
Zn	n.i.	232,7	2,9	116,1	1,5
As	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Br	n.i.	11,31	0,18	n.d.	-
Rb	n.i.	126,1	1,8	279,3	3,9
Sr	n.i.	1165	12	1006	10
Cs	12,32	n.d.	-	n.d.	-
La	56,92	n.d.	-	n.d.	-
Ce	133,13	n.d.	-	n.d.	-
Eu	1,98	n.d.	-	n.d.	-
Yb	5,1	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,84	n.d.	-	n.d.	-
Hf	6,45	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	53,5	2,4	47,1	2,1
Th	19,9	n.d.	-	n.d.	-
U	3,3	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N9F19 o elemento Cr teve 39% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 25% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 14% para sensibilidade Nist.

Tabela 39–Concentrações para amostra G7N10F21.

Elementos	G7N10F21				
	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	2910	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	59203	776	n.d.	-
Si	n.i.	180570	4076	n.d.	-
P	n.i.	1496	60	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	23347	290	34653	431
Ca	n.i.	31456	234	38278	285
Sc	14	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	4965	56	n.d.	-
V	n.i.	210,6	1,4	213,33	1,41
Cr	57	99,8	1,5	n.d.	-
Mn	n.i.	16332	96	18166	107
Fe	40300	64175	585	35624	325
Co	24	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	60,56	0,63	69,72	0,73
Cu	n.i.	81,47	0,43	93,44	0,49
Zn	n.i.	156,6	2,1	78,1	1,1
As	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
Br	n.i.	2,61	0,59	n.d.	-
Rb	n.i.	229,2	3,9	507,6	8,7
Sr	n.i.	141,2	1,7	121,9	1,5
Cs	6,4	n.d.	-	n.d.	-
La	38	n.d.	-	n.d.	-
Ce	71	n.d.	-	n.d.	-
Eu	1,6	n.d.	-	n.d.	-
Yb	3,14	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,5	n.d.	-	n.d.	-
Hf	5,1	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	181,2	3,7	159,8	3,2
Th	13	n.d.	-	n.d.	-
U	2,4	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N10F21 o elemento Cr teve 176% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 159% de recuperação com a sensibilidade Bruker e 88% para sensibilidade Nist.

Tabela 40–Concentrações para amostra G7N14F23.

Elementos	G7N14F23				
	NAA (mg/kg)	Sensibilidade Bruker		Sensibilidade Nist	
		Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)
Na	1800	n.d.	-	n.d.	-
Al	n.i.	38700	417	n.d.	-
Si	n.i.	155241	9050	n.d.	-
P	n.i.	5672	120	n.d.	-
S	n.i.	n.d.	-	n.d.	-
K	n.i.	18972	334	28159	495
Ca	n.i.	120854	1782	147064	2169
Sc	10,3	n.d.	-	n.d.	-
Ti	n.i.	4162	109	n.d.	-
V	n.i.	128	3	130	3
Cr	43	84	3	n.d.	-
Mn	n.i.	12318	140	13701	155
Fe	28400	51248	949	28448	527
Co	18,0	n.d.	-	n.d.	-
Ni	n.i.	44,68	0,86	51,44	0,99
Cu	n.i.	80,6	1,3	92,5	1,4
Zn	n.i.	529	179	264	89
As	n.i.	7,8	1,0	9,7	1,3
Br	n.i.	2,64	0,23	n.d.	-
Rb	n.i.	176,4	3,8	390,6	8,4
Sr	n.i.	221,6	2,6	191,3	2,2
Cs	5,72	n.d.	-	n.d.	-
La	35,53	n.d.	-	n.d.	-
Ce	65,07	n.d.	-	n.d.	-
Eu	1,05	n.d.	-	n.d.	-
Yb	2,35	n.d.	-	n.d.	-
Lu	0,36	n.d.	-	n.d.	-
Hf	4,1	n.d.	-	n.d.	-
Pb	n.i.	88,9	2,6	78,4	2,3
Th	11,6	12,09	0,85	n.d.	-
U	3,3	n.d.	-	n.d.	-

Para a amostra G7N14F23 o elemento Cr teve 195% de recuperação comparada com a concentração obtida com a técnica NAA. O elemento Fe teve 180%

de recuperação com a sensibilidade Bruker e 100% para sensibilidade Nist. Th foi quantificado por TXRF e sua recuperação foi de 104%.

De todas as amostras a que apresentou uma divergência maior com as concentrações de TXRF foi a G7N9F19. Em todas as amostras as concentrações de Cr e Fe TXRF foram comparadas com as concentrações obtidas por NAA. Cr teve sua melhor comparação na amostra G7N8F19 enquanto Fe teve 100% de recuperação na amostra G7N14F23, a mesma amostra foi a única com Th quantificado utilizando TXRF.

Com as concentrações obtidas e as informações de profundidade do nível estratigráfico foram construídos gráficos para analisar o comportamento dos elementos de interesse arqueológico. Os elementos utilizados para representação gráfica foram Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn. Os gráficos são apresentados nas Figuras 38 a 43.

Figura 38 – Gráfico de concentração por profundidade para Al e P.

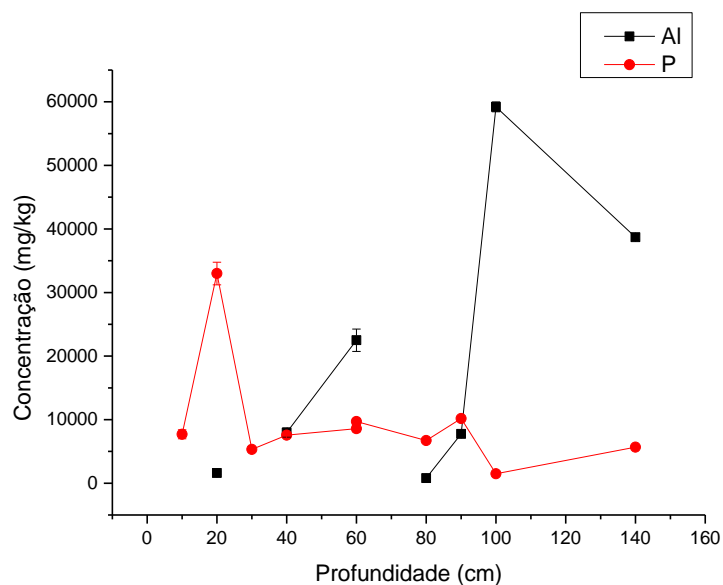


Figura 39 - Gráfico de concentração por profundidade para K e Ca.

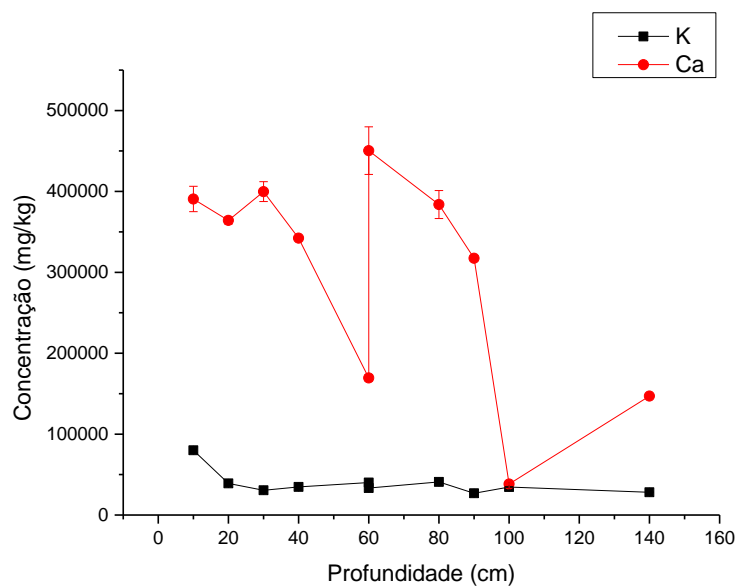


Figura 40 - Gráfico de concentração por profundidade para Mn e Fe.

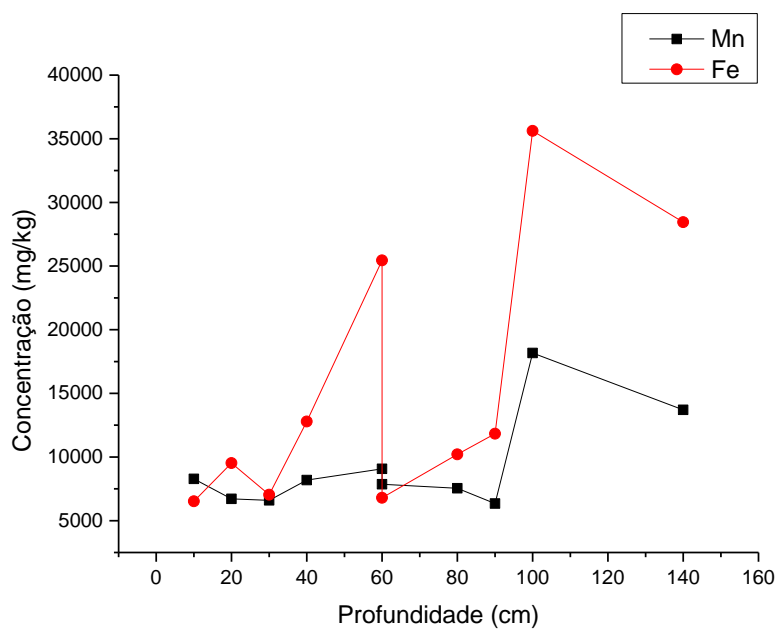
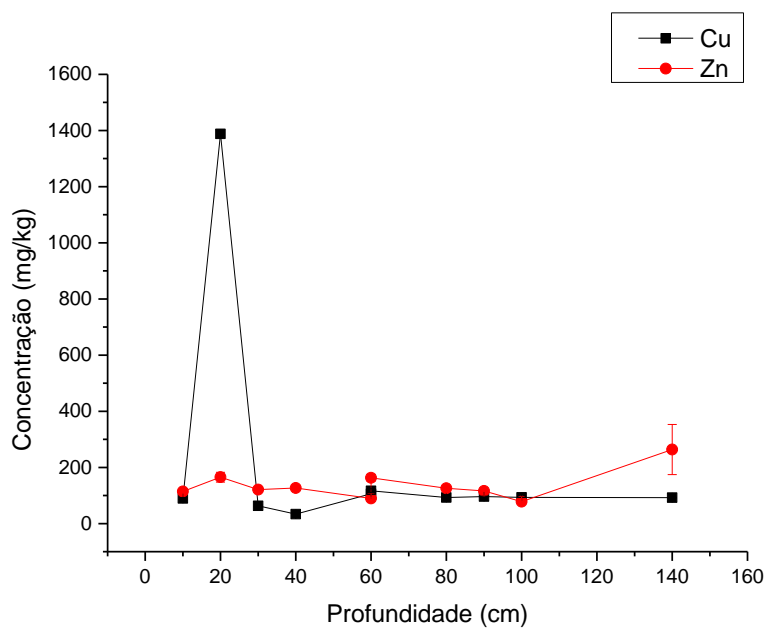


Figura 41 - Gráfico de concentração por profundidade para Cu e Zn.



Para os elementos Fe e Cr foi possível gerar gráficos comparativos entre as concentrações obtidas pela sensibilidade Bruker, Nist e valores NAA.

Figura 42 - Gráfico de concentração por profundidade para Fe.

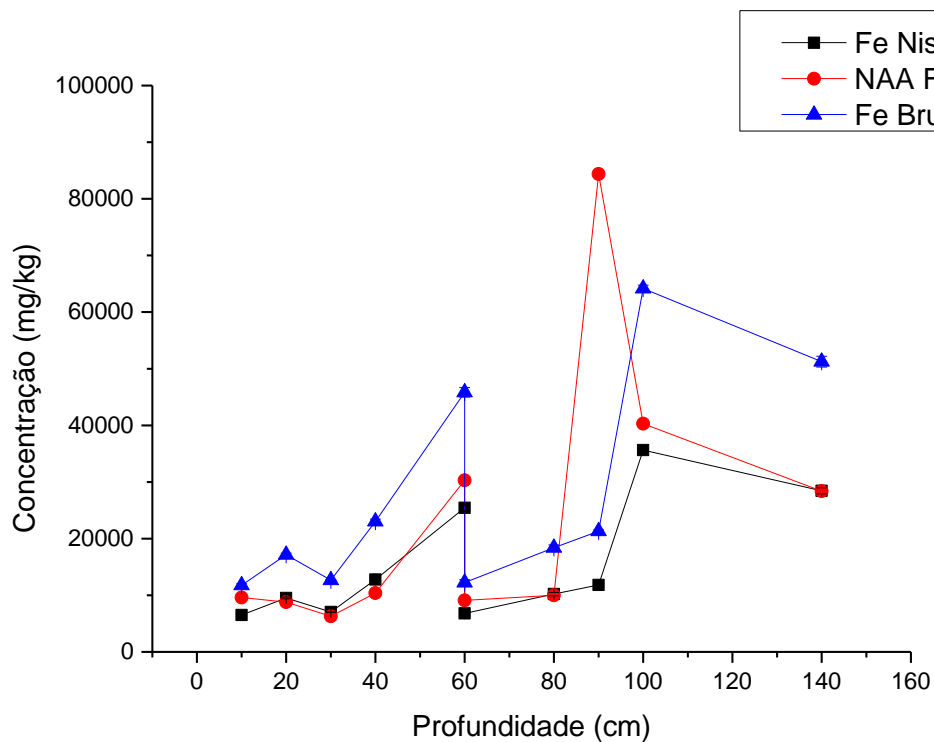
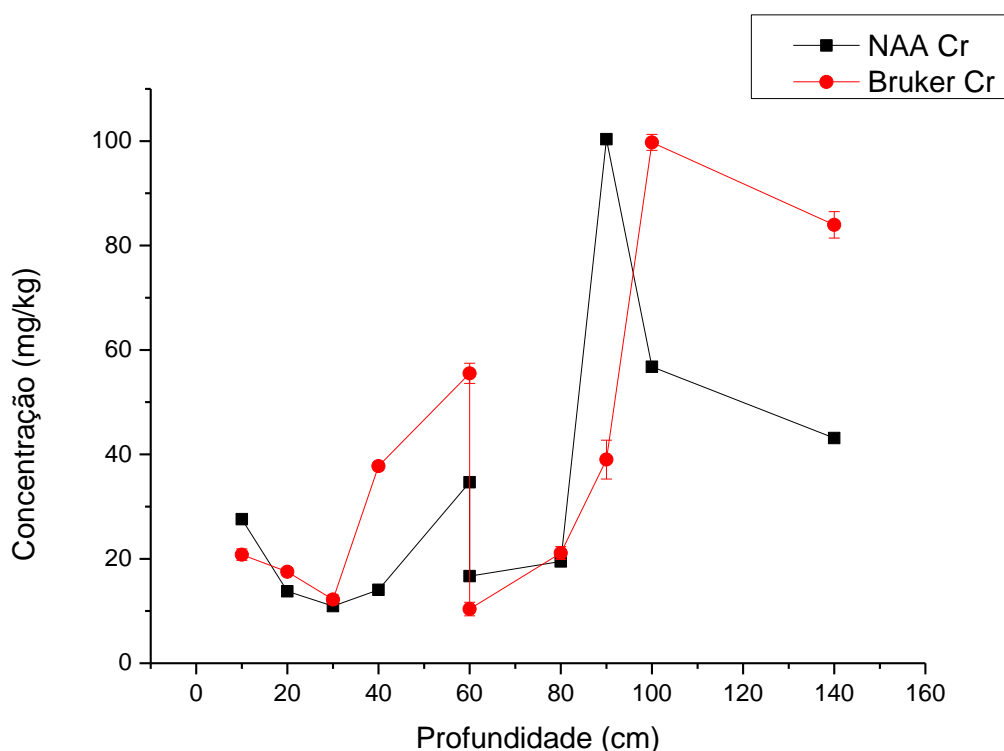


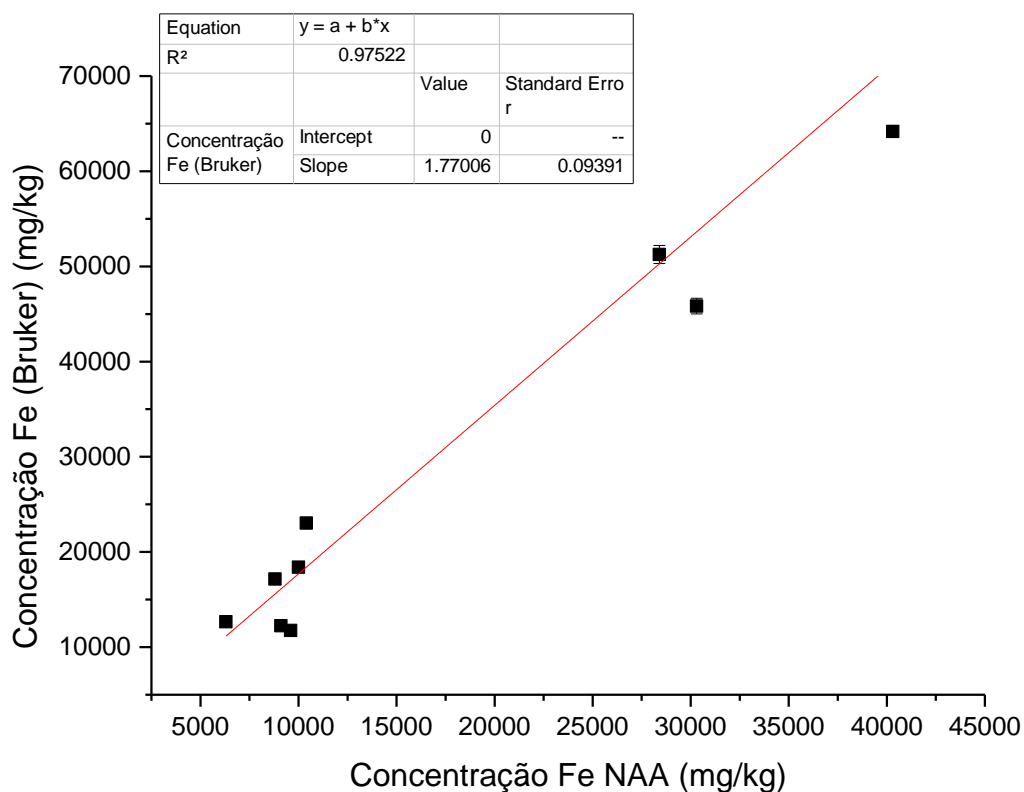
Figura 43 - Gráfico de concentração por profundidade para o Cr.



Como já citado, a concentração de Cr e Fe na profundidade de 80 a 90 cm é a que mais se distancia da comparação entre as duas técnicas. No gráfico de comparação do Fe fica evidente a aproximação das concentrações TXRF e NAA utilizando a sensibilidade Nist.

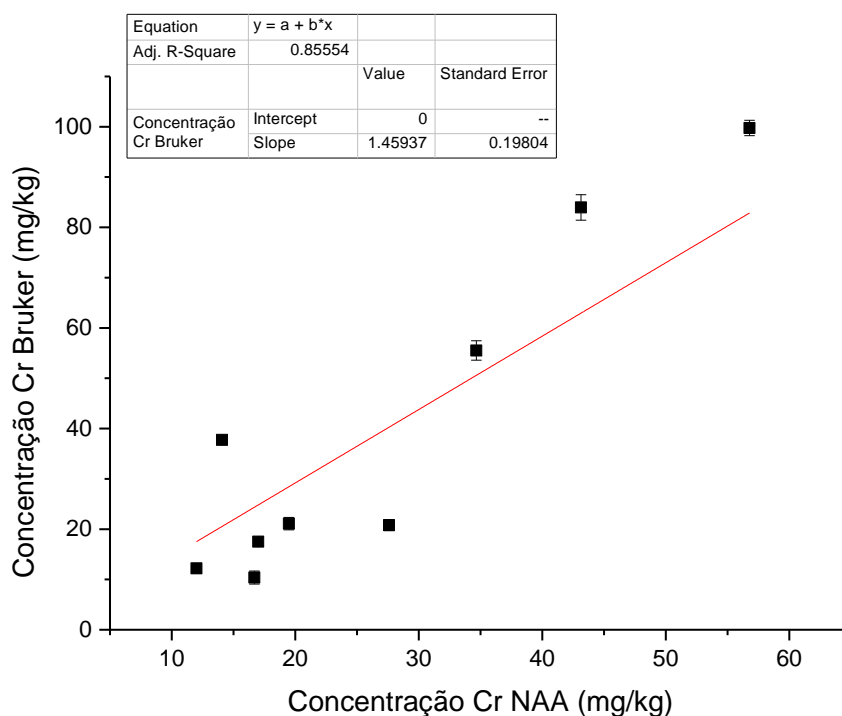
Com os resultados de concentrações de Fe e Cr foram gerados gráficos de comparação com eixos sendo representados pelas concentrações NAA e TXRF. Para melhorar o ajuste foi excluído a concentração de 80-90 cm. A Figura 44 apresenta o gráfico do ajuste linear para o Fe.

Figura 44 – Ajuste linear para Fe.



O Fe sob um ajuste linear apresentou um R² de 0,98, isso indica que as medidas, seja pela sensibilidade Bruker ou Nist, são diretamente proporcionais com as concentrações apresentadas pela técnica NAA. O coeficiente angular do ajuste tem seu valor de 1,77 e desvio de 0,09, com esse valor pode-se estabelecer uma nova sensibilidade para as medidas TXRF e melhorar a recuperação para o elemento.

A mesma análise foi feita para o elemento Cr. A Figura 45 apresenta o gráfico da comparação entre as concentrações.

Figura 45 – Ajuste linear para o Cr.

O coeficiente angular para a regressão do Cr foi de 1,46 com desvio de 0,20 e R^2 de 0,86. O valor não é o desejável para utilizar como coeficiente de correção para a concentração, porém um número maior de amostras com maiores concentrações poderiam melhorar o ajuste.

5.2.4.2 Sítio Arqueológico do Caldeirão

As medidas obtidas para as amostras pertencentes ao sítio arqueológico Caldeirão são apresentadas nas Tabelas 40, 41, 42, 43 e 44. Ao todo foram 5 amostras analisadas seguindo a mesma metodologia empregada na análise dos padrões IPT e dos solos de Taquaraçu. As concentrações (mg/kg) são apresentadas e comparadas com resultados obtidos pelas técnicas de ICP MS e ICP OES, as duas últimas colunas apresentam essa comparação em termos de recuperação dado em porcentagem. Como a sensibilidade Nist para o Fe apresentou resultados mais próximos do NAA para as amostras de Taquaraçu as amostras do Caldeirão teve os elementos K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ba e Pb quantificados utilizando a sensibilidade Nist.

Tabela 41 - Concentrações da amostra 17 0-20 do Campo Experimental do Caldeirão.

17 0-20						
Elementos	ICP MS	ICP OES	Conc.(mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recup ICP MS	Recup ICP OES
	Conc.(mg/kg)	Conc.(mg/kg)				
Na	<100	100	n.d.	-	-	-
Mg	300	500	1210	218	403%	242%
Al	19700	51000	77632	1448	394%	152%
Si	n.i.	n.i.	185797	7476	-	-
P	1800	1400	3843	54	213%	275%
S	n.i.	n.i.	48,1	8,6	-	-
K	200	600	2325	69	1163%	388%
Ca	3000	3200	7451	127	248%	233%
Sc	<3	5	n.d.	-	-	0%
Ti	100	7700	15294	137	1529%	198%
V	60	74	114,3	2,6	190%	154%
Cr	44	42	299,6	5,5	681%	713%
Mn	400	400	925	16	231%	231%
Fe	32600	34000	36047	463	111%	106%
Co	<3	<8	n.d.	-	-	-
Ni	5	4	8,07	0,37	161%	202%
Cu	19	16	51,74	0,89	272%	323%
Zn	56	72	76,6	1,0	137%	106%
As	<5	<10	n.d.	-	-	-
Se	<10	<20	1,52	0,21	-	-
Br	n.i.	n.i.	6,05	0,14	-	-
Rb	n.i.	n.i.	70,5	1,0	-	-
Sr	20	41	83,57	0,91	418%	204%
Y	1	14	97,6	4,3	9758%	697%
Zr	<1	84	n.d.	-	-	-
Mo	<1	<3	n.d.	-	-	-
Ag	<1	<3	n.d.	-	-	-
Sb	<5	<10	n.d.	-	-	-
Ba	73	341	14,8	3,9	20%	4%
La	<10	<20	331	9	-	-
Ce	n.i.	n.i.	93	6	-	-
Sn	1	<3	54,8	2,6	5475%	-
Eu	n.i.	n.i.	209,3	6,2	-	-
Yb	n.i.	n.i.	6,90	0,60	-	-
Hf	n.i.	n.i.	24,8	1,7	-	-
W	<10	<20	n.d.	-	-	-
Re	n.i.	n.i.	1,49	0,20	-	-
Tl	<10	<20	n.d.	-	-	-
Pb	4	8	56,73	0,88	1418%	709%
Bi	<10	<20	24,4	1,1	-	-
Th	<10	<20	54,2	1,5	-	-
U	<10	<20	4,24	0,27	-	-

Para os elementos de interesse arqueológico, o Mg teve uma recuperação de 121% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O Al teve uma recuperação de 152% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O P teve uma recuperação de 192% comparada com a concentração obtida pelo ICP MS. O K teve uma recuperação de 232% comparada com a concentração de ICP OES. O Ca teve uma recuperação de 248% em comparação com ambas as técnicas

de ICP. O Mn apresentou uma concentração de 925 mg/kg porém as concentrações de ICP são de 0 mg/kg. O Fe teve uma recuperação próxima para as duas técnicas, sendo de 109% para o ICP MS e 106% para o ICP OES. O Cu teve uma recuperação de 272% comparada com a concentração de ICP MS. O Zn teve uma recuperação de 106% comparada com a concentração de ICP OES.

Tabela 42 - Concentrações da amostra 17 20-40 do Campo Experimental do Caldeirão.

Elementos	17 20-40					
	ICP MS	ICP OES	Conc. (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recup ICP MS	Recup ICP OES
	Conc.(mg/kg)	Conc.(mg/kg)				
Na	100	100	n.d.	-	-	-
Mg	200	600	n.d.	-	-	-
Al	24300	76100	71111	2122	293%	94%
Si	n.i.	n.i.	92391	2823	-	-
P	1800	1200	2045	78	114%	170%
S	n.i.	n.i.	80	17	-	-
K	100	700	799	27	799%	114%
Ca	1700	1900	2822	35	166%	149%
Sc	<3	7	n.d.	-	-	-
Ti	200	7800	12081	126	604%	155%
V	88	92	95,8	3,3	109%	104%
Cr	39	39	238,0	3,8	610%	610%
Mn	300	400	429	10	143%	107%
Fe	42800	44900	38279	532	89%	85%
Co	<3	<8	n.d.	-	-	-
Ni	6	5	7,14	0,15	119%	143%
Cu	19	19	37,29	0,37	196%	196%
Zn	44	63	46,29	0,64	105%	73%
As	6	<10	n.d.	-	-	-
Se	<10	<20	1,99	0,14	-	-
Br	n.i.	n.i.	4,54	0,58	-	-
Rb	n.i.	n.i.	56,2	7,7	-	-
Sr	14	41	53,0	2,5	379%	129%
Y	1	14	59,8	3,6	5983%	427%
Zr	<1	94	n.d.	-	-	0%
Mo	<1	<3	n.d.	-	-	-
Ag	<1	<3	n.d.	-	-	-
Sb	<5	<10	n.d.	-	-	-
Ba	57	98	35,8	6,9	63%	37%
La	n.i.	n.i.	178	14	-	-
Ce	n.i.	n.i.	104,5	6,9	-	-
Sn	1	<3	68,9	1,7	6885%	-
Eu	n.i.	n.i.	157,5	8,1	-	-
Yb	n.i.	n.i.	4,62	0,35	-	-
Hf	n.i.	n.i.	17,0	0,9	-	-
W	<10	<20	n.d.	-	-	-
Re	n.i.	n.i.	0,61	0,08	-	-
Tl	<10	<20	n.d.	-	-	-
Pb	3	10	66	10	2205%	661%
Bi	<10	<20	27,6	4,5	-	-
Th	<10	<20	70	10	-	-
U	<10	<20	3,33	0,74	-	-

O elemento Mg não foi detectado nessa amostra. O Al teve uma recuperação de 94% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O P teve uma recuperação de 102% comparada com a concentração obtida pelo ICP MS. O K teve uma recuperação de 80% comparada com a concentração de ICP OES. O Ca teve uma recuperação de 141% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O Mn apresentou uma concentração de 429 mg/kg porém as concentrações de ICP são de 0 mg/kg. O Fe teve uma recuperação de 89% para a concentração obtida pelo ICP MS. O Cu teve uma recuperação de 196% comparada com ambas as técnicas de ICP. O Zn teve uma recuperação de 105% comparada com a concentração de ICP OES.

Tabela 43 - Concentrações da amostra 17 40-60 do Campo Experimental do Caldeirão.

Elementos	17 40-60					
	ICP MS Conc.(mg/kg)	ICP OES Conc.(mg/kg)	Conc.(mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recup ICP MS	Recup ICP OES
Na	<100	<100	n.d.	-	-	-
Mg	100	300	n.d.	-	-	-
Al	36400	77300	82897	2638	228%	107%
Si	n.i.	n.i.	164899	9553	-	-
P	1300	1200	4290	60	330%%	358%
S	n.i.	n.i.	80	17	-	-
K	100	300	2475	77	2475%	825%
Ca	600	700	8237	127	1373%	1177%
Sc	<3	5	n.d.	-	-	-
Ti	200	7600	16341	529	817%	215%
V	98	100	122,9	3,5	125%	123%
Cr	43	38	327,1	8,0	761%	861%
Mn	100	<100	1016	21	1016%	-
Fe	48100	46200	37379	764	78%	81%
Co	<3	<8	n.d.	-	-	-
Ni	5	<3	10,87	0,33	217%	-
Cu	12	8	56,5	1,5	471%	706%
Zn	22	109	86,5	2,0	393%	79%
As	7	<10	n.d.	-	-	-
Se	<10	<20	1,99	0,14	-	-
Br	n.i.	n.i.	9,54	0,21	-	-
Rb	n.i.	n.i.	79,9	3,0	-	-
Sr	8	30	91,6	2,4	1145%	305%
Y	<1	11	89,6	3,3	-	815%
Zr	2	109	n.d.	-	-	-
Mo	<1	<3	n.d.	-	-	-
Ag	<1	<3	n.d.	-	-	-
Sb	<5	<10	n.d.	-	-	-
Ba	23	43	21,3	5,4	93%	50%
La	n.i.	n.i.	336,1	9,8	-	-
Ce	n.i.	n.i.	103,5	4,4	-	-
Sm	1	<3	56,4	1,9	5641%	-
Eu	n.i.	n.i.	212,0	4,6	-	-
Yb	n.i.	n.i.	6,43	0,58	-	-
Hf	n.i.	n.i.	24,3	2,5	-	-
W	<10	<20	n.d.	-	-	-
Re	n.i.	n.i.	1,87	0,33	-	-
Tl	<10	<20	n.d.	-	-	-
Pb	5	<8	63,9	2,7	1277%	-
Bi	<10	<20	28,5	2,1	-	-
Th	10	<20	60,3	3,0	603%	-
U	<10	<20	2,93	0,39	-	-

O elemento Mg não foi detectado nessa amostra. O Al teve uma recuperação de 108% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O P teve uma recuperação de 429% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O K apresentou uma concentração de 2475 mg/kg porém as técnicas de ICP apresentam uma concentração de 0. O Ca teve uma concentração superestimada de 824% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O Mn apresentou uma concentração de

1016 mg/kg porém a concentrações de ICP OES informa 100 mg/kg, no que resulta em uma recuperação de 1016%. O Fe teve uma recuperação de 81% para a concentração obtida pelo ICP MS. O Cu teve uma recuperação de 471% comparada com a técnicas de ICP MS. O Zn teve uma recuperação de 79% comparada com a concentração de ICP OES.

Tabela 44 - Concentrações da amostra 17 60-80 do Campo Experimental do Caldeirão.

Elementos	17 60-80					
	ICP MS Conc.(mg/kg)	ICP OES Conc.(mg/kg)	Conc.(mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recup ICP MS	Recup ICP OES
Na	<100	<100	n.d.	-	-	-
Mg	<100	300	n.d.	-	-	-
Al	34500	88400	83187	3001	241%	94%
Si	n.i.	n.i.	93487	3027	-	-
P	1300	1200	897	92	69%	75%
S	n.i.	n.i.	n.d.	-	-	-
K	<100	200	80	4	-	40%
Ca	500	700	601	23	120%	86%
Sc	<3	6	n.d.	-	-	-
Ti	200	8500	13210	93	6605%	155%
V	110	115	166,7	3,0	152%	145%
Cr	43	41	285,6	2,8	664%	697%
Mn	100	100	152	2	52%	52%
Fe	50500	53600	48792	324	96%	91%
Co	<3	<8	n.d.	-	-	-
Ni	5	<3	4,85	0,29	97%	-
Cu	9	7	22,33	0,45	248%	319%
Zn	19	204	22,03	0,50	116%	11%
As	<5	<10	n.d.	-	-	-
Se	<10	<20	n.d.	-	-	-
Br	n.i.	n.i.	3,78	0,20	-	-
Rb	n.i.	n.i.	79,5	3,8	-	-
Sr	8	33	49,16	0,53	615%	149%
Y	<1	12	58,0	4,4	-	484%
Zr	3	204	n.d.	-	-	-
Mo	<1	<3	n.d.	-	-	-
Ag	<1	<3	n.d.	-	-	-
Sb	8	<10	n.d.	-	-	-
Ba	15	39	n.d.	-	-	-
La	n.i.	n.i.	214,7	4,5	-	-
Ce	n.i.	n.i.	90,2	3,4	-	-
Sm	<1	<3	75,8	2,7	-	-
Eu	n.i.	n.i.	164,9	2,8	-	-
Yb	n.i.	n.i.	5,48	0,64	-	-
Hf	n.i.	n.i.	16,04	0,86	-	-
W	<10	<20	n.d.	-	-	-
Re	n.i.	n.i.	n.d.	-	-	-
Tl	<10	<20	n.d.	-	-	-
Pb	<3	<8	117,1	4,0	-	-
Bi	<10	<20	50,4	2,9	-	-
Th	12	<20	136,7	5,4	1139%	-
U	<10	<20	9,26	0,78	-	-

O elemento Mg não foi detectado nessa amostra. O Al teve uma recuperação de 95% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O P teve uma recuperação de 90% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O K apresentou uma concentração de 80 mg/kg que está de acordo com a concentração <100 informada pelo ICP MS. O Ca teve uma concentração de 60% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O Mn apresentou uma concentração de 152 mg/kg porém a concentrações dos ICPs informam concentração de 0 mg/kg. O Fe teve uma recuperação de 96% para a concentração obtida pelo ICP MS. O Cu teve uma recuperação de 248% comparada com a técnicas de ICP MS. O Zn teve uma recuperação de 116% comparada com a concentração de ICP MS.

Tabela 45 - Concentrações da amostra 17 80-100 do Campo Experimental do Caldeirão.

Elementos	17 80-100					
	ICP MS	ICP OES	Conc.(mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Recup ICP MS	Recup ICP OES
	Conc.(mg/kg)	Conc.(mg/kg)				
Na	<100	<100	n.d.	-	-	-
Mg	<100	200	n.d.	-	-	-
Al	46000	>100000	108835	1257	237%	-
Si	n.i.	n.i.	122609	1399	-	-
P	1300	1400	2255	85	173%	161%
S	n.i.	n.i.	n.d.	-	-	-
K	<100	200	94	10	-	47%
Ca	500	600	872	85	174%	145%
Sc	<3	6	n.d.	-	-	-
Ti	200	9700	12135	87	6068%	125%
V	110	115	117,1	1,3	106%	102%
Cr	43	41	291,6	1,8	678%	711%
Mn	<100	<100	125,4	1,4	-	-
Fe	56000	60700	45373	160	81%	75%
Co	<3	<8	n.d.	-	-	-
Ni	5	<3	5,07	0,31	101%	-
Cu	9	7	14,92	0,22	166%	213%
Zn	19	204	17,98	0,58	95%	9%
As	<5	<10	n.d.	-	-	-
Se	<10	<20	n.d.	-	-	-
Br	n.i.	n.i.	3,68	0,16	-	-
Rb	n.i.	n.i.	35,1	2,0	-	-
Sr	8	33	48,32	0,66	604%	146%
Y	<1	12	70,9	2,5	-	591%
Zr	3	204	n.d.	-	-	-
Mo	<1	<3	n.d.	-	-	-
Ag	<1	<3	n.d.	-	-	-
Sb	8	<10	n.d.	-	-	-
Ba	15	39	6,9	1,0	46%	18%
La	n.i.	n.i.	214,9	7,3	-	-
Ce	n.i.	n.i.	122,0	3,0	-	-
Sm	<1	<3	98,4	1,1	-	-
Eu	n.i.	n.i.	126,5	4,0	-	-
Yb	n.i.	n.i.	3,38	0,37	-	-
Hf	n.i.	n.i.	14,9	1,3	-	-
W	<10	<20	n.d.	-	-	-
Re	n.i.	n.i.	n.d.	-	-	-
Tl	<10	<20	n.d.	-	-	-
Pb	<3	<8	73,5	2,2	-	-
Bi	<10	<20	20,0	1,5	-	-
Th	12	<20	73,6	2,4	614%	-
U	<10	<20	3,27	0,35	-	-

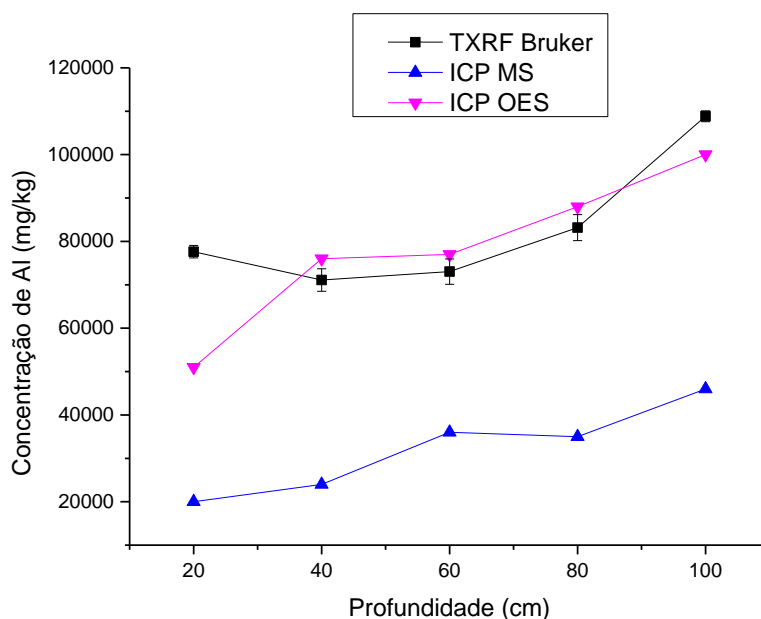
O elemento Mg não foi detectado nessa amostra. O Al teve uma recuperação de 124% comparada com a concentração obtida pelo ICP OES. O P teve uma recuperação de 226% em comparação com ambas as técnicas de ICP. O K apresentou uma concentração de 94 mg/kg que está de acordo com a concentração <100 informada pelo ICP MS. O Ca teve uma concentração de 87% em comparação

com ambas as técnicas de ICP. O Mn apresentou uma concentração de 125,4 mg/kg porém a concentrações dos ICPs informam concentração de 0 mg/kg. O Fe teve uma recuperação de 89% para a concentração obtida pelo ICP MS. O Cu teve uma recuperação de 166% comparada com a técnicas de ICP MS. O Zn teve uma recuperação de 95% comparada com a concentração de ICP MS.

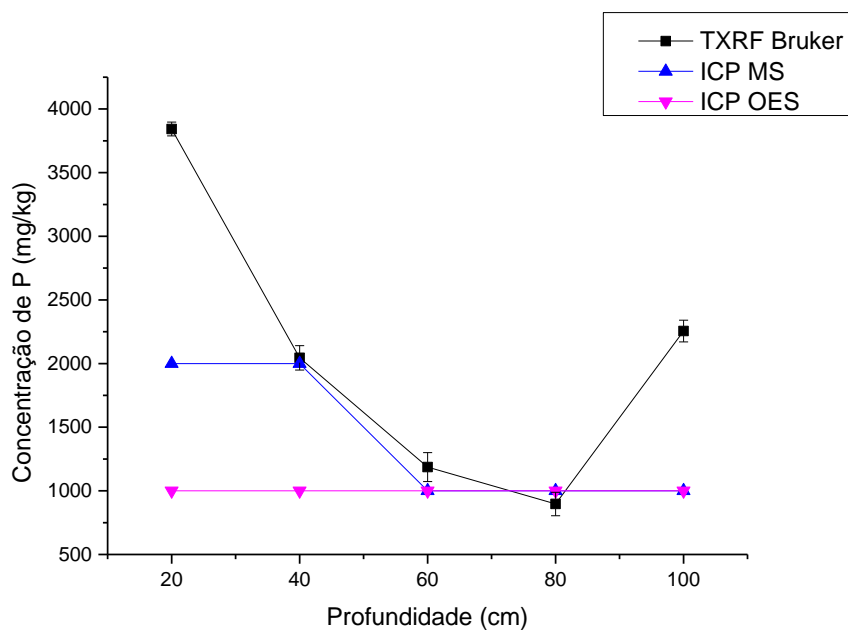
Para os elementos de interesse arqueológico foram feitos gráficos de concentração em relação a profundidade. Os elementos analisados foram Al, P, K, Ca, Mn, Fe e Zn.

A Figura 46 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF e pelas técnicas ICP para o Al de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

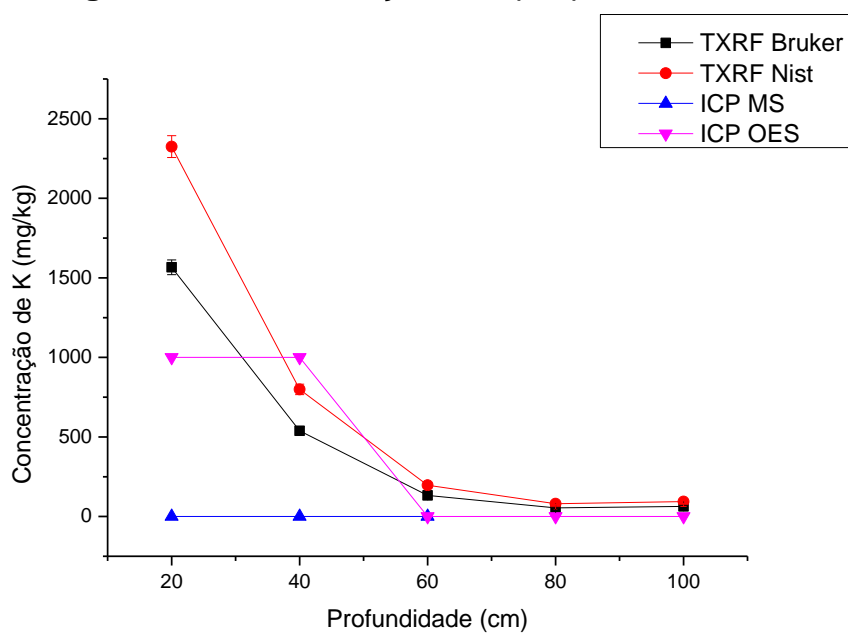
Figura 46 – Concentração de Al por profundidade.



A Figura 47 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF e pelas técnicas ICP para o P de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

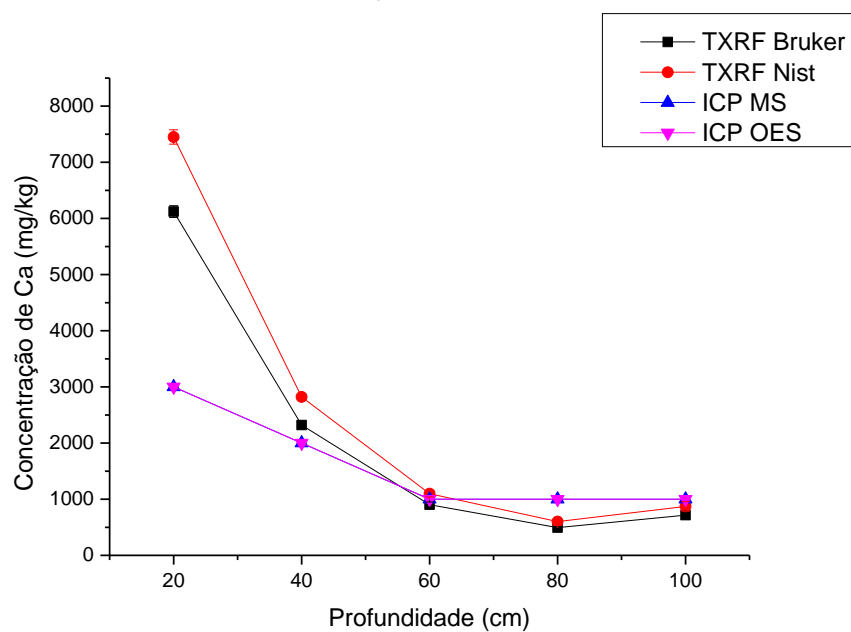
Figura 47 – Concentração de P por profundidade.

A Figura 48 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF, utilizando a sensibilidade Bruker e Nist, e pelas técnicas ICP para o K de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

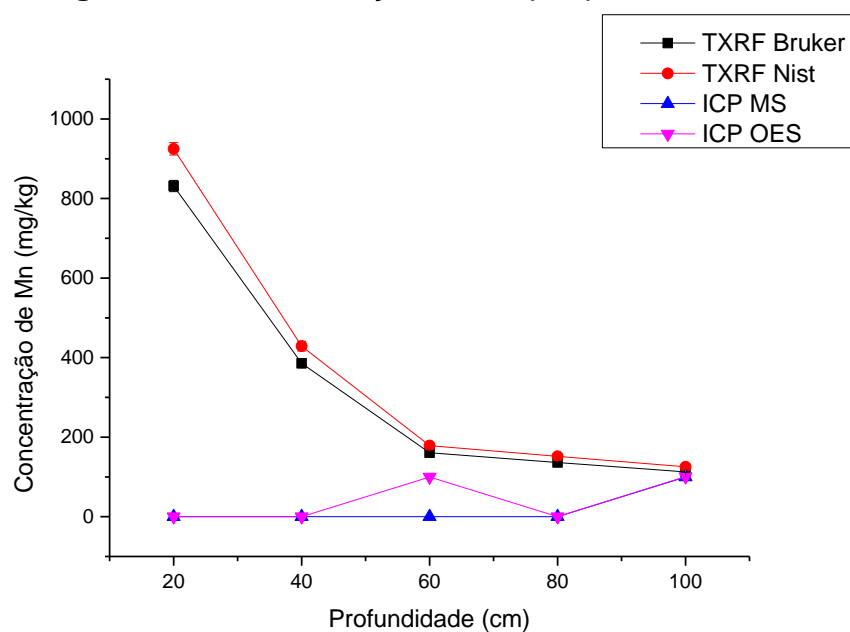
Figura 48 – Concentração de K por profundidade.

A Figura 49 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF, utilizando a sensibilidade Bruker e Nist, e pelas técnicas ICP para o Ca de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

Figura 49 – Concentração de Ca por profundidade.



A Figura 50 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF, utilizando a sensibilidade Bruker e Nist, e pelas técnicas ICP para o Mn de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

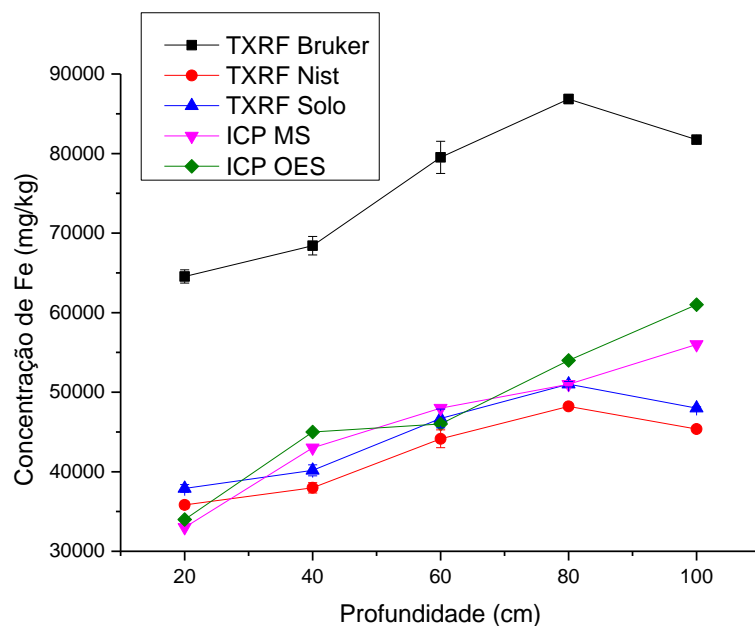
Figura 50 – Concentração de Mn por profundidade.

Para o elemento Fe, além de comparar as concentrações obtidas pela sensibilidade Nist, foram adicionados ao gráfico apresentado na Figura 51 os resultados das concentrações Bruker e “Solo”, o qual refere-se à concentração obtida pela regressão do Fe para as amostras de solos de Taquaraçu, que apresentou um bom resultado, indicando que esta regressão pode ser usada para os calculo das concentrações. A Tabela 46 apresenta os valores de concentração utilizando a sensibilidade Bruker, sensibilidade Nist e sensibilidade Solo de acordo com a profundidade em que a amostra foi extraída.

Tabela 46– Comparação entre concentrações obtidas da sensibilidade Bruker, Nist e Solo.

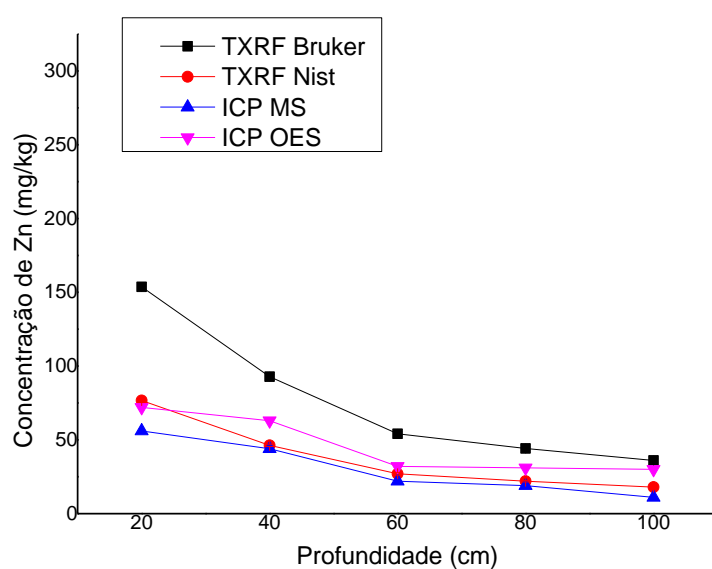
Prof (cm)	Bruker				ICP MS (mg/kg)	ICP OES (mg/kg)
	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Rec MS	Rec OES		
0-20	64543	834	196%	190%	33000	34000
20-40	68420	1166	159%	152%	43000	45000
40-60	79523	2019	166%	173%	48000	46000
60-80	86852	581	170%	161%	51000	54000
80-100	81737	289	146%	134%	56000	61000
Prof (cm)	Nist				ICP MS (mg/kg)	ICP OES (mg/kg)
	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Rec MS	Rec OES		
0-20	36047	463	109%	106%	33000	34000
20-40	38279	647	89%	85%	43000	45000
40-60	37379	1121	78%	81%	48000	46000
60-80	48792	323	96%	90%	51000	54000
80-100	45373	160	81%	74%	56000	61000
Prof (cm)	Solo				ICP MS (mg/kg)	ICP OES (mg/kg)
	Conc (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	Rec MS	Rec OES		
0-20	37902	490	115%	111%	33000	34000
20-40	40179	685	93%	89%	43000	45000
40-60	46699	1186	97%	102%	48000	46000
60-80	51003	341	100%	94%	51000	54000
80-100	47999	170	86%	79%	56000	61000

Figura 51 – Concentração de Fe por profundidade e comparações com diferentes sensibilidades.



A Figura 52 apresenta o gráfico contendo as concentrações obtidas pelo TXRF, utilizando a sensibilidade Bruker e Nist, e pelas técnicas ICP para o Zn de acordo com a profundidade em cm que a amostra foi extraída.

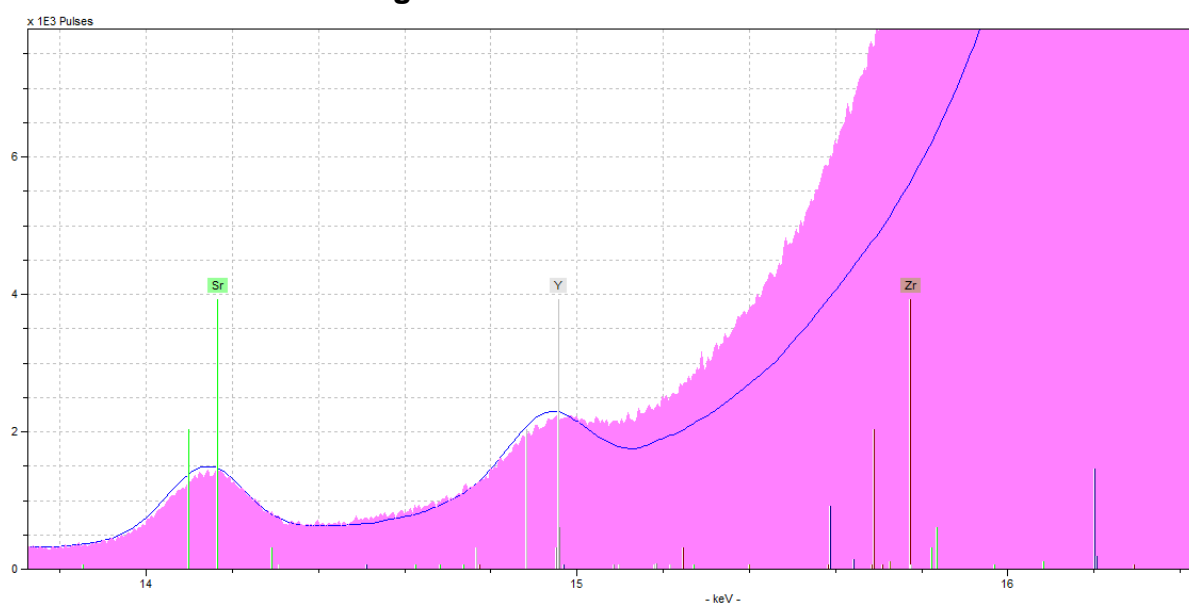
Figura 52 – Concentração de Zn por profundidade.



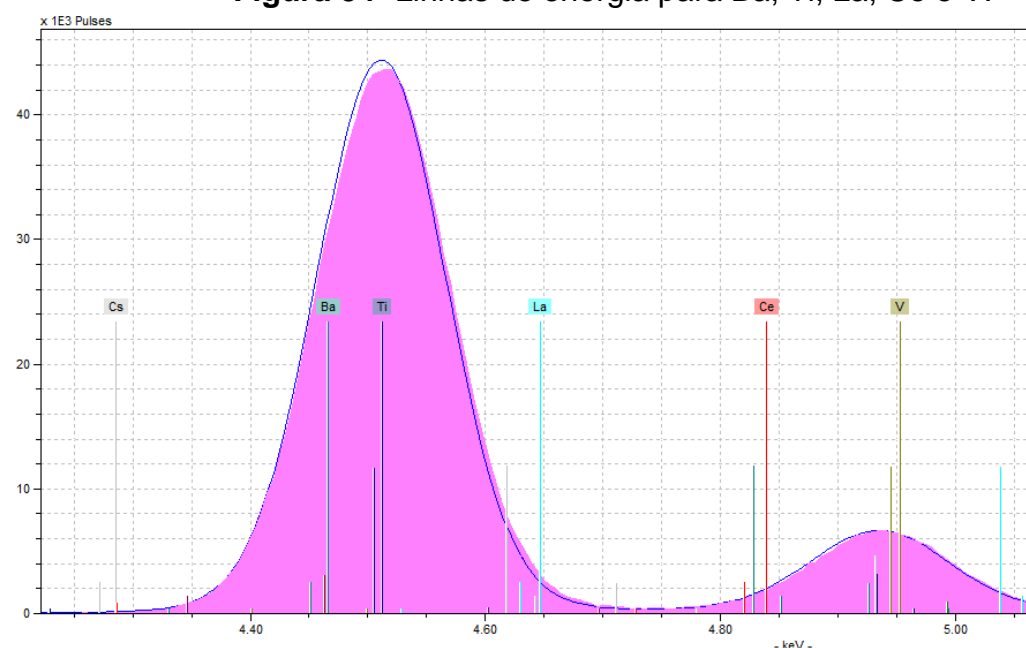
Para o Zn pode-se notar que as concentrações obtidas utilizando a sensibilidade Nist está entre as concentrações das obtidas pelas técnicas de ICP OES e MS.

Analisando os demais elementos quantificados nas amostras do Caldeirão, o elemento Y tem sua concentração comprometida pois o limite de detecção no seu local de energia é elevado, o que conseqüentemente, prejudica o ajuste para obter sua quantificação. A figura 53 apresenta a característica da região de energia.

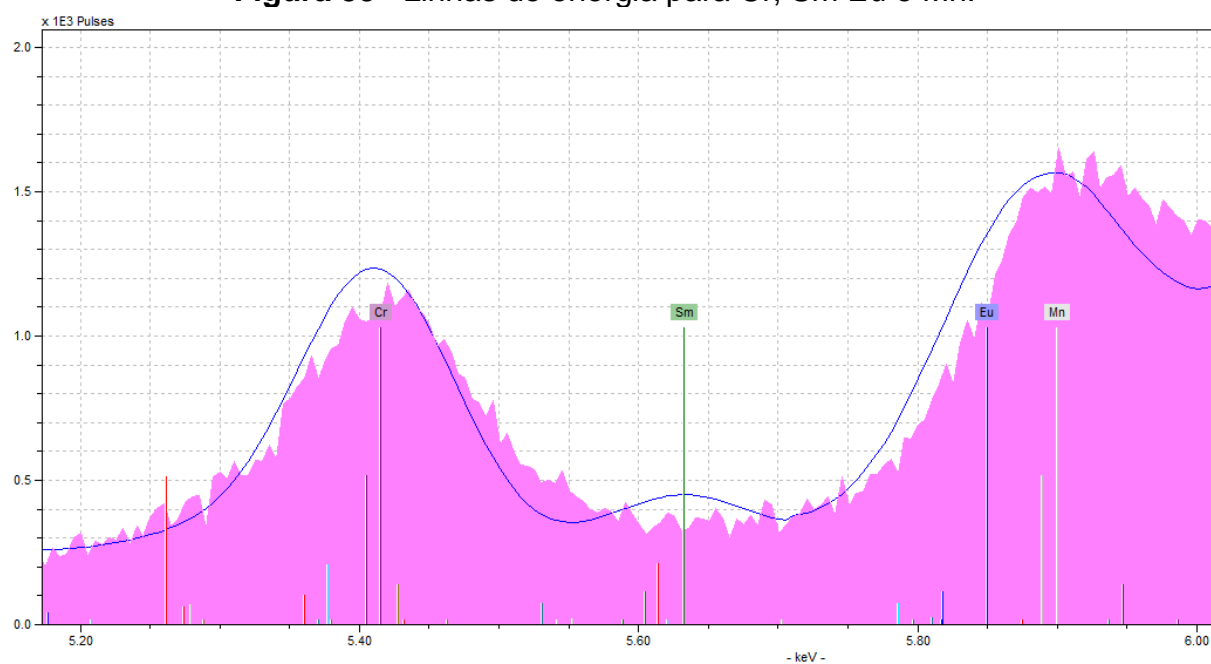
Figura53- Linha do elemento Y.



Os elementos La e Ce têm suas linhas próximas às linhas do Ti Kb e Ka do V, dessa forma, sua concentração pode ser superestimada devido a atribuição de contagens de energia para o elemento La onde, de fato, pertencem ao elementos Ti e V. Pode-se dizer o mesmo para o elemento Ba que está próximo da energia $K\alpha$ do Ti, como esse elemento geralmente encontra-se com concentração elevada, as medidas de Ba, La e Ce são superestimadas.

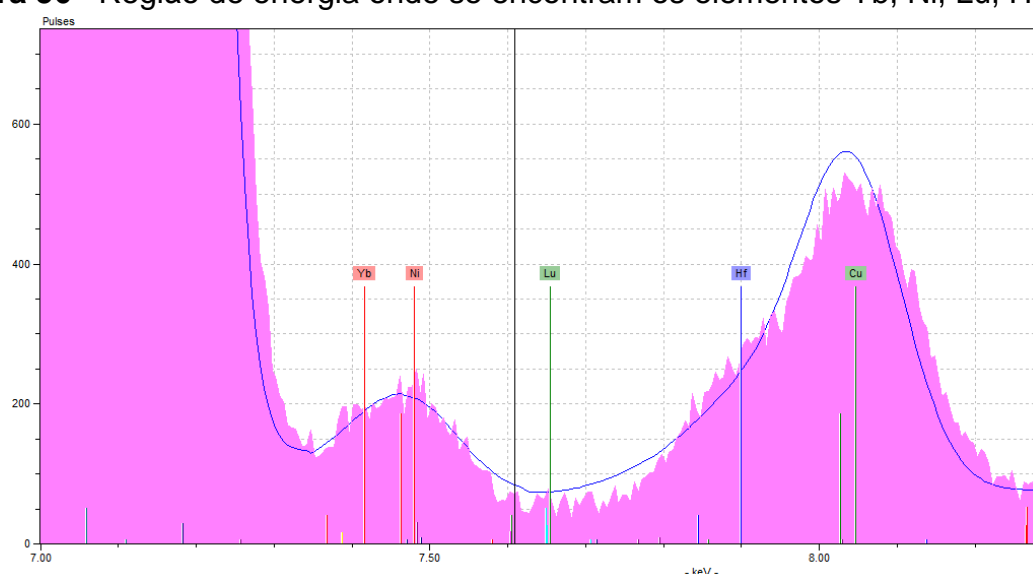
Figura 54- Linhas de energia para Ba, Ti, La, Ce e V.

O elemento Sm encontra-se em uma região de fundo relativamente elevado além de conter linhas do Cr $K\alpha$ e Mn $K\alpha$, conseqüentemente sua quantificação é prejudicada. O mesmo pode-se dizer para o elemento Eu, o qual tem sua quantificação prejudicada pelo Mn $K\alpha$.

Figura 55– Linhas de energia para Cr, Sm Eu e Mn.

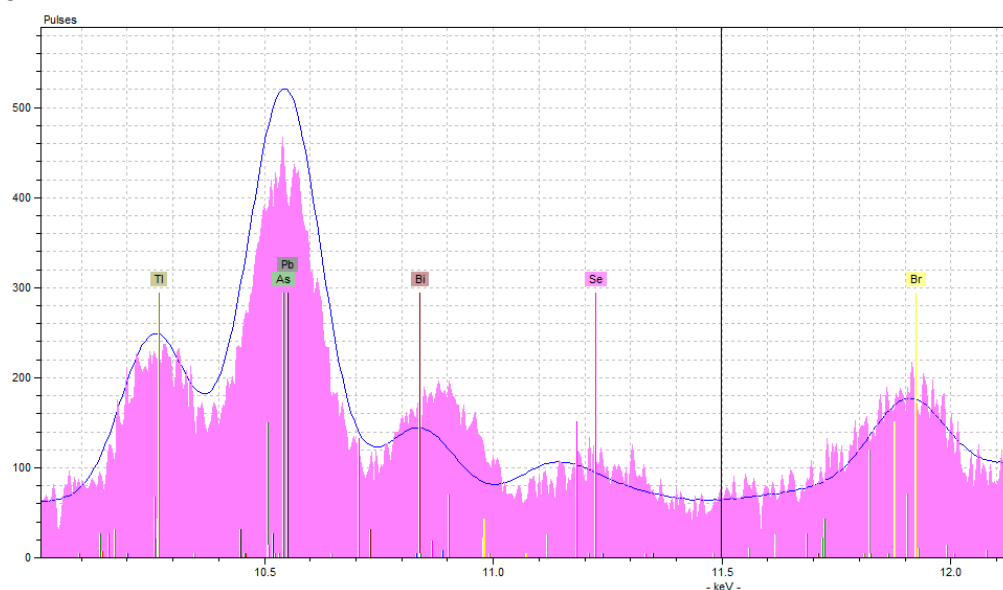
O elemento Yb encontrado com baixas concentrações é provável que sofra efeitos de Pile-up do elemento Ca para energia $K\alpha$, que por sinal, na amostra 17 0-20 os elementos Ca e Yb tiveram suas maiores contagens. A Figura 56 apresenta essa região do espectro. Para o elemento Hf, sua concentração pode estar superestimada, pois está em uma região onde pode ocorrer Pile-up das energias $K\alpha$ do Si e $K\alpha$ do Fe, ambos os elementos encontrados em altas concentrações nas amostras.

Figura 56– Região de energia onde se encontram os elementos Yb, Ni, Lu, Hf e Cu.

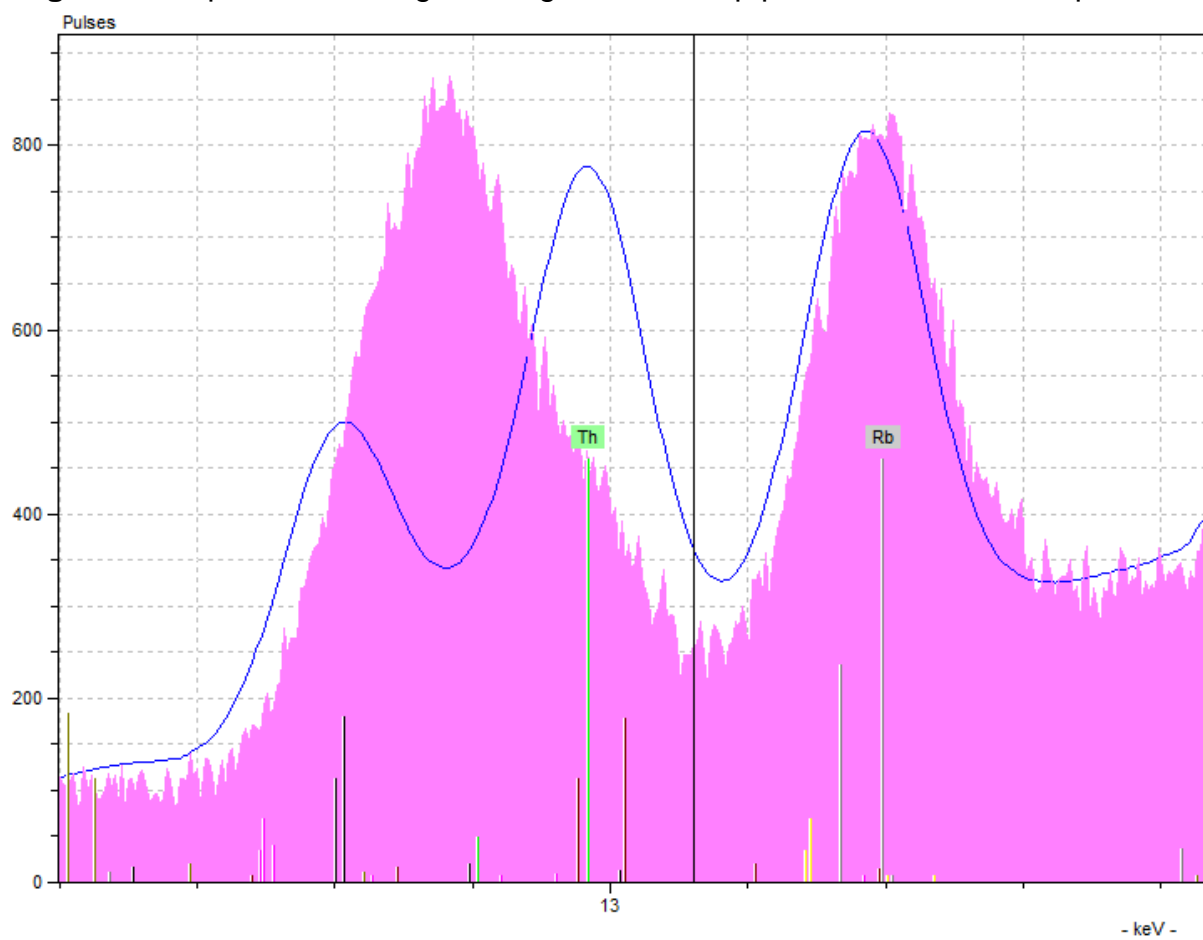


O elemento Pb encontrado em todas as amostras tem sua linha $L\alpha$ próxima da linha $K\alpha$ para o As, o software processa os dados e desconvolui os elementos a partir das demais linhas de detecção para o elemento, no caso, $K\beta$ e $L\beta$ para o As e Pb respectivamente, porém, $L\beta$ do chumbo encontra-se na mesma região do Pile-up de $K\alpha$ do Fe. Dessa forma, a quantificação para o Pb torna-se difícil e sujeita a superestimação para os casos onde há As e altas concentrações de Fe. A Figura 57 apresenta essa região do espectro para a amostra de 17 60-80.

Figura 57- Região do espectro de energia apresentando as linhas para Tl, As, Pb, Bi, Se e Br.



O elemento Th tem sua linha $L\alpha$ próxima da região de Pile-up de $K\alpha$ do Fe, assim, nas amostras que contem uma concentração elevada de ferro a concentração de Fe pode ser superestimada pelo software por atribuir contagens de Pile-up para o elemento Th. A Figura 58 apresenta a região em questão.

Figura 58-Espectro de energia na região de Pile-up para Fe e linha de $L\alpha$ para Th.

Como apresentado, os elementos Y, Ba, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Hf, Pb e Th sofrem com interferências espectrais como pile-up e compton e o ajuste que gera a desconvolução é prejudicada, o que interfere diretamente a qualidade da medida.

5.2.4.2.1 Teste T para as amostras de Caldeirão

Foi aplicado teste T em pares para todas as concentrações dos elementos presentes nas amostras do Campo Experimental do Caldeirão e que foram medidas pela técnica de TXRF. As colunas foram separadas por profundidade e as linhas em elementos. O nível de significância utilizado foi de 5%, ou seja, 95% de confiança.

Tabela 47–Teste T entre as concentrações ICP (MS e OES) e TXRF.

Resultado do teste estatístico t de Student - MEDIDO X CERTIFICADO ICP											
profundidade (cm) →		0-20		20-40		40-60		60-80		80-100	
elemento ↓		MS	OES	MS	OES	MS	OES	MS	OES	MS	OES
1	Na	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
2	Mg	S	S	S	S	S	N	S	N	S	N
3	Al	N	N	N	S	N	N	N	S	N	S
4	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	P	N	N	S	N	S	-	S	S	S	N
6	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Ar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	K	N	N	N	N	N	N	S	N	S	N
10	K corrig	N	N	N	N	N	N	S	N	N?	N
11	Ca	N	N	N	N	S	S	N	N	N	N
12	Ca corrig	N	N	N	N	S	S	N	N	N	N
13	Sc	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
14	Ti	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
15	V	N	N	S	S	N	N	N	N	S	S
16	V corrig	N	N	S	S	N	N	N	N	S	S
17	Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
18	Cr corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
19	Mn	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
20	Mn corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
21	Fe	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
22	Fe corrig	N	N	N	N	N	S	N	N	N	N
23	Co	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
24	Co corrig	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
25	Ni	N	N	S	N	S	N	N	N	S	N
26	Ni corrig	N	N	N	N	S	N	S	N	S	N
27	Cu	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
28	Cu corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
29	Zn	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
30	Zn corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
31	Ga	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	Ga corrig	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	As	S	S	S	S	N	S	S	S	S	S

(Continuação)											
34	As corrig	S	S	S	S	N	S	S	S	S	S
35	Se	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
36	Se corrig	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
37	Br	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	Rb corrig	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	Sr	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
41	Sr corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
42	Y	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
43	Zr	N	N	S	N	N	N	N	N	N	N
44	Mo	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
(Continuação)											
45	Ag	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
46	Sb	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S
47	Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	Ba	N	N	S	N	N	N	N	N	S	N
49	Ba corrig	N	N	S	N	N	N	N	N	S	N
50	La	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51	Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52	Sm	N	N	N	N	N	N	-	-	-	-
53	Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57	W	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
58	Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
59	Tl	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
60	Tl corrig	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
61	Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
62	Pb corrig	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
63	Bi	S	S	S	S	N	S	N	S	S	S
64	Bi corrig	N	N	N	S	N	N	N	N	N	S
65	Th	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
66	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

Legenda:

N	Valor medido estatisticamente diferente da referência ao nível de significância de 5%.
S	Valor medido estatisticamente igual à referência ao nível de significância de 5%.
-	Sem referência para comparação.

O teste T aplicado nas concentrações não reflete a comparação estatística ideal, uma vez que, a comparação entre os resultados de TXRF e ICP foi feita utilizando-se apenas de uma concentração por amostra sem seu respectivo desvio informado pelas técnicas de ICP MS e OES, as quais apresentam valores divergentes entre si dependendo do elemento em questão. Mesmo diante dessa

limitação, as medidas obtidas pela técnica de TXRF apresentaram resultados dentro do nível de significância de 5% o que pode-se considerar satisfatório.

5.2.5 Teste de Repetibilidade

A fim de verificar se os valores de concentração, calculadas pelo Software Spectra 7.0, variavam na medida de uma mesma amostra, foram preparados três discos de acrílico onde no centro do mesmo foi depositado 10 μL da amostra contendo padrão interno de Ga. Os resultados são apresentados nas tabelas 48, 49 e 50. As Figuras 59, 60 e 61 apresentam os espectros de energias sobrepostos.

Tabela 48– Concentrações, desvios e recuperação dos elementos na amostra 17 0-20.

Elemento	Conc. Média (mg/L)	Desvio (mg/L)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
			Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação
Al	685	17	651,2	2,3	105%	693,7	2,2	99%	708,7	2,4	97%
Si	1719	42	1768,4	2,9	97%	1635,8	2,5	105%	1753,5	2,8	98%
P	43,88	0,40	44,11	0,32	99%	43,09	0,28	102%	44,43	0,31	99%
S	1,371	0,080	1,523	0,039	90%	1,250	0,032	110%	1,339	0,035	102%
Cl	89,69	0,34	90,36	0,26	99%	89,46	0,23	100%	89,26	0,25	100%
K	13,50	0,15	13,206	0,061	102%	13,667	0,056	99%	13,637	0,061	99%
Ca	54,60	0,86	52,93	0,11	103%	55,07	0,10	99%	55,80	0,10	98%
Ti	132,9	2,4	128,14	0,14	104%	134,79	0,12	99%	135,74	0,13	98%
V	1,220	0,072	1,077	0,014	113%	1,287	0,013	95%	1,296	0,014	94%
Cr	1,763	0,028	1,721	0,014	102%	1,750	0,013	101%	1,817	0,014	97%
Mn	8,20	0,13	7,964	0,024	103%	8,246	0,022	99%	8,398	0,024	98%
Fe	569,4	9,0	551,56	0,22	103%	577,36	0,20	99%	579,36	0,20	98%
Ni	0,1453	0,0032	0,1450	0,0040	100%	0,1400	0,0030	104%	0,1510	0,0040	96%
Cu	0,532	0,010	0,5440	0,0040	98%	0,5130	0,0040	104%	0,5400	0,0040	99%
Zn	1,383	0,023	1,3370	0,0060	103%	1,4040	0,0060	99%	1,4090	0,0060	98%
Se	0,0210	0,0010	0,0230	0,0020	91%	0,0200	0,0020	105%	0,0200	0,0020	105%
Br	0,0507	0,0027	0,0560	0,0020	90%	0,0490	0,0020	103%	0,0470	0,0020	108%
Rb	0,279	0,014	0,2540	0,0040	110%	0,3040	0,0030	92%	0,2790	0,0040	100%
Sr	0,865	0,019	0,8270	0,0050	105%	0,8810	0,0050	98%	0,8880	0,0050	97%
Y	0,830	0,026	0,8800	0,0070	94%	0,7930	0,0060	105%	0,8170	0,0070	102%
Ba	5,92	0,12	5,719	0,041	104%	5,928	0,038	100%	6,118	0,042	97%
Pb	0,709	0,035	0,6490	0,0040	109%	0,7690	0,0040	92%	0,7100	0,0050	100%
Bi	0,277	0,018	0,2460	0,0030	112%	0,3080	0,0030	90%	0,2760	0,0030	100%

As recuperações variaram entre 90~110% e apresentam um baixo desvio padrão da média, evidenciando que a amostra pipetada no centro do disco de acrílico encontra-se homogênea.

Figura 59- Espectro de energia resultante de 3 medidas referente a mesma amostra (17 0-20).

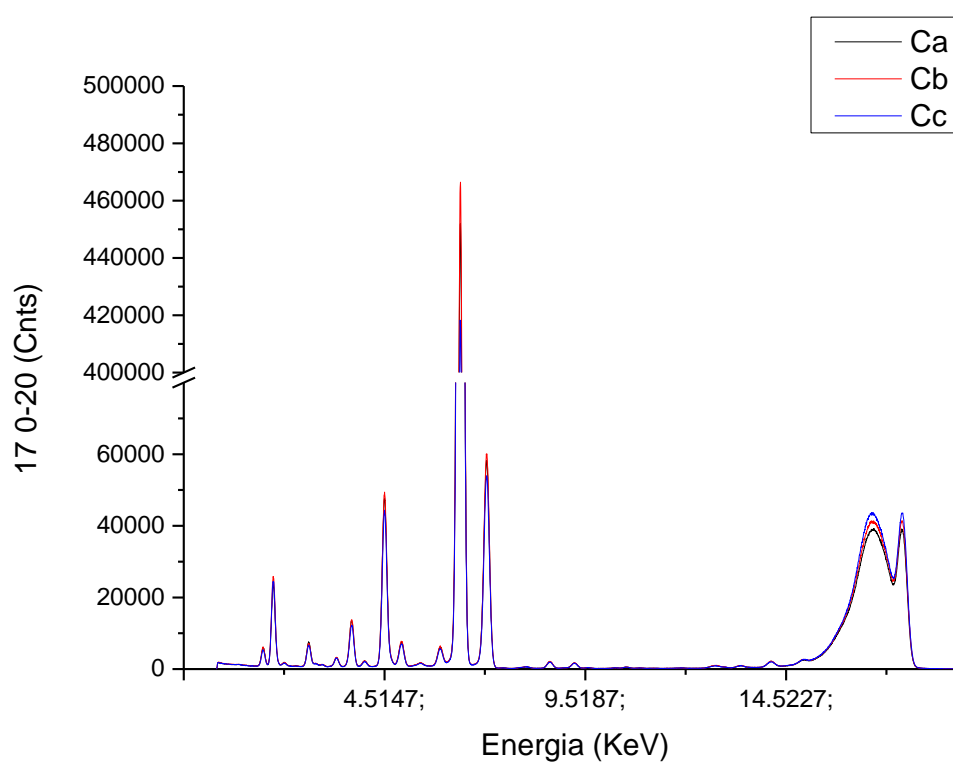


Tabela 49 - Concentrações, desvios e recuperação dos elementos na amostra IPT 32+122.

Elemento	Conc. Média (mg/L)	Desvio (mg/L)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
			Conc.(mg/l)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc.(mg/l)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc.(mg/l)	Desvio (mg/L)	Recuperação
Mg	218,2	7,4	232,0	2,9	94%	215,7	3,0	101%	206,8	2,6	105%
Al	164,2	3,4	166,01	0,83	99%	157,64	0,82	104%	169,06	0,85	97%
Si	392,8	7,2	391,11	0,96	100%	381,37	1,0	103%	406,05	1,0	97%
P	2,36	0,35	2,387	0,051	99%	2,959	0,058	80%	1,743	0,044	136%
Cl	24,7	1,9	24,47	0,10	101%	28,13	0,11	88%	21,57	0,092	115%
K	2,258	0,025	2,243	0,031	101%	2,308	0,032	99%	2,224	0,031	100%
Ca	35,17	0,27	34,678	0,076	100%	35,608	0,079	100%	35,231	0,078	100%
Sc	912,2	1,3	909,57	0,46	94%	913,56	0,48	105%	913,34	0,46	101%
Cr	0,775	0,024	0,822	0,013	98%	0,740	0,013	102%	0,764	0,013	100%
Mn	0,2093	0,0020	0,2130	0,0060	100%	0,2060	0,0060	101%	0,2090	0,0060	99%
Fe	1,698	0,014	1,7000	0,0090	99%	1,6740	0,0090	101%	1,7210	0,0090	99%
Co	116,50	0,80	117,181	0,073	94%	114,902	0,074	109%	117,415	0,073	98%
Ni	0,0413	0,0018	0,0440	0,0030	99%	0,0380	0,0030	100%	0,0420	0,0030	102%
Cu	0,2387	0,0020	0,2420	0,0030	92%	0,2390	0,0030	105%	0,2350	0,0030	103%
Zn	0,0960	0,0040	0,1040	0,0020	101%	0,0910	0,0020	101%	0,0930	0,0020	97%

Na amostra de padrão binário IPT 32 e IPT 122, o elemento P apresentou uma recuperação de 136% na medida 3, provavelmente essa flutuação foi ocasionada por sua baixa concentração na amostra. Para os demais elementos as recuperações ficaram próximas e apresentaram um baixo desvio padrão da média, evidenciando que a amostra está homogênea no disco.

Figura 60- Espectro de energia resultante de 3 medidas referente a mesma amostra (IPT 32+122).

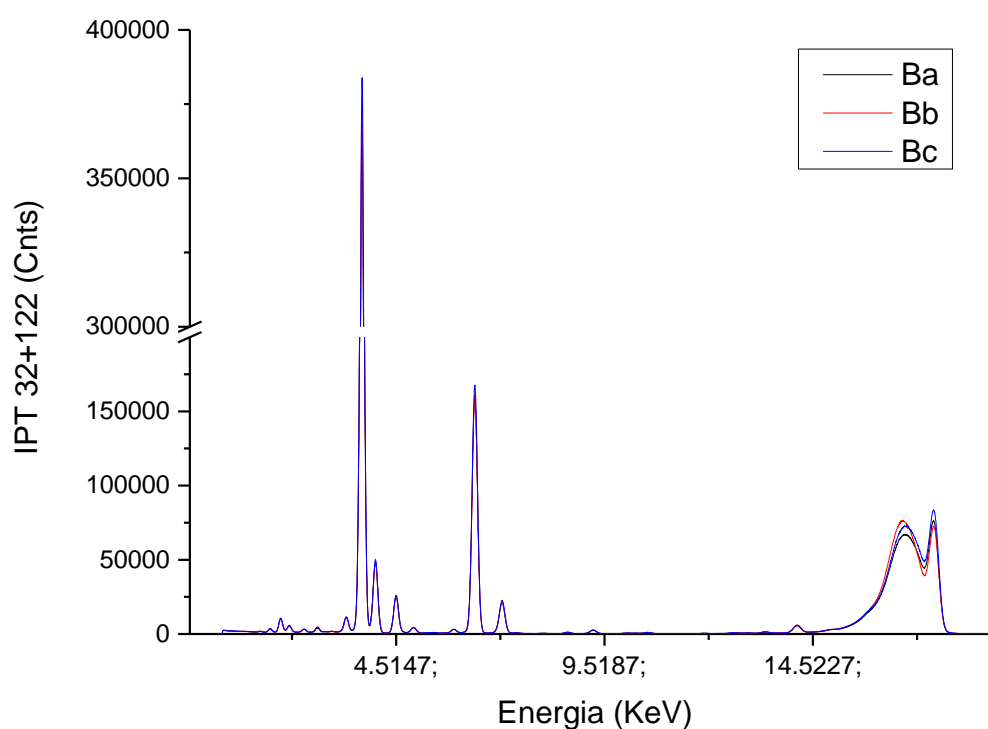
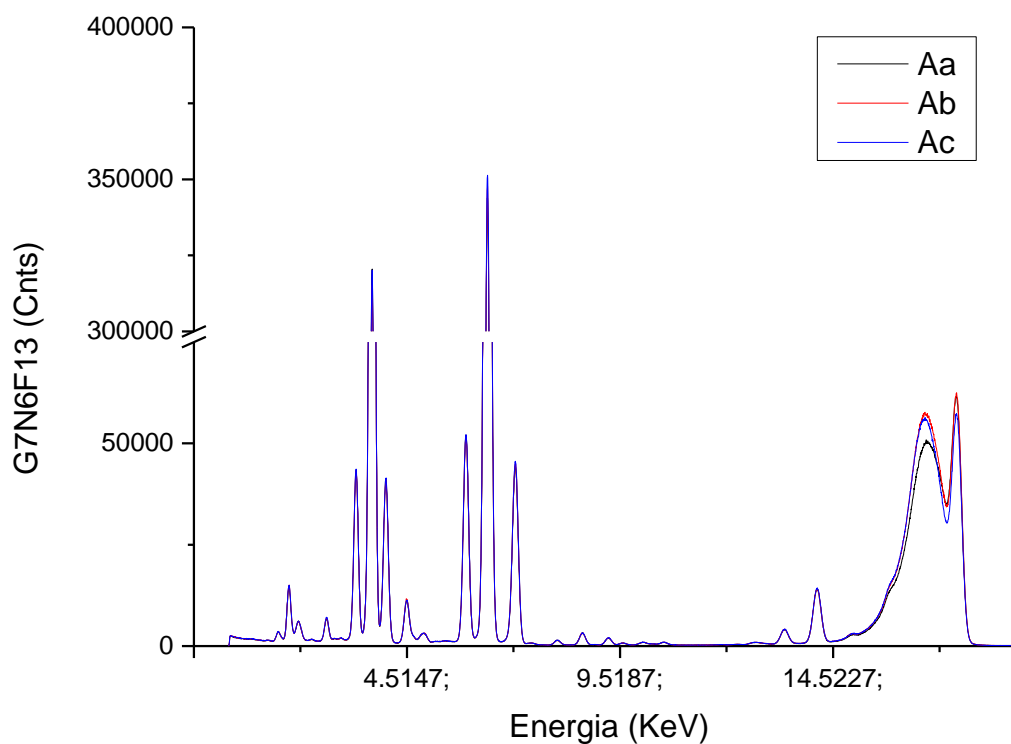


Tabela 50- Concentrações, desvios e recuperação dos elementos na amostra G7N6F13.

Elemento	Conc. Média (mg/L)	Desvio (mg/L)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
			Conc.(mg/l)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc.(mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação	Conc.(mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação
Al	183,1	2,9	178,2	1,0	103%	188,3	1,1	97%	182,8	1,0	100%
Si	844,9	4,1	852,5	1,7	99%	843,7	1,7	100%	838,6	1,7	101%
P	73,97	0,73	72,52	0,35	102%	74,49	0,36	99%	74,89	0,35	99%
Cl	61,25	0,74	61,39	0,18	100%	59,90	0,18	102%	62,47	0,19	98%
K	4,078	0,042	4,150	0,044	101%	4,077	0,045	98%	4,006	0,044	101%
Ca	215,0	2,0	213,6	0,24	101%	219,0	0,24	98%	212,41	0,24	101%
Sc	1132	13	1118,74	0,55	96%	1158,08	0,58	106%	1118,35	0,56	98%
Cr	0,391	0,011	0,407	0,013	100%	0,369	0,013	100%	0,397	0,013	99%
Mn	0,4097	0,0012	0,408	0,010	101%	0,409	0,011	98%	0,412	0,010	101%
Fe	66,32	0,66	65,67	0,06	100%	67,644	0,064	99%	65,645	0,063	101%
Ni	359,1	1,5	358,31	0,16	101%	361,96	0,17	97%	356,90	0,16	101%
Cu	0,3837	0,0057	0,3780	0,0040	102%	0,3950	0,0050	98%	0,3780	0,0040	100%
Zn	0,747	0,010	0,7310	0,0050	101%	0,7640	0,0050	98%	0,7460	0,0050	101%
Br	1,828	0,017	1,8110	0,0060	100%	1,8620	0,0060	93%	1,8100	0,0060	108%
Rb	0,01300	0,00058	0,0130	0,0020	100%	0,0140	0,0020	100%	0,0120	0,0020	100%
Sr	1,66967	0,00033	1,6690	0,0050	101%	1,6700	0,0050	99%	1,6700	0,0050	100%
Sb	6,135	0,036	6,0740	0,0090	100%	6,198	0,010	98%	6,132	0,0090	102%
Ba	34,33	0,34	34,29	0,10	99%	34,94	0,11	99%	33,76	0,10	101%
Tl	55,49	0,38	55,94	0,11	101%	55,80	0,11	98%	54,74	0,11	101%
Pb	0,3280	0,0040	0,3240	0,0030	102%	0,3360	0,0030	99%	0,3240	0,0030	100%
Bi	0,7610	0,0062	0,7490	0,0040	103%	0,7700	0,0040	95%	0,7640	0,0040	103%

Para a amostra de solo arqueológico de Taquaraçu, as concentrações das três medidas obtiveram resultados próximos de 100% para todos os elementos. Por apresentar baixo desvio padrão da média, a amostra é considerada homogênea no disco.

Figura 61- Espectro de energia resultante de 3 medidas referente a mesma amostra (G7N6F13).



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras certificadas de argila e calcário foram quantificadas e suas concentrações apresentaram melhora na recuperação com a utilização de digestão ácida de 1 ml de HNO₃ e 1 ml de HCl, concluindo dessa maneira que a digestão ácida para amostras com um variedade grande de elementos e faixa de concentração é procedimento essencial a ser adotado para esse tipo de análise.

A composição binária de IPT 32 e 122 e suas diluições apresentaram variação de concentração conforme as diluições foram aumentando, uma hipótese para evitar esse problema é a melhoria no momento da coleta da amostra utilizando um agitador magnético. Além disso, o fato de o padrão binário ser macerado e peneirado juntos pode ter alterado a proporção final que foi submetida à digestão ácida. Novas medidas com os IPT sendo adicionados apenas na etapa final do procedimento de digestão podem sanar essa dúvida.

Os padrões certificados de água foram de extrema importância para esse trabalho. A partir das análises das concentrações certificadas e das intensidades relativas foi possível obter novas sensibilidades elementares. Os elementos que tiveram maior ajuste foram: Zn com acréscimo de 101% em relação a sensibilidade Bruker e Fe com acréscimo de 80%; ambos elementos tiveram concentrações coerentes com as obtidas por ICP o que implica que se apenas fosse utilizado as sensibilidades Bruker as concentrações não apresentariam tais recuperações.

Os elementos Mg, Al, P, Ca, Fe, Cu, Zn e Mn são citados na literatura como elementos marcadores de atividade antropológica. Estes elementos foram encontrados nas amostras do Caldeirão com concentrações próximas às técnicas de ICP, dessa forma, abre-se a oportunidade de utilizar a metodologia desenvolvida neste trabalho para aplicações na área arqueométrica. Sendo que, como realizado nas amostras de Taquaraçu para o Fe, os elementos podem ter suas sensibilidades calibradas para uma melhor análise para esse tipo de matriz. Como apresentado por Towett, et. al. (2013), a recalibração do sistema de TXRF foi necessária para análise de solos e as recuperações comparadas com ICP MS ficaram em média de 80% para os elementos biomarcadores.

A recuperação mais próximas em relação as concentração obtidas pelas técnicas de referência para cada elemento biomarcador foi de 100% para o Fe no sítio de Taquaraçu, para o Campo Experimental de Caldeirão o Al chegou a 94%,

P obteve uma recuperação de 114%, Ca apresentou recuperação de até 86%, Fe atingiu 96% de recuperação, Cu foi superestimado e obteve recuperação de 166%, Zn apresentou recuperação de 105% e Mn 107%.

As análises das amostras filtradas apresentaram uma melhor recuperação para elementos Al, P, K, Ca, Ti, Cr para 17 40-60 e P, Ti, V e Cr para 17 60-80. Para os demais elementos a metodologia de análise sem filtragem mostrou-se melhor. Novas filtrações utilizando outras amostras solos podem indicar uma nova etapa no procedimento metodológico aplicado nesse trabalho.

A quadra G7 do sítio arqueológico de Taquaraçu apresenta características de interação antrópica e os resultados obtidos pelo TXRF para as concentrações de Al, Fe, Mn, Zn e Cr, as quais se elevam de acordo com a profundidade do nível estratigráfico, está de acordo com os dados arqueológicos da região e análise dos elementos por outras técnicas.

Devido às altas concentrações para os elementos Ca e Fe, faz-se necessária a devida correção dos respectivos *pile-ups*. O software Spectra 7.0 não possui em sua programação a devida correção para picos-soma, e a orientação da própria empresa é que se altere o intervalo de energia atribuída para o Th (por exemplo, para Pile-up $K\alpha$ do Fe) e, por final, elimine o Th do cálculo de quantificação. Esse procedimento torna-se inviável ao trabalho, pois tem-se interesse na presença e quantificação do Th e dos demais elementos que sofrem com o efeito de *pile-up*.

A metodologia de análise pelo TXRF Picofox utilizada nesse trabalho foi testada com padrões de água, argila, calcário, composição binária, solos arqueológicos de duas regiões distantes e os resultados obtidos foram de satisfatórios a bons, dependendo dos elementos considerados. Os principais elementos considerados como sinalizadores de atividade antropológica foram quantificados. Tendo em vista o rápido preparo de amostras, a dinâmica analítica e o custo agregado ao trabalho, a técnica de TXRF pode ser uma alternativa viável na área da arqueometria.

Os objetivos do trabalho foram fornecer maiores informações sobre os elementos inorgânicos presentes nos solos arqueológicos para corroborar com os estudos arqueológicos da região, além de levantar novas hipóteses para o desenvolvimento de novos projetos utilizando o TXRF como técnica analítica para amostras dessa natureza. Tendo em vista os resultados obtidos, os objetivos foram

alcançados e novos trabalhos deverão ser desenvolvidos visando a melhoria da metodologia.

REFERENCIAS

APPOLONI, C. R. Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria. **Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear** – Universidade Estadual de Londrina PR, Etapa 1, Item 1, 2006.

APPOLONI, C. R.; Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria – **Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear** - Universidade Estadual de Londrina PR, 2007.

BRUKER. **S2 Picofox – Technical Details**. Disponível em: <<http://www.bruker.com/en/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-spectrometry/s2-picofox/technical-details.html>>. Acesso em: 15 abr. 2013

CAMPOS, M. C. C.; RIBEIRO, M. R.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; RIBEIRO FILHO, M. R.; SOUZA, R. V. C. C.; ALMEIDA, M. C. *Caracterização e Classificação de Terras Pretas Arqueológicas na região do Médio Rio Madeira*. **Bragantia**, v. 70, p. 18-27, 2011.

CESAREO, R. **X-ray physics: Interaction with matter, production, detection**. Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 23, No 7, 2000.

COSTA, M. L.; KERN, D. C.; PINTO, A. H. E.; SOUZA, J. R. T. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from Lower Amazon Region, Brazil: chemistry and geochemical evolution. **Acta Amazonica**, v. 34, p. 375-386, 2004.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema Brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa; Rio de Janeiro; Embrapa Solos, 2013. 353 p.

EPA. 1996. **“Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils”** Revision 2.

HERAS, M. G.; RUIZ, R. F.; TORNERO, J. D. *Analysis of Archaeological Ceramics by TXRF and Contrasted with NAA*. **Journal of Archaeological Science**, v. 24, p. 1003-1014, 1997.

HEU, 2013. **Homem Espírito e Universo**. Disponível em: <<http://www.guia.heu.nom.br/ondas.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2016

HIGHT PURITY STANDARDS. **DWPS Primary Drinking Water Metals**. 2009. Disponível em <http://highpuritystandards.com/dwps-primary-drinking-water-metals/> Acesso em: 10 jan. 2017

IKEOKA, R. A. **Análise de cerâmicas arqueológicas do sambaqui do bacanga (São Luís, MA) por EDXRF Portátil**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 133p. 2009.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 1763-103– IPT 32 Argila Plástica (Saracuruna)**. 2011-a. 3p.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 1770-103 – IPT 42 Argila (São Simão)**. 2011-b. 3p.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 1757-103 – IPT 122 Calcário Dolomítico (Votorantim)**. 2011-c. 3p.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3 ed. Michigan. J. Wiley % Sons, INC, 2000.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. Ed. Second Revised. 1994.

LIMA, H.N. **Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 176p. (Tese de Doutorado).

LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C. Pedogenesis and pre-Columbian land use of “Terra PretaAnthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**, v. 110, p. 1-17, 2002.

LIMA, H. N.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; KER, J. C.; LIMA, A. M. N. Mineralogia e química de três solos de uma toposseqüência da Bacia Sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 59-68, 2006.

MACEDO, R. S.; Teixeira, W. G.; Corrêa, M. M.; Martins, G. C.; Torrado, P. V. Pedogenetic processes in anthrosols with pretic horizon (Amazonian Dark Earth) in Central Amazon, Brasil. **PLos One** **12(5): e0178038**. 19p. 2017. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0178038>

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

MUNDIM, K. **Efeito Compton**. 2008. Disponível em: <<http://www.ensinoadistancia.pro.br/ead/qg/aula-4/fig19-1.gif>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e Reflexão Total (TXRF)**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999. 32p.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. **Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1640**. 2008. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archive/1640.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. **Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1643e**. 2009. Disponível em <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archive/1643e.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NOGUEIRA, 2016. **HypeScience**. Disponível em: <<http://hypescience.com/wp-content/uploads/2010/01/primeiro-raio-x-2.jpg>>. Acesso em: 17 set.2016.

PARREIRA, P. S. **Implantação da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para a determinação de tório e urânio em amostras de interesse agrícola e ambiental**. Tese (doutorado), Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 111p. 2000.

QUOIRIN, N. S. R. **Raios X**. 2009. Disponível em: <<http://www.oocities.org/tomografiademadeira/raiosx.html>>. Acesso em 10 abr. 2016.

ROOSEVELT, A. C. Arqueologia Amazônia. In: CUNHA, M. C. (Ed.). **História dos índios no Brasil**. São Paulo: Cia. das Letras, 2002. P. 53-86.

SCB, 2016. **Sociedade Criacionista Brasileira**. Disponível em: <http://www.scb.org.br/fc/imagens/FC58_Radiacao.JPG>. Acesso em: 20 nov. 2016.

SILVA, R. M. C, NASCIMENTO FILHO, V. F., APPOLONI, C. R. **Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia**. Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Publicação técnica, 2004. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

TAUBE, P. S.; HANSEL, F. A. ;MADUREIRA, L. A. S.; TEIXEIRA, W. G. Organic geochemical evaluation of organic acids to asses anthropogenic soil deposits of Central Amazon, Brazil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 58, p.96-106, 2013.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de radioproteção e dosimetria**, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2003

TEIXEIRA, W. G.; LIMA, R. A. de. O solo modificado pelo homem (solo antrópico) como artefato arqueológico. In: SEMINÁRIO PRESERVAÇÃO DE PATRIMÔNIO ARQUEOLÓGICO, 4., 2016, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins, 2016. p. 123-147.

TOWETT, E.K., SHEPHERD, K.D, CADISCH. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). **Science of the Total Environment**. G. 2013. 463–464: 374–388.

TUDELA, D. R. G. **Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, MG**. 2013. 101 p. Dissertação

(Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

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