



DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

Ana Cristina Moraes da Costa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro

Junho de 2014

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

Ana Cristina Moraes da Costa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Inayá Corrêa Barbosa Lima, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Dr. Cláudio de Carvalho Conti, D.Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2014

Costa, Ana Cristina Moraes da

Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total/
Ana Cristina Moraes da Costa – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIII, 127 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 105-122.

1. Fluorescência de raios X. 2. Reflexão total. 3. Guia de onda. I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

*“A vida é o dever que nós trouxemos para fazer em casa.
Quando se vê, já são seis horas!
Quando se vê, já é sexta-feira!
Quando se vê, já é natal...
Quando se vê, já terminou o ano...
Quando se vê perdemos o amor da nossa vida.
Quando se vê passaram 50 anos!
Agora é tarde demais para ser reprovado...
Se me fosse dado um dia, outra oportunidade, eu nem olhava o relógio.
Seguiria sempre em frente e iria jogando pelo caminho a casca dourada e inútil das
horas...”*

(O Tempo – Mário Quintana)

Aos meus filhos João Victor e Pedro Henrique.

AGRADECIMENTOS

Há pessoas ímpares, exclusivas, únicas, e que, em algum momento, tiveram presença marcante na minha trajetória de vida. Pessoas que, sem sombra de dúvida, tenho uma dívida enorme, infinita e vou levar registrada na memória para sempre:

- O meu orientador, Prof. Ricardo Tadeu Lopes (PEN/COPPE/UFRJ), pela grande oportunidade, ajuda e acolhida, no mestrado e agora no doutorado, permitindo o desenvolvimento deste trabalho. Uma pessoa muito especial, sensível e amiga que sempre me estendeu a mão e me incentivou a seguir em frente, apesar das minhas limitações;
- O Prof. Marcelino José dos Anjos (Instituto de Física/UERJ) pela colaboração imprescindível. Sem a ajuda dele nada teria sido possível. Admiro a empolgação e o brilho no olhar dele a cada descoberta, apesar dos anos de experiência;
- O prof. Carlos José Ribas D'Ávila (Poli/UFRJ) pela sensibilidade em entender que não queria ficar de braços cruzados esperando o “tempo” passar. Mais que um chefe, um amigo de verdade.

Não poderia deixar de citar outros professores que tenho um carinho especial e que, de alguma forma, também me ajudaram a chegar aqui:

- O prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus (PEN/COPPE/UFRJ) - Uma pessoa com um olhar amigo e que nunca me negou ajuda no mestrado e agora no doutorado. Agradeço também pelas preciosas sugestões e pelo empréstimo dos refletores para a realização deste trabalho;
- A prof. Vergínia Reis Crispim (PEN/COPPE/UFRJ) - Uma ótima professora e que sempre tinha uma palavra amiga de incentivo no mestrado;
- O prof. Ademir Xavier da Silva (PEN/COPPE/UFRJ) – Mostrou-se muito atencioso e paciente comigo na disciplina de “Problemas de Simulação de Monte Carlo” no doutorado;
- A Prof. Inayá Corrêa Barbosa Lima (PEN/COPPE/UFRJ) e o Dr. Claudio de Carvalho Conti (IRD) - Por terem aceitado o convite para participação na Banca do Exame de Qualificação e agora na banca da defesa do doutorado.

Um agradecimento também especial aos meus amigos:

- Ramon dos Santos, Jackson Machado, Cláudia Mota, Paulo Monteiro (guia e amigo de

- anos) – Pela ajuda na coleta das amostras de água no Parque Estadual da Pedra Branca;
- Ilka Taam (*in memorium*), amiga-irmã do mestrado - Em um momento difícil da minha vida, ela que me apoiou e apontou caminhos. Nunca vou me esquecer de você, amiga, onde quer que esteja! Essa conquista é nossa;
 - Isabel Cristina (IRD), outra amiga especial, da mesma época que a Ilka.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários do Laboratório de Instrumentação Nuclear/UFRJ, especialmente ao Ubiratan Barbosa de Araújo pela confecção das peças do sistema de TXRF, e também a todos os funcionários do Programa de Engenharia Nuclear/UFRJ, especialmente a funcionária Liliane Oliveira da Rocha que sempre foi muito atenciosa comigo.

Em último lugar na citação, mas em primeiro lugar no meu “coração”, minha família. Nada faria sem o suporte dela:

- Aos meus amores e razão da minha existência, meus filhos. Eles que dão sentido a minha vida e leveza ao meu ser;
- Ao meu marido, meu referencial, meu porto seguro, que também é de grande importância na minha vida;
- Aos meus pais Arlindo e Edilza; as minhas queridas tias Hélia (*in memorium*), Avany (minha mãe do coração) e Zelide; ao meu irmão Helton; a minha querida prima-irmã Tereza Cristina e aos meus sobrinhos Luiz Alberto e Angelo.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR REFLEXÃO TOTAL

Ana Cristina Moraes da Costa

Junho/2014

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a caracterização de um sistema portátil de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) constituído por um tubo de raios X de 15 W, com ânodo de ouro, um guia de onda constituído por duas placas paralelas de lucite, um detector Si-PIN e refletores de quartzo. O sistema portátil foi avaliado e caracterizado a partir de testes de repetibilidade, variação angular, otimização da posição do feixe de raios X, levantamento da curva de sensibilidade, limite de detecção (LD), precisão e acurácia. Posteriormente, realizou-se uma aplicação na área ambiental a partir da análise de amostras de águas superficiais de dois Rios do Parque Estadual da Pedra Branca. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos na linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). No teste de repetibilidade, o sistema portátil apresentou um coeficiente de variação igual a 2,0 %. O LD ficou entre $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ ($18 \leq Z \leq 31$). A precisão e acurácia foram de aproximadamente 16% e 10%, respectivamente. Na análise das amostras dos rios foram detectados os elementos: S, Cl, K, Ca, Fe, Cu e Zn. Comparando os resultados quantitativos com o sistema de TXRF do LNLS não foram encontradas diferenças significativas nas concentrações elementares. O sistema portátil de TXRF mostrou-se eficiente, provando que é possível produzir fluorescência de raios X com um sistema de baixo custo usando um tubo de raios X de baixa potência e um detector compacto de Si-PIN.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A PORTABLE TOTAL
REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE SYSTEM

Ana Cristina Moraes da Costa

June/2014

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

This work presents the development and characterization of a portable total reflection X ray fluorescence (TXRF) system composed of a 15 W X-ray tube, with a gold anode, a waveguide constituted by two perspex parallel plates, a Si-PIN detector and a quartz optical flat. The portable TXRF system was evaluated and characterized through repeatability test and angular variation of the reflector. Also, the X-ray beam position was optimized and the sensitivity curve, the limit of detection (LD), the precision and the accuracy were determined. Subsequently, an application in the environmental area was performed analyzing surface water samples from two rivers in the Pedra Branca State Park. The results were compared with the results obtained in the Fluorescence line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The repeatability test of the TXRF system showed a coefficient of variation equal to 2.0%. The LD was in the range from 1.0 mg L^{-1} to $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($18 \leq Z \leq 31$). The precision and accuracy of the TXRF system were approximately 16% and 10%, respectively. In the analysis of the river water samples the elements S, Cl, K, Ca, Fe, Cu and Zn were detected. Furthermore, when the quantitative results were compared with the TXRF system of the LNLS, no significant differences of the elemental concentrations were found. The portable TXRF system was efficient, proving that it is possible to produce X-ray fluorescence with a low cost system using a low power X-ray tube and a compact Si-PIN detector.

ÍNDICE

	Página
<u>CAPÍTULO I</u>	<u>1</u>
<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
I.1- Os Sistemas de EDXRF	1
I.2- Os Sistemas de TXRF	3
I.3- O Brasil e o Desenvolvimento de Sistemas Portáteis de TXRF	4
<u>CAPÍTULO II</u>	<u>8</u>
<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>8</u>
II.1- Sistemas de XRF Portátil	8
II.2- Sistemas de TXRF	17
II.3- Sistemas de TXRF Comercialmente disponíveis no Mercado	18
II.3.1- Espectrômetros de TXRF não portáteis	19
II.3.2- Espectrômetros de TXRF Portátil	20
II.4- Desenvolvimento e Aplicações de Sistemas de TXRF Portáteis	21
<u>CAPÍTULO III</u>	<u>33</u>
<u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	<u>33</u>
III.1- A Reflexão e a Refração de Luz	33
III.2- A Condição de Reflexão Total usando Feixes de Raios X	36
III.2.1- O Coeficiente de Reflexão Total	41
III.2.1.1- O Poder de Penetração	43
III.3- A Intensidade da Radiação Fluorescente na Reflexão Total	46
III.3.1- Amostras na forma de Filmes Finos	47
III.3.2- Amostras na forma de Filmes Superfinos	49
III.4- A Análise Quantitativa em TXRF	50

III.5- O Guia de Onda para TXRF	52
---------------------------------	----

CAPÍTULO IV

56

MATERIAIS E MÉTODOS	56
IV.1- O Arranjo Experimental do Sistema portátil de TXRF	56
IV.1.1- Módulo I	58
IV.1.2- Módulo II	61
IV.1.3- Módulo III	65
IV.2- Caracterização do Sistema	67
IV.2.1- Repetibilidade	68
IV.2.2- Variação Angular	68
IV.2.3- Posição Otimizada do Feixe	69
IV.2.4- Levantamento da Curva de Sensibilidade	70
IV.2.5- Limite de Detecção	71
IV.3- Verificação das Condições de Reflexão Total do Sistema de TXRF Portátil e Validação Quantitativa	74
IV.3.1- Amostras Monoelementares	74
IV.3.2- Amostra Multielementar “FLUKA 70002”	74
IV.3.3- Validação do Sistema para Análise Quantitativa	75
IV.4- Aplicação do Sistema Portátil de TXRF em Amostras Ambientais	75
IV.4.1- Descrição do Local	75
IV.4.2- Coleta e Preparação das Amostras	77

CAPÍTULO V

80

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO	80
V.1- Caracterização do Sistema de TXRF	80
V.1.1- Posição Otimizada do Feixe	80
V.1.2- Variação Angular	82
V.1.3- Repetibilidade	84
V.2- Verificação das Condições de TXRF do Sistema	86

V.2.1- Amostras Monoelementares	86
V.2.2- Amostras Multielementares (FLUKA 70002 – SIGMA – ALDRICH)	86
V.3- Levantamento da Curva de sensibilidade, Limite de Detecção e Validação do Sistema de TXRF	88
V.3.1- Curva de Sensibilidade	88
V.3.2- Limite de Detecção	91
V.3.3- Validação do Sistema para Análise Quantitativa	92
V.4- Aplicação do Sistema Portátil de TXRF em Amostras Ambientais	93
V.4.1- Comparação dos Resultados obtidos com a Legislação Brasileira	100
<u>CAPÍTULO VI</u>	<u>102</u>
<u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u>	<u>102</u>
VI.1- Conclusões	102
VI.1.1- Condições de Operação do Sistema de TXRF	102
VI.1.2- Validação do Sistema para Análise Quantitativa	103
VI.1.3- Aplicação do Sistema na Área Ambiental	104
VI.2- Sugestões	104
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>105</u>
<u>APÊNDICE A</u>	<u>123</u>
<u>APÊNDICE B</u>	<u>127</u>

LISTA DE ABREVIATURAS

ABTLuS	Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron.
API's	Ingredientes Farmacêuticos Ativos.
CCD	<i>Charge Coupled Detector.</i>
CENA	Centro de Energia Nuclear na Agricultura.
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
CV	Coefficiente de Variação.
DLC	Carbono tipo Diamante.
DVTEC	Divisão de Desenvolvimento de Métodos e Técnicas Analíticas e Nucleares.
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia.
HPA-S	Incinerador de alta pressão.
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica.
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado.
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.
KXRF	Fluorescência de Raios X utilizando as linhas K.
LD	Limite de Detecção.
LIN	Laboratório de Instrumentação Nuclear.
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia.
MW	Microondas.
PCA	Análise dos Componentes Principais.
PEPB	Parque Estadual da Pedra Branca.
PTXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total portátil.
PXRF	Fluorescência de Raios X portátil.
QXAS	Quantitative X Ray Analysis System.
SDD	<i>Silicon Drift Detector.</i>
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total.
USP	Universidade de São Paulo.
UV-VIS-NIR	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível e no Infravermelho Próximo.

WDXRF	Fluorescência de Raios X Dispersiva por Comprimento de Onda.
XRD	Difração de Raios X.
XRF	Fluorescência de Raios X.
μ -XRF	Micro-fluorescência de Raios X.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) tem evoluído muito nas últimas décadas, principalmente a partir do desenvolvimento de detectores compactos (resfriados por efeito Peltier) e novas configurações de tubos de raios X por transmissão. Esta evolução na instrumentação favoreceu o desenvolvimento de sistemas de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) bastante compactos do tipo bancada e sistemas portáteis (tipo pistola) (PANTAZIS *et al.*, 2010). Este avanço também motivou as indústrias a desenvolverem sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) bem compactos e de baixa potência. Por outro lado, cabe ressaltar que os sistemas de TXRF eram, até pouco tempo, sistemas que utilizavam tubos de raios X de alta potência e detectores resfriados a temperatura do nitrogênio líquido (WALDSCHLAEGGER, 2006). Além disso, a técnica de TXRF estava disponível apenas em poucos laboratórios que podiam arcar com os elevados custos destes sistemas de TXRF e em alguns laboratórios nacionais de luz síncrotron (devido à intensidade e qualidade do feixe de radiação síncrotron). Assim, com o desenvolvimento dos detectores Si-PIN e os tubos de raios X de baixa potência, a técnica de XRF tem se tornado mais popular permitindo o desenvolvimento de sistemas compactos e de baixo custo no mundo todo. Pode-se considerar, assim, que esta foi uma das motivações deste trabalho. A seguir, de forma geral, é esmiuçado os avanços da técnica de XRF no mundo e no Brasil.

I.1 – OS SISTEMAS DE EDXRF

Até 1985, a maioria dos sistemas de EDXRF eram sistemas robustos de bancadas ou necessitavam de grandes bancadas e um sistema complexo de refrigeração do tubo de raios X. O sistema de detecção era constituído por volumosos detectores de estado sólido de Si(Li) que exigia o resfriamento com nitrogênio líquido. O tempo de inicialização demorava horas (refrigeração e estabilidade do tubo de raios X) e a

dificuldade de manter o sistema estável, muitas vezes, resultava num processo de reinstalação longo e caro (**BUTLER et al., 2010**). Esses detectores foram, no entanto, dispositivos muito bons para a espectroscopia de raios X com resolução em energia de aproximadamente 160 eV na energia de 5,9 keV (nos sistemas mais rápidos e com baixa taxa de contagem); mas muitas vezes a resolução em energia era, na prática, de 200 - 300 eV. Esta resolução apesar de pequena era pobre para algumas linhas de XRF onde a diferença entre as linhas $K\alpha$ e $K\beta$ é de aproximadamente 300 eV (elemento Ca).

Atualmente, uma nova geração de detectores, os detectores Si-PIN e os “*Silicon Drift Detector*” (SDD), resfriados a partir do efeito Peltier, são os mais comumente utilizados em sistemas comerciais de espectrometria de raios X. Estes detectores possuem dimensões reduzidas (7,7 x 4,4 x 2,9 cm; 140 g; aproximadamente do tamanho de uma caixa de fósforos), exigem baixo consumo de energia elétrica (1,0 W), alta durabilidade com meia vida de 5 a 10 anos, estão prontos para serem usados em poucos minutos a temperatura ambiente, utilizam interface de comunicação e operação bastante simples através de um microcomputador portátil (*notebook*). Além desses grandes avanços na simplicidade de operação, o moderno SDD oferece uma excelente resolução em energia, <125 eV (constante de tempo de 11,2 μ s), operação com elevadas taxas de contagem sem artefatos ou distorções nos espectros (taxas de 50 kcps). Estes tipos de detectores são partes importantes nos atuais sistemas de espectrometria comercialmente disponíveis nos modelos mais modernos de sistemas portáteis de XRF (**BUTLER et al., 2010; WEST et al., 2010**).

Além dos detectores, as fontes de excitação nos sistemas de EDXRF também vêm sofrendo mudanças substanciais. Os sistemas mais compactos de quase 30 anos atrás usavam fontes de excitação com radioisótopos. Hoje, a maioria dos sistemas empregam tubos de raios X de baixa potência que não exigem nenhum sistema complexo de refrigeração e podem ser operados a tensões de até 50 kV em temperatura ambiente sob convecção forçada (refrigeração a ar). Atualmente é possível ter um sistema de EDXRF portátil com massa menor do que 2,0 kg formado com um tubo de raios X de 50 kV, corrente de 100 μ e um detector SDD de raios X com resolução em energia de 125 eV (5,9 keV) que é capaz de obter um espectro de XRF em vários tipos de amostras em um tempo total menor do que 50 s. Pode-se observar que na literatura está havendo uma

verdadeira revolução na utilização generalizada da instrumentação de XRF portátil. Este tipo de instrumentação permite uma investigação de amplo alcance para vários tipos de amostras com as vantagens de análises de campo e da disponibilidade imediata de dados. Muitas vezes, os resultados são usados em estudos para detectar falsificações e entender a produção/fabricação de processos principalmente na área de arqueometria. **(ROLDÁN *et al.*, 2010; CESAREO *et al.*, 2011; TANTRAKARN *et al.*, 2012; BUSTAMANTE *et al.*, 2013).**

A previsão é que o campo da XRF portátil se expanda para outras áreas da indústria e da ciência e que o desenvolvimento futuro mais provável envolva a combinação de outros métodos analíticos como as espectroscopias Raman ou Infravermelho **(CARVALHO e PLÓREK, 2010; NAFIE, 2013; LAUWERS *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014; SIQUEIRA *et al.*, 2014).**

I.2 – OS SISTEMAS DE TXRF

A técnica de TXRF é um caso particular da EDXRF que utiliza os efeitos da reflexão total de raios X numa superfície lisa e polida de um material refletor. Ela tem sido aplicada principalmente na detecção de elementos a níveis de traço ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em amostras líquidas da ordem de microlitros, em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc. A técnica também pode ser utilizada para análise de materiais sólidos na forma de pó muito fino, com tamanho do grão menor do que $5 \mu\text{m}$ **(WOBRAUSCHEK, 2007; BOHLEN, 2009).**

Diferentes arranjos de TXRF têm sido desenvolvidos nos últimos trinta anos **(WOBRAUSCHEK e AIGINGER, 1986; KLOCKENKAMPER, 1997; PRANGE *et al.*, 1999; FALKENBERG *et al.*, 2003; MAJEWSKA *et al.*, 2006; BOHLEN, 2009).** Uma consequência direta do desenvolvimento instrumental da TXRF é a melhoria contínua dos limites de detecção relatados na literatura. Sem dúvida, a TXRF representa um dos três acontecimentos mais importantes em espectrometria de raios X nas últimas décadas. Os outros dizem respeito ao desenvolvimento da óptica de raios X

e o uso da radiação síncrotron como fonte de excitação brilhante de XRF (**BOHLEN, 2009**).

Avanços na óptica de raios X proporcionaram aos pesquisadores feixes menores com maior resolução espacial. Com o aumento do número laboratórios de luz síncrotron em todo o mundo, sistemas de radiação síncrotron acoplados às configurações de micro-fluorescência de raios X (μ -XRF) beneficiam, atualmente, os tamanhos de feixe na faixa abaixo de 1 μ m e até 10 nm. Novos detectores permitem o processamento de maior taxa de contagem proporcionando assim baixos limites de detecção. A combinação de várias técnicas em uma linha de luz confere caracterização completa de amostras. A poderosa combinação de TXRF utilizando a radiação síncrotron como fonte de excitação oferece limites de detecção mais baixos que provaram ser particularmente interessantes na análise de aerossol. A literatura também comprova o aumento do uso de técnicas de imagem que fornecem mapeamento em 2D ou 3D para uma variedade de aplicações (**WEST *et al.*, 2010**).

Recentemente, a instrumentação em TXRF incluiu também sistemas portáteis que estendem suas aplicações para análises de campo. Além de apresentar várias vantagens no que diz respeito ao monitoramento de metais pesados, a instrumentação de TXRF portátil apresenta a possibilidade também de realização de análises sem a preparação da amostra e alcança um limite de detecção que a técnica de EDXRF não pode chegar (**BORGESE *et al.*, 2009**; **KUNIMURA e KAWAI, 2010**; **KUNIMURA e OHMORI, 2012**; **LIU *et al.*, 2013**).

I.3- O BRASIL E O DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS PORTÁTEIS DE TXRF

A TXRF é uma técnica analítica de utilização relativamente nova no Brasil, existindo apenas dois sistemas de TXRF em operação em unidades de pesquisa. Ambos no Estado de São Paulo. Um no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e o outro no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), da Universidade de São Paulo (USP).

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, cidade do Estado de São Paulo, abriga a primeira fonte de luz síncrotron da América Latina. O LNLS é operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS) mediante um contrato de gestão assinado com o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Projetado e construído com tecnologia brasileira, o LNLS foi inaugurado em 1997 com instalações abertas à comunidade científica em todo país e no exterior. A linha de XRF foi projetada para a determinação de microanálise das concentrações de elementos traços em diferentes tipos de matrizes de amostras utilizando principalmente duas variantes das técnicas de XRF que são métodos de μ XRF e de TXRF (PÉREZ *et al.*, 1999).

Em Piracicaba, cidade do Estado de São Paulo, há o Laboratório de Instrumentação da Divisão de Desenvolvimento de Métodos e Técnicas Analíticas e Nucleares (DVTEC), do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), da Universidade de São Paulo (USP), que desenvolveu um sistema de TXRF de bancada, não portátil, utilizando um módulo de TXRF fabricado pela “*Atominstitut der Österreichischen Universitäten*” (HOLYNSKA *et al.*, 1998). O módulo de TXRF é composto de unidade colimadora com seletor de energia “*cut-off*” de Duran, nas dimensões de 50 x 20 x 7 mm, e um suporte para refletor de 215 mm. Este é acoplado a um tubo de raios X com ânodo de Mo.

A radiação síncrotron ou as fontes de raios X com ânodo rotativo de alta potência vêm sendo utilizadas normalmente em sistemas de TXRF desde as primeiras pesquisas no final do século XX. Entretanto, sistemas portáteis com tubos de raios X de baixa potência vêm sendo desenvolvidos e sendo cada vez mais competitivos nos últimos anos (MAGES *et al.*, 2003; KUNIMURA e KAWAI, 2007a; LIU *et al.*, 2013). Estes sistemas são compactos e relativamente baratos comparados com os sistemas convencionais. Eles utilizam tubos de raios X de baixa potência, detectores Si-PIN e sistema de posicionamento e rotação das amostras a partir de sistemas micrométricos sem motores de passos.

O LIN (Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ) iniciou seus experimentos com XRF a partir de um Projeto de Cooperação Bilateral (CNPq – CNR)

com a Universidade de Roma na Itália, com o objetivo de desenvolvimento de metodologias e aplicações da técnica. No trabalho de **ANJOS (2000)** há uma descrição em detalhes de um sistema de EDXRF de bancada que foi desenvolvido no LIN/UFRJ e algumas aplicações (**ANJOS et al., 2000; ANJOS et al., 2002a; ANJOS et al., 2002b**). Através da possibilidade conjunta de utilização da linha de XRF do LNLS, o LIN/UFRJ diversificou bastante as aplicações da técnica de XRF (TXRF, μ XRF e microtomografia) nas áreas de meio ambiente, biomédica e arqueometria (**JESUS et al., 2000; COSTA et al., 2005; SERPA et al., 2008; CALZA et al., 2008; LIMA et al., 2011**).

Com o avanço da tecnologia de sistemas compactos e portáteis de XRF, **CALZA (2007)** e **ARAÚJO (2008)** desenvolveram um sistema portátil de EDXRF no LIN/UFRJ. **CALZA (2007)** utilizou o sistema para realização de análises não destrutivas, *in situ*, em obras de arte e objetos de valor arqueológico (**CALZA et al., 2009; CALZA et al., 2010a; CALZA et al., 2010b; FREITAS et al., 2010**).

Nos últimos anos, todavia, se faz crescente também o desenvolvimento e uso de sistemas compactos e portáteis de TXRF (**KUNIMURA e KAWAI, 2007a**). Uma das vantagens de se usar um sistema portátil é a facilidade de se obter um resultado em tempo real, principalmente na área ambiental, sem precisar enviar as amostras para um laboratório e esperar os resultados. Além do que para produção de radiação síncrotron há necessidade de um acelerador de grande porte, o qual não está amplamente disponível para análises de rotina.

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consiste em desenvolver um sistema portátil de TXRF de alta tecnologia e de baixo custo, a ser realizado no LIN/UFRJ. Além de apresentar características originais e a possibilidade de análises multielementares de campo, o sistema portátil de TXRF permitirá intensificar o uso de uma tecnologia de ponta que já é utilizada em vários países desenvolvidos.

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar o sistema portátil de TXRF, o que possibilitará avaliar as condições de operação do sistema, realizando testes de repetibilidade, variação angular nas

condições de reflexão total, posição otimizada do feixe de raios X, levantamento da curva de sensibilidade e do limite de detecção;

- b) Verificar a condição de reflexão total do sistema utilizando amostras monoelementares e multielementares;
- c) Verificar a precisão e acurácia do sistema utilizando uma amostra certificada;
- d) Mostrar uma aplicação do sistema na área de meio ambiente com a análise de amostras de águas superficiais de dois Rios do Parque Estadual da Pedra Branca (PEPB), vertente Rio da Prata/Campo Grande/RJ;
- e) Comparar os resultados obtidos da análise de águas superficiais dos rios com os resultados obtidos na linha de fluorescência do LNLS.

O desenvolvimento deste trabalho está dividido em capítulos com os seguintes tópicos:

- a) Capítulo I: uma introdução sobre o tema de estudo;
- b) Capítulo II: uma revisão bibliográfica sobre os trabalhos que já foram desenvolvidos sobre sistemas portáteis de TXRF;
- c) Capítulo III: os fundamentos teóricos da TXRF;
- d) Capítulo IV: os materiais utilizados e a metodologia no desenvolvido do trabalho;
- e) Capítulo V: apresentação dos resultados obtidos, bem como uma análise e discussão dos mesmos;
- f) Capítulo VI: as conclusões, sugestões e considerações finais.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1– SISTEMAS DE XRF PORTÁTIL

Os avanços tecnológicos, especialmente no desenvolvimento da instrumentação portátil, levaram a um crescimento substancial na utilização da instrumentação de XRF portátil (PXRF), comprovado pelo número significativo de publicações utilizando este tipo de instrumentação. Para justificar tal fato, em 2010, houve uma edição especial da “*X-Ray Spectrometry*” voltada exclusivamente para sistemas de PXRF aplicados na arqueometria. Nesta edição, podem-se destacar os trabalhos de: **YONEHARA *et al.* (2010)**; **ZAICHICK e ZAICHICK (2010)**; **PANTAZIS *et al.* (2010)**; **BUZANICH *et al.* (2010)**; **SNICKT *et al.* (2010)**; **LINDEN *et al.* (2010)**; **CESAREO *et al.* (2010)**; **BERTUCCI *et al.* (2010)**; **DONAIS *et al.* (2010)**.

Há outros exemplos, em 2010, de aplicações em PXRF que envolveram artefatos do patrimônio arqueológico e cultural e que demonstram a ampla adoção da técnica nesta área. **SIL *et al.* (2010)** apresentaram um sistema portátil de XRF, desenvolvido no Instituto de Física da UNAM, no México, para o estudo de coleções patrimoniais da cultura mexicana. O sistema portátil utilizou tubos de raios X de Mo, Rh e W, de 75W, e detectores de Cd-Te e Si-PIN da Amptek que foram selecionados e combinados, dependendo das exigências do alcance de detecção dos elementos e dos problemas específicos a serem estudados. Neste trabalho, houve uma descrição completa e a caracterização do sistema portátil de XRF, com as sensibilidades para os tubos de raios X e detectores, bem como foram discutidos os limites de detecção. Algumas aplicações foram mostradas como as análises em artefatos metálicos pré-colombianos e em materiais coloridos do antigo códice mexicano.

ROLDAN *et al.* (2010) caracterizaram os pigmentos vermelho (Fe) e preto (Mn) em arte rupestre de Levantine, em Valltorta Gorge, Castellon, Espanha, utilizando um espectrômetro portátil de EDXRF para análises *in situ*. A espectrometria de EDXRF

provou ser uma técnica eficaz para detectar elementos químicos presentes em pigmentos de arte rupestre pré-histórica e identificar diferentes matérias-primas utilizadas no seu processo de produção. Os elementos detectados indicaram a utilização de terras vermelhas ou ocre para pigmentos vermelhos e óxidos de manganês para os pigmentos pretos. Traços de Mn foram detectados em alguns pigmentos vermelhos mostrando o uso de óxidos de ferro a partir de diferentes fontes, bem como uma possível adição intencional em uma das figuras. A detecção de traços de As em parte de um cervo vermelho está de acordo com a utilização de dois tipos de pigmentos vermelhos em diferentes fases de execução. Análises de pigmentos pretos mostram a presença de Ba que se correlaciona com o Mn, portanto, o uso de matérias-primas de óxidos de manganês ou hidróxidos com traços de Ba podem ser consideradas. Assim, este trabalho ilustra o potencial dos espectrômetros portáteis de EDXRF para análise *in situ* de pinturas de arte rupestre.

PAGES-CAMAGNA *et al.* (2010) utilizaram sistemas portáteis de XRD e de XRF para análise não-destrutiva *in situ* de pinturas egípcias do Novo Império. Essa combinação de técnicas permitiu a identificação da mineralogia dos pigmentos individuais e elucidou a inesperada presença de compostos de As. Do ponto de vista arqueológico, o arsenolite branco apareceu como um novo material na paleta do Novo Reino, talvez usado em camadas reflexivas, embora não com muita frequência (foi identificado em sete tumbas). Os resultados obtidos pelos dois sistemas de XRF portátil são muito próximos e mostram excelente coerência com aqueles obtidos por XRD e técnicas de imagens.

GRIETEN e CASADIO (2010) aplicaram dois sistemas portáteis de XRF (um instrumento portátil de microfocos e outro sistema convencional) para uma avaliação rápida de imagens fotográficas em uma das maiores coleções de perfis fotográficos do mundo - de Alfred Stieglitz. O estudo foi desenvolvido com o intuito de identificar o processo químico utilizado na produção da fotografia para ajudar na conservação, melhorar as condições de exposição e contribuir nas pesquisas acadêmicas. Ambos os instrumentos portáteis utilizados neste estudo puderam identificar claramente os elementos metálicos presentes em uma fotografia. O sistema portátil de microfluorescência de raios X (μ -XRF) ArtTAX (Bruker) conseguiu examinar áreas menores e oferecer uma maior flexibilidade em termos de possibilidade de utilização de diferentes tubos e filtros de excitação para recolher a informação. Por outro lado, o

espectrômetro utilizado de EDXRF (Tracer III-V, Bruker), com extrema portabilidade, foi utilizado em qualquer situação.

CALZA et al. (2010a) analisaram a pintura “Gioventú” (Eliseu Visconti, 1898) por meio das técnicas de EDXRF e de radiografia computadorizada. Um sistema de EDXRF portátil, desenvolvido no LIN/COPPE/UFRJ (**CALZA et al., 2009**), foi empregado para identificar os pigmentos originais que foram usados pelo artista e a camada de preparação da pintura. Já a análise da radiografia computadorizada revelou que a pintura estava em bom estado de conservação, mostrou a trama da tela, pequenas regiões de perdas, o uso de Pb branco e a existência de uma composição escondida sob a pintura.

CALZA et al. (2010b) caracterizaram as paletas de alguns dos pintores brasileiros mais representativos do século XIX: Eliseu Visconti, Almeida Júnior, Rodolfo Amoedo, Henrique Bernardelli, Rafael Frederico, Modesto Brocos, Augusto Rodrigues Duarte e Pedro Peres. Um sistema de EDXRF portátil (**CALZA et al., 2009**) foi empregado para identificar os pigmentos utilizados pelos artistas. O uso de um sistema portátil mostrou-se de fundamental importância para realizar as análises *in situ*, sem remover obras de arte de pedestais e paredes desde que o sistema esteja conectado a um tripé.

FREITAS et al. (2010) analisaram 102 fragmentos de cerâmicas Marajoara, pertencentes à coleção do Museu Nacional do Rio de Janeiro (Brasil), por meio de EDXRF, e fizeram uma análise dos componentes principais (PCA) a fim de identificar possíveis grupos de amostras que apresentam comportamentos semelhantes ou características diferentes. Esta informação forneceu uma importante ajuda para uma classificação mais precisa desses artefatos.

As medições EDXRF foram realizadas com um sistema portátil (**CALZA et al., 2009**) que detectou nos fragmentos de cerâmicas Marajoara os seguintes elementos: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. Eles realizaram análises separadas para cada face das amostras que mostraram a clara separação das amostras em dois grupos distintos. Os resultados de PCA sugeriram duas hipóteses para essa separação: a utilização de uma argila distinta na produção das peças ou a existência de diferentes grupos de produção por diferentes tribos. Estes resultados representam uma ajuda muito significava no esforço de desenvolvimento de uma classificação mais precisa destes

únicos e importantes artefatos, permitindo uma melhor compreensão das sociedades pré-colombianas amazônicas.

Além dos sistemas de PXRF voltados exclusivamente para aplicação na arqueometria, **FIGI et al. (2010)** demonstraram que o sistema de EDXRF portátil (tipo pistola) pode ser uma ferramenta eficiente de triagem na avaliação de elementos em lonas de freio da indústria automotiva. Primeiramente, realizou-se dois procedimentos de extração de elementos presentes em lonas de freio (Sb, Bi, Pb, Cd, Cr (total), Co, Cu, Mo, Ni, Sr, V, Zn, Sn) através de um incinerador de alta pressão (HPA-S) e de um microondas (MW). Ambos permitiram que fosse realizado logo após uma análise quantitativa por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) dos elementos extraídos. Os resultados obtidos foram então comparados com as medições *in situ* em amostras sólidas e pulverizadas de pastilhas de freio utilizando um espectrômetro de EDXRF portátil. Eles apresentaram uma análise quantitativa (limite de detecção em ppm) para Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e Sb. Outros elementos que puderam ser determinados qualitativamente foram Bi, Cu, Sn, Sr, V e Zn. O conhecimento quantitativo sobre as composições de lonas de freio torna-se importante para que as agências legais possam cumprir com as políticas ambientais.

NIE et al. (2011) testaram a viabilidade de desenvolvimento de um sistema de PXRF para a determinação de Pb no osso, a partir da excitação das linhas L usando um tubo de raios X com ânodo de Ag. Eles compararam os resultados obtidos pelo sistema portátil desenvolvido por eles com a técnica convencional de medição de Pb em osso chamada de KXRF (Fluorescência de Raios X utilizando as linhas K do Pb e fonte de Cd-109) e concluíram que o sistema de XRF portátil mostrou resultados excelentes, ótima sensibilidade e alcançou limites de detecção de Pb em osso da ordem de 10 ppm. Os resultados foram compatíveis com a medição de Pb *in vivo* usando a técnica de KXRF.

Para evitar o uso de técnicas analíticas destrutivas, **GOREN et al. (2011)** avaliaram o uso de um sistema de PXRF em tabuletas cuneiformes de Hattusa (Turquia) e de El Amarna (Egito). Eles concluíram que a técnica tem grande potencial para o estudo não destrutivo de conjuntos bem definidos “compactos” derivados de argila, artefatos delicados, tais como tabuletas cuneiformes e utensílios de cerâmica fina.

SHEPPARD et al. (2011) utilizaram um sistema de PXRF para classificar um grande número de artefatos de obsidiana transportados durante a colonização da Nova Zelândia no final do século 13. Este estudo de análise geoquímica foi conduzido utilizando um sistema de EDXRF portátil Innov-X da série Alpha produzido pelo sistema Innov-X (USA). A pesquisa mostrou que o sistema de PXRF utilizado serviu para discriminar adequadamente uma variedade de elementos de fontes de obsidiana de Nova Zelândia de maneira rápida e não-destrutiva. Com isso, estabeleceu-se facilmente a separação entre a principal fonte da Ilha Maior e as fontes ao Norte (Kaeo e Weta) utilizando os elementos Sr, Rb e Zr, os quais foram determinados com baixos limites de detecção e alta precisão.

CESAREO et al. (2011) fizeram uma avaliação detalhada em artefatos pré-colombianos de metal das Tumbas Reais de Sipán, Lambayeque, norte do Peru. Cerca de 50 objetos de metal foram analisados com equipamento portátil de EDXRF composto principalmente por tubo de raios X e por detector de raios X, resfriado termoelectricamente, ambos de pequeno porte. Os artefatos analisados foram principalmente de ligas de Au, Ag e Cu, Cu dourado e *tumbaga* (liga de Au e Cu produzida pelas civilizações pré-colombianas da América do Sul e Central). No caso de ligas de Au, Cu e Ag, suas composições foram determinadas por análises usuais de EDXRF usando padrões de ligas de Au, Cu e Ag. No caso do Cu dourado e *tumbaga*, as razões de $Cu(K\alpha/K\beta)$ e $(Au-La/Cu-K\alpha)$ foram determinadas com precisão através dos espectros de raios X, primeiro para distinguir claramente Cu de *tumbaga* e depois para determinar a “espessura de douração” ou uma “espessura de douração equivalente” no caso de *tumbaga*. A combinação das duas razões é uma clara indicação da natureza da liga (Au, Cu dourado ou *tumbaga*) e permite uma medição precisa da espessura da douração em caso de objetos de Cu dourado ou no caso de *tumbaga*.

HOCQUET et al. (2011) apresentaram o desenvolvimento de um instrumento de EDXRF móvel e um espectrômetro acoplado de UV-VIS-NIR (Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível e no Infravermelho Próximo) projetado para a criação de imagens 2D de pinturas. Eles conseguiram a descoberta de uma pintura escondida sob uma pintura a óleo anônima em um painel de madeira afirmando que tinha sido registrado o primeiro exemplo de varredura de uma imagem 2D ampla em um instrumento portátil móvel de XRF.

Como contribuição ao desenvolvimento de sistemas de detecção em PXRF, **GUERRA et al. (2012)** analisaram o desempenho de três diferentes detectores (Amptek SDD, Amptek Si-PIN e Vortex SDD) em sistemas de PXRF para análise de objetos do patrimônio cultural. A partir dos resultados dos limites de detecção e quantificação, eles verificaram que a escolha de um sistema específico de detecção depende da matriz da amostra a ser estudada. O desempenho do detector da Amptek SDD substituiu em grande parte os outros dois detectores para as amostras em estudo (utilizando os parâmetros do fabricante).

GOODALE et al. (2012) realizaram um estudo aprofundado de desempenho empregando dois espectrômetros portáteis de XRF, um de WDXRF (Fluorescência de Raios X Dispersiva por Comprimento de Onda) e outro de EDXRF de bancada na análise de grãos finos de origem vulcânica e de fontes de obsidiana da Grande Bacia do Nevada, na América do Norte. Eles concluíram que os mesmos protocolos rígidos aplicados em laboratórios de análise de XRF precisavam ser aplicados para análise em PXRF, incluindo calibração, avaliação de desempenho entre instrumentos e rastreabilidade de materiais de referência geológicas.

Para análise de cerâmica e outros materiais cerâmicos, a XRF portátil foi aplicada por **FRANKEL e WEBB (2012)** em 400 amostras de cerâmica do Chipre do início e de meados da Idade do Bronze a partir de quatro locais muito distantes. Uma avaliação dos resultados em conjunto com as observações dos estilos permitiu aos autores distinguir itens produzidos localmente a partir de vasos importados. Por outro lado, como mostra o trabalho de **ABE et al. (2012)**, a espectrometria de XRF também pode ser uma ferramenta importante na identificação e caracterização de pigmentos e esmaltes usados para decorar a cerâmica. Eles usaram a PXRF *in situ* para analisar depósitos de azul de cobalto em dois sítios arqueológicos na região de *Memphite*, no Egito. Os resultados foram interpretados como indicando que uma nova fonte de cobalto foi utilizada durante o período *Ramesside*.

FOROUZAN et al. (2012) examinaram artefatos de um sítio de *Chogha Gavaneh*, no Irã. Através de um estudo aprofundado por PXRF, eles concluíram que a produção local não poderia explicar a diversidade na composição de elementos encontrados em argila

de figuras zoomórficas, “tokens” (objetos em forma geométrica) e balas de estilingue recuperadas a partir do sítio de *Chogha Gavaneh*.

Já em relação à identificação da proveniência das fontes de materiais de construção arqueológica, a PXRF foi utilizada por **AZEVEDO et al. (2012)** em azulejos assentados nas paredes do Convento Franciscano (Santo Antônio), em Recife, no Brasil. Os dados de XRF indicaram que o pigmento branco nos azulejos era de $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, um pigmento utilizado desde a antiguidade até o século 12, enquanto que o pigmento azul era de $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, um pigmento utilizado a partir de 1807 até os dias atuais.

LIU et al., 2013 analisaram trinta e sete contas de vidro escavadas das tumbas da Dinastia *Han* no Condado de *Hepu, Guangxi*, na China, através de um espectrômetro de PXRF. Os elementos traços são introduzidos no processo de produção do vidro juntamente com as matérias-primas que são utilizadas no processo. De um modo geral, o teor de Rb e Sr é incorporado com as matérias-primas que contêm K e Ca, respectivamente. Quanto maiores forem as concentrações de matérias-primas utilizadas, maiores serão as concentrações de elementos traços contidas no vidro. Portanto, existem as correlações para alguns elementos traços e os componentes com os quais os elementos traços são introduzidos. Neste trabalho, analisou-se às correlações de elementos traços de Rb e K_2O , Rb e Al_2O_3 , e Sr e CaO. Dois grupos (grupo I e grupo II) puderam ser obtidos. Amostras no grupo I possuíam um nível relativamente elevado de Sr e um baixo nível de Rb. Em contraste, as amostras do grupo II possuíam níveis mais baixos de Sr e níveis altos de Rb. No final, os autores verificaram que o principal fluxo de K_2O utilizado para fazer vidros de K para o grupo I e II, encontrados em *Guangxi*, foi introduzido pelo mineral de salitre. Porém para amostras do grupo II, o K_2O não foi proveniente apenas do salitre, mas também de outros minerais de aluminossilicatos de potássio tais como feldspato de potássio e mica. O presente estudo introduz alguns esclarecimentos sobre o estudo da proveniência de vidros antigos de K encontrados em diferentes áreas da Ásia.

BONIZZONI et al., 2013 compararam os resultados obtidos por XRF, PXRF e TXRF para classificação da procedência de tijolos de um mosteiro medieval em *Certosa di Pavia*, no norte da Itália. As análises não destrutivas de EDXRF foram realizadas tanto *in situ* (com um sistema portátil) antes da preparação das amostras, como no laboratório

sem a preparação dos fragmentos. Para análises semiquantitativas por TXRF foram utilizadas amostras de solo. Os dados foram, então, submetidos a diferentes tratamentos estatísticos para uma classificação da procedência das amostras. Os espectros *in situ* foram prejudicados pela falta de estabilidade do sistema que pode ter refletido numa forma ligeiramente diferente do espectro; para superar este problema, uma parte mais adequada do espectro na sua totalidade foi considerada. Além disso, ao realizar medidas por XRF em amostras heterogêneas (tais como tijolo), grandes diferenças no tamanho do ponto a ser analisado puderam levar a diferentes classificações, devido à presença de inclusões.

BUSTAMANTE *et al.*, 2013 realizaram um estudo em peças arqueológicas da cultura Cupisnique. Cupisnique (2000-200 a.C.) é uma das culturas pré-colombianas mais antigas da costa norte do Peru, juntamente com a Pacopampa e a Kuntur Wasi, localizada na região de Cajamarca, e Chavin, na região de Ancash, todas no planalto norte do Peru. Cupisnique é considerada como uma cultura pré-metalúrgica onde o único metal usado era o Au (presente no estado nativo na superfície do solo) e que atraiu atenção por causa da cor, brilho, ductilidade e inalterabilidade. Três objetos de metal Cupisnique, designados com o n° 4 (peitoral), n° 7 (pingente) e n° 12 (bracelete), pertencentes ao Museu Larco de Lima, foram analisados utilizando um sistema portátil de EDXRF. Os valores médios encontrados para o peitoral foram: Au (62%), de Ag (23%), Cu (15%); para o pingente: Au (81%), Ag (16,5%), Cu (2,5%); e para o bracelete: Au (69,1%), Ag (20%), e Cu (10,9%).

CESAREO *et al.*, 2013 descreveram um método para diferenciar ligas de Au, de artefatos pré-colombianos do norte do Peru, das de Cu dourado e das de *tumbaga* de Au e Cu; e ligas de Ag das de Cu prateado e de *tumbaga* de Cu e Ag. Este método é baseado na utilização da técnica de EDXRF, com uma análise sofisticada de espectros de XRF, realizando uma determinação precisa das razões de Cu (K_{α}/K_{β}), Ag (K_{α}/K_{β}), Au (L_{α}/L_{β}), e Au- $L_{\alpha}/$ Cu- K_{α} ou Ag- $K_{\alpha}/$ Cu- K_{α} . Isto implica na utilização de um software dedicado para determinação quantitativa da área do pico de raios X. Este método foi verificado pela primeira vez por um número relevante de amostras padrão e, em seguida, foi aplicado a ligas pré-colombianas do norte do Peru.

KAJIYA et al., 2014 apresentaram estudos e análises que contribuíram com a identificação da falsificação de uma obra do artista Emiliano Augusto Cavalcanti de Albuquerque e Melo, conhecido como Di Cavalcanti. O uso de várias áreas de conhecimento, tais como física aplicada e história da arte, resultou em um diagnóstico preciso para a determinação da autenticidade do trabalho intitulado "Violeiro" (1950). Para este trabalho foram utilizados métodos não destrutivos, tais como técnicas de infravermelho, ultravioleta, visível e imagens claras tangenciais combinadas com a análise química dos pigmentos por PXRF e análises de gesto gráfico. Os espectros de XRF dos pigmentos vermelhos do trabalho de arte atribuído a Di Cavalcanti foram comparados com aqueles obtidos em trabalhos padrão. A estrutura do espectro medido do pigmento vermelho no "Violeiro" não foi compatível com o espectro medido do pigmento vermelho a óleo no trabalho de arte do "Retrato de Moça". Os pigmentos vermelhos medidos nas obras catalogadas também apresentaram Pb e Hg, não identificadas no "Violeiro". Dessa forma, cada método aplicado de análise produziu informações específicas que possibilitaram a identificação de materiais e técnicas empregadas, concluindo-se que este trabalho não é consistente com os padrões característicos do artista Di Cavalcanti.

NEIVA et al., 2014 analisaram uma coleção de fotografias de uma família brasileira e fotopintura do início do século XX por um sistema de PXRF. O sistema usou um detector de Si-*drift* da Amptek e tubos de raios X de Cr ou de W da Oxford. Para cada região em análise, os espectros obtidos com o tubo de W foram utilizados para detectar todos os elementos acima do Al, enquanto que o tubo de Cr foi utilizado para obter resultados mais precisos para os elementos entre o Al e o V. Trinta e nove elementos foram identificados em fotos e a origem dos mais importantes foi discutida. Os resultados obtidos podem ser usados para catalogação, preservação e restauração de material.

II.2- SISTEMAS DE TXRF

A Fluorescência de Raios X utilizando o princípio físico da TXRF é uma técnica analítica multielementar bastante difundida e com aplicações em várias áreas da ciência e tecnologia.

A análise por TXRF foi proposta inicialmente por **YONEDA e HORIUCHI (1971)** e a partir daí houve diversas revisões nos princípios que descrevem a TXRF bem como nos arranjos de instrumentação para aumentar a capacidade da técnica (**WOBRAUSCHEK e AINGINGER, 1986; YUN e BLOCH, 1990; WOBRAUSCHEK et al., 1991; BOER, 1991; RIEDER et al., 1993; STRELI et al., 1993; NOMA e IIDA, 1994; WALDSCHLAGER, 2000; HORNTRICH et al., 2011**).

De acordo com **BOHLEN (2009)**, no período entre 1971 e 2009, cerca de 1230 publicações em TXRF foram apresentados em revistas internacionais. Estes trabalhos apresentaram a teoria, outras instrumentações e a maioria deles mostraram aplicações da técnica de TXRF para resolver problemas em diversos campos das ciências naturais, medicina, arqueologia, arte e história.

A TXRF é uma técnica de grande importância e adequada especialmente para aplicações em que apenas uma quantidade muito pequena da amostra possa estar disponível, uma vez que são necessários somente alguns microlitros para a análise. Assim, por exemplo, a técnica de TXRF pode ser bastante útil quando aplicada na análise de materiais de valores históricos e culturais e também nos casos de investigações forenses (**WOBRAUSCHEK, 2007**).

ALOV (2011) divide em grupos os materiais que podem ser analisados pela técnica de TXRF. Os primeiros são os naturais como solo, água, aerossóis e plantas (**EGOROV et al., 1992; REUS et al., 1993; PRANGE et al., 1993; MARQUES et al., 2003; STOSNACH, 2006; BOHLEN et al., 2003; SCHNEIDER, 1989; SCHMELING et al., 1997; SCHMELING, 2004; MARCÓ e HERNÁNDEZ, 2004**); os minerais e geológicos como minério, matérias-primas minerais e cristais (**OJEDA et al., 1993; KRASNOLUTSKII et al., 1995; PESCHEL et al., 2005**); os tecnológicos/industriais como petróleo e produtos do petróleo, metais, filmes finos, polímeros, produtos químicos e resíduos (**PRANGE et al., 1991; KRASNOLUTSKII et al., 1997; ALOV**

e OSKOLOV, 2003; NOVIKOVA *et al.*, 2006; DHARA *et al.*, 2007); e os biomédicos como sangue, soro, urina e tecidos humanos (PRANGE *et al.*, 1989; ZARKADAS *et al.*, 2001a; ZARKADAS *et al.*, 2001b; MERTENS *et al.*, 2001; WAGNER e BOMAN, 2003; MARTINEZ *et al.*, 2004; VARGA *et al.*, 2005; OSTACHOWCZ *et al.*, 2006).

Diferentes materiais de origem alimentar (GRUBER *et al.*, 2006), arqueológicos (CARIATI *et al.*, 2003; HÜHNERFUß *et al.*, 2006), de arte (ARDID *et al.*, 2004) e forenses (NINOMIYA *et al.*, 1995) também são muito bem analisados por TXRF.

Usando o fenômeno da reflexão total para a excitação das amostras depositadas num material refletor, é possível obter algumas vantagens em relação à EDXRF (convencional) como a redução do *background*; a dupla excitação da amostra por ambos os feixes primário e refletido; a pequena distância amostra-detector ($\cong 1$ mm), grande ângulo sólido; os pequenos volumes da amostra (poucos microlitros); e os limites de detecção em nível de picogramas (KLOCKENKAMPER, 1997).

II.3- SISTEMAS DE TXRF COMERCIALMENTE DISPONÍVEIS NO MERCADO

O primeiro instrumento de TXRF disponível comercialmente foi construído em 1980 – o EXTRA (da Rich. Seifert & Co., Ahrensburg, Alemanha). O modelo que o sucedeu numa versão melhorada, o EXTRA Ila, foi distribuído pela Atomika Instruments. Essa companhia também disponibilizou o modelo TXRF 8010 (KLOCKENKAMPER, 1997).

Atualmente são encontrados no mercado importantes fabricantes de espectrômetros de TXRF. Estes espectrômetros podem ser divididos em três grupos: espectrômetros de análise química, espectrômetros de análise de superfícies e espectrômetros que combinam análise química e estudos de superfície (ALOV 2011).

A tabela 2.1 apresenta uma lista com os principais espectrômetros disponíveis de TXRF no mercado, o tipo de análise que realizam (química ou de superfície) e a portabilidade (bancada/fixo ou portátil).

Tabela 2.1- Principais espectrômetros disponíveis de TXRF no mercado

Fabricante	Sistema	Tipo de análise	Portabilidade
ATOMINSTITUT	WOBISTRAX	Química	Bancada/Fixo
	WOBIMODUL	Química	Bancada/Fixo
Rigaku	TXRF-V310, TXRF 310, TXRF 3760 e TXRF 3800e	Superfície	Bancada/Fixo
	NANOHUNTER	Superfície e Química	Bancada/Fixo
Technos Co., Ltd.	Séries TREX	Superfície	Bancada/Fixo
Bruker AXS	S2 PicoFOX (antigo PicoTAX da Roentec AG)	Química	Portátil
GNR Analytical Instruments Group.	TX 2000 (da antiga Ital Structures)	Química	Bancada/Fixo
OYO Corporation	OURSTEX 200 TX	Química	Portátil

II.3.1- Espectrômetros de TXRF não Portáteis

O módulo de TXRF "Wobrauschek" ou "Wobi", oferecido desde 1986 pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica), em Viena, possui uma longa tradição. O módulo original apresentava uma montagem simples a ser ajustado por uma fonte de raios X e um detector. Os limites de detecção alcançados eram, pelo menos, mais do que uma ordem de magnitude abaixo daqueles outros instrumentos comercialmente disponíveis de TXRF. Entretanto, o baixo custo proporcionou que vários laboratórios pudessem utilizar a técnica de TXRF para análise multielementar. Em seguida, um novo módulo foi desenvolvido e disponibilizado. Ele contém um monocromador de multicamadas Mo-Si para a radiação primária e uma câmera CCD (*Charge Coupled Detector*) para ajuste do sistema. O módulo oferece a opção de ser operado a vácuo. Ele foi testado com um tubo de raios X de Mo de 3 kW e um detector SDD com um janela de Be permitindo um limite de detecção para Rb, na ordem de 2 pg (75 cps / ng) (BOHLEN, 2009).

Já o sistema TX 2000, da antiga *ItalStructures*, é fabricado pela *GNR Analytical Instruments Group*. O sistema oferece a TXRF (com geometria $0^\circ/90^\circ$), bem como a EDXRF (com geometria de $45^\circ/45^\circ$) dentro da mesma câmara da amostra (WOBRAUSCHEK, 2007). Vários outros recursos estão contidos no sistema não portátil como detector convencional de raios X de Si (Li), refrigerado a água, ânodos de Mo e W (3 kW), suporte de amostras (12 posições para TXRF, uma para EDXRF) e pacote de software estendida. Os limites de detecção e todas as outras características são semelhantes aos descritos em diversos artigos que relatam dispositivos de laboratório de TXRF utilizados durante as últimas décadas (BOHLEN, 2009).

II.3.2- Espectrômetros de TXRF Portátil

O Nanohunter da Rigaku é um espectrômetro de TXRF de bancada que oferece vários recursos interessantes em um pequeno volume aproximado de $0,5 \text{ m}^3$. De certa forma, ele pode ser considerado um dispositivo portátil. Apresenta dimensões de 660 x 690 x 760 mm (altura x largura x profundidade) e massa de aproximadamente 70 kg. É constituído por um tubo de raios X de 50 W com ânodo de Mo e/ou Cu operando no máximo de 50 kV e 1 mA (refrigerado a ar). A detecção de XRF é realizada por um detector Si-PIN/SDD. O porta-amostra contém um dispositivo rotativo capaz de fixar 16 amostras. O Nanohunter oferece além do modo de operação de TXRF convencional fixa a possibilidade de continuamente mudar o ângulo de incidência dos raios X primários ($0 - 2^\circ$). Isto tornou possível medir a dependência angular da intensidade da fluorescência de raios X e aplicar o espectrômetro não apenas para análises químicas, mas também para inspeção de superfície de sólidos. Outros dispositivos produzidos pela Rigaku de TXRF para inspeção de camadas são instrumentos de alto desempenho em aplicações industriais (BOHLEN, 2009).

O S2 Picofox, antigo PICOTAX da Roentec AG, é um espectrômetro de TXRF robusto e portátil, apresentado pela *Bruker AXS*. Ele possui dimensões de 300 x 590 x 450 mm (altura x largura x profundidade) e massa de 37 kg. Diferentes tubos de raios X refrigerados a ar (por exemplo, Mo, W, Cr, Ag, Cu, etc) estão disponíveis para serem usados como fonte de raios X primária. O sistema possui um monocromador para a radiação primária e um detector SDD de 30 mm^2 . Os valores típicos de 2 pg podem

ser alcançados para os limites de detecção do níquel e de outros metais de transição. Dois trocadores de amostra (um eletro-mecânico e um controlado por computador) e também um pacote com *software* estão disponíveis (BOHLEN, 2009; WOBRAUSCHEK, 2007).

Já o Ourstex 200TX, fabricado pela OYO Corporation, foi desenvolvido pelo professor Kawai Jun, da Universidade de Kyoto, e convertido em uma versão comercial pela Ourstex Corporation. O sistema de TXRF foi montado numa maleta com dimensões de 230 x 300 x 90 mm (altura x largura x profundidade) e massa aproximada de 6 kg. Ele permite fazer medidas em nível de ppb. O sistema utiliza um tubo de raios X de baixa potência (5W) colocado bem próximo da amostra para uma ótima excitação da Fluorescência de Raios X a partir do espectro branco produzido pelo mini-tubo. Para a detecção foi usado um detector SDD bem próximo também da amostra que permite a determinação de cerca de 10 pg de vários metais de transição. O sistema portátil de TXRF inicial é mostrado no trabalho de KUNIMURA e KAWAI (2007a)

II.4- DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE SISTEMAS DE TXRF PORTÁTEIS

Os espectrômetros de TXRF com tubo de raios X de alta potência, tais como tubo de raios X de ânodo rotativo, também conseguem detectar baixas concentrações de elementos. Entretanto, esses espectrômetros de TXRF são fixos devido à alta potência do tubo de raios X que necessita de água (vários L/min) para o arrefecimento do ânodo e tem sido operado com poucas a algumas dezenas de kW de potência (WOBRAUSCHEK *et al.*, 1997). Em contraste com os tubos de raios X de alta potência, os tubos de raios X de baixa potência refrigerados a ar não têm necessidade de circuitos complexos para refrigeração com água e são operados a baixa potência. Esses espectrômetros permitiram realizar análises de TXRF no local (KUNIMURA e KAWAI, 2007a).

Os espectrômetros portáteis de TXRF são particularmente interessantes para medições sob condições ao ar livre e para aplicações em que há necessidade de uma análise rápida

para uma tomada de decisão. Tais aplicações, por exemplo, encontramos em análises ambientais e forenses (**WALDSCHLÄGER, 2000**).

WALDSCHLÄGER (2000) desenvolveu um espectrômetro portátil de TXRF a partir de tubo de raios X com ânodo de Mo operando a potência de 40 W. Este sistema foi aplicado principalmente na análise de amostras ambientais. As vantagens e desvantagens de vários tipos de arranjos ópticos e diferentes tipos de detectores para esse espectrômetro portátil de TXRF foram descritas e discutidas. O feixe de raios X foi monocromatizado utilizando um módulo monocromador de multicamadas Ni/C. Os limites de detecção alcançaram valores inferiores a pg. Esses resultados foram comparados com os limites de detecção de amostras reais com diferentes matrizes. A combinação de um tubo de raios X de baixa potência com um detector Si-PIN forneceu ao sistema portátil de TXRF um adequado poder de detecção para uma ampla variedade de aplicações.

MAGES et al. (2003) testaram um espectrômetro de TXRF portátil (PicoTAX, Roentec Berlin, Alemanha), o qual evoluiu do espectrômetro descrito por **WALDSCHLÄGER (2000)**. O PicoTAX foi o primeiro espectrômetro portátil disponível comercialmente de TXRF. Os principais componentes desse espectrômetro são os mesmos do não portátil, mas de forma a reduzir o tamanho e a massa, eles foram desenvolvidos mais compactos. Esse espectrômetro é equipado com um detector X-Flash (*Silicon Drift Detector - SDD*), refrigerado por efeito Peltier e um tubo de raios X com ânodo de Mo e operando em 40 keV/1,0 mA. O sistema foi utilizado durante uma pesquisa de campo nos lagos chilenos e num rio da Alemanha em janeiro de 2002. As medidas de campo foram comparadas com medidas de laboratório, realizadas na Alemanha, num sistema convencional de TXRF da Atomika 8030C (fixo). Para validação do método foi analisada um material de referência certificado (NIST SRM 1640 - elementos traços em água natural). Além disso, amostras de água doce de diferentes origens foram analisadas com o PicoTAX e o sistema de TXRF convencional. Os resultados foram analisados estatisticamente e concluíram que o sistema portátil de TXRF foi bastante eficiente para análise quantitativa elementar de amostras de água doce durante a pesquisa de campo. As diferenças entre os dois sistemas foram em média menores do que 20%.

TIWARI *et al.* (2004) desenvolveram e construíram um espectrômetro de TXRF inteiramente portátil e com um arranjo compacto. O espectrômetro é principalmente composto de uma fonte de raios X, uma colimação usando fendas, um monocromador de fases (refletor monocromatizador), um refletor de amostra (suporte de amostra) e um sistema de detecção de raios X. Para tornar o espectrômetro portátil é empregado um sistema de detector de estado sólido resfriado por efeito Peltier para medidas de EDXRF. O uso do mecanismo da barra senoidal para movimento angular fornece a resolução angular precisa para as duas fases do refletor (modo de excitação normal: ângulo de incidência acima do ângulo crítico; modo de TXRF: ângulo de incidência abaixo do ângulo crítico). A disponibilização de movimento de translação vertical é independente e a de movimentos angulares facilita o uso de uma variedade de unidades de feixe primário, como de refletor monocromatizador, multicamada, monocromadores de cristal natural, espelho curvo, etc. Diferentes energias dos tubos de raios X podem ser aplicadas (por exemplo, Cu, Mo, tubos de W) para excitação da amostra; em virtude dessa alta flexibilidade do espectrômetro, a construção é bastante simples e as análises muito rápidas. Para alterar o arranjo da medida no espectrômetro para uma nova configuração é necessário apenas um curto período de tempo.

MAGES *et al.* (2004) testaram a adequação de um espectrômetro portátil de TXRF recém desenvolvido (PicoTAX, Roentec, Berlim, Alemanha) para analisar elementos traço em material biológico. Os resultados foram comparados com um sistema convencional de TXRF do tipo bancada (espectrômetro 8030 C, FEI, Munique, Alemanha). As amostras analisadas foram de microcrustáceos de água doce (*Daphnia* sp.) com massa seca variando entre 1,6 e 18,8 µg por indivíduo. Além disso, o sistema foi utilizado também em pesquisa de campo na análise do mesmo tipo de amostra depositada diretamente num refletor de quartzo de alta pureza. Para validação do método, foi analisado um material certificado (CRM 414, de plâncton). Os resultados das medições em campo demonstraram que os resultados do PicoTAX são muito rápidos e bastantes sensíveis a elementos, como As, Cu, K, Ni, Mn e Sr, contidos em diminutas amostras biológicas. Somente para os elementos de Ca, Fe e Pb a comparação com os resultados do equipamento de TXRF de bancada demonstraram diferenças significativas. No caso do Pb, os resultados analíticos dos dois espectrômetros estão em torno do limite de quantificação. No caso do Ca e Fe, as diferenças extremamente altas entre os resultados dos dois espectrômetros não puderam ser justificadas neste trabalho.

ÓVÁRI et al. (2004) analisaram elementos traços em água superficiais do Rio Tisza, na Hungria, utilizando na pesquisa de campo o sistema portátil de TXRF PicoTAX (Roentec, Berlin, Alemanha). Com base nos resultados obtidos, estabeleceu-se que existiam concentrações elevadas de elementos traço no rio Szamos comparadas com as do curso mais alto do rio Tisza. Além disso, através do espectrômetro portátil de TXRF na análise de campo foi possível fazer uma rápida varredura de elementos traços pouco antes da confluência dos dois rios, nas frações de elementos dissolvidos e em suspensão das amostras de água.

ARDID et al. (2004) testaram os espectrômetros de TXRF (PicoTAX, Roentec) e de EDXRF não portátil e portátil. Através dos resultados, compararam qual deles era o mais adequado para ser aplicado em arqueometria. A principal conclusão foi de que o espectrômetro portátil de EDXRF era o mais indicado para fazer análises “*in situ*” e “*on line*” num ambiente multidisciplinar. Por outro lado, o espectrômetro de EDXRF não portátil mostrou-se muito bom para desenvolver análises em trabalhos de arte de papel e de metal devido à geometria fixa e ao alto rendimento dele. Já o espectrômetro de TXRF foi a melhor técnica utilizada para análises mais sensíveis de elementos traço em micro-amostras ou para fazer análises de esfregaços de algodão.

STOSNACH (2005) avaliou a adequação do espectrômetro PicoTAX (Roentec, Berlin, Alemanha) para a análise, no local ou próximo ao local, de metais pesados em amostras de solo e de sedimento. As amostras, em forma de pó, foram pesadas (depois de trituradas) e, aproximadamente, 25 mg do pó foram adicionados em 2,5 mL de uma solução aquosa a 10% de triton X-100 (serve para aumentar a homogeneidade da amostra). Logo após, 40 µL de uma solução de Ga (Merck, 1g/L) foram adicionados como padrão interno. Depois de feita a homogeneização, 10 µL da suspensão foram transferidos para um suporte de quartzo, secos e medidos através do espectrômetro PicoTAX. Neste trabalho, verificou-se também a capacidade de análise do espectrômetro em amostras certificadas de água (NIST 1640). Boas correlações entre os valores certificados e medidos puderam ser alcançados para os elementos Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Br, Rb, Sr, Ba e Pb. Nas amostras de solo e sedimentos, os valores obtidos por TXRF foram comparados com os valores de referência derivados por Espectroscopia Atômica. Os elementos detectados foram o V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg e Pb. A TXRF mostrou-se uma ferramenta versátil para uma análise rápida e

simples de metais pesados nas amostras de solo e de sedimentos. Com a utilização do espectrômetro PicoTAX estas medidas puderam ser feitas no local ou próximo ao local, respectivamente. As desvantagens descritas foram devidas ao longo tempo das medidas e as restrições em relação a alguns elementos (elementos leves e linha K do Cd, Hg e Sb).

KUNIMURA e KAWAI (2007a) desenvolveram um sistema portátil de TXRF que consistiu principalmente de um tubo de raios X com ânodo de W e operando em baixa potência (9,5 kV e 150 μ A), um guia de onda composta por dois *wafers* de silício, um detector Si-PIN e refletores de quartzo. Uma das principais características desse sistema foi sua portabilidade (todo o sistema pode ser colocado em uma pequena maleta com dimensões de 30 x 23 x 9 cm). O sistema foi utilizado na análise de soluções contendo Cr em concentrações da ordem de 500 ppb. O limite de detecção para o Cr foi da ordem de 10^{13} átomos/cm².

KUNIMURA e KAWAI (2007b) utilizaram neste trabalho um sistema portátil de TXRF. Os principais detalhes deste sistema encontram-se descritos no artigo de **KUNIMURA e KAWAI (2007a)**. O espectrômetro portátil de fluorescência de raios X portátil foi aplicado para analisar amostras de água potável engarrafada comercialmente contendo 62 ppb (μ g/L) de V; 7,5 ppm (mg/L) de Ca e 1 ppm de K. As amostras foram preparadas seguindo dois métodos: 20 μ L de água de potável foram pipetados num suporte de amostra e depois foram secas numa placa de aquecimento. A pipetagem e a secagem foram repetidas por seis vezes, formando um resíduo seco de tamanho aproximado de 7 mm; 120 μ L de água potável foram pipetados num suporte de amostra e depois foram secas numa placa de aquecimento, formando um resíduo seco de tamanho aproximado de 17 mm. Estes resíduos secos, contendo 7 ng de V, 900 ng de Ca e 120 ng de K, foram medidos por 500s. Ca e K foram facilmente detectados nestes dois resíduos secos. V foi detectado no resíduo seco preparado pela pipetagem e secagem. Os elementos V, Ca e K foram quantificados, utilizando como padrão interno o Mn, e as concentrações médias encontradas foram de 91 ppb, 8,2 ppm e 1,5 ppm, respectivamente. Apesar das concentrações quantificadas encontradas desviarem-se das concentrações certificadas (62 ppb de V; 7,5 ppm de Ca; e 1 ppm de K), foi possível para o espectrômetro portátil de TXRF calcular as concentrações aproximadas.

KUNIMURA e KAWAI (2008) desenvolveram um guia de onda para um sistema portátil de TXRF (**KUNIMURA e KAWAI, 2007a**). Eles utilizaram o feixe branco dos raios X, emitidos por um tubo de raios X compacto acoplado a um guia de onda para excitação de TXRF. Uma solução padrão contendo 0,1 ppm de Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe e 0,3 ppm de Ni (amostra 1), outra solução contendo 0,5 ppm de Sb, SC e La, 1 ppm de Nd, 2 ppm de Eu, 5 ppm de Tb e 10 ppm de Er e Yb (amostra 2) e uma amostra de água de chuva (amostra 3) foram medidas. A amostra 1 foi medida com feixes de raios X de tamanhos restritos a 15, 50, e 100 μm em altura e 10 mm em espessura pelo guia de onda. As amostras 2 e 3 foram medidas com feixes de raios X de tamanhos 50 μm em altura e 10 mm em espessura. Verificou-se que as taxas do sinal de *background* dos espectros de TXRF aumentaram com a redução no tamanho do feixe de raios X incidente, mas as intensidades de fluorescência de raios X diminuíram. A amostra contendo elementos terras raras foi medida. Embora as sensibilidades relativas para Sb, La, Nd, Eu, Tb e Er foram de 1-2 ordens de magnitude mais baixas que aquelas para o Ca, nanogramas desses seis elementos foram medidos pela linha L de excitação.

KUNIMURA et al. (2008) utilizaram um sistema portátil de reflexão total por fluorescência de raios X, de acordo com arranjo descrito por **KUNIMURA e KAWAI (2007a)**, na análise de elementos traço contido no chá comercialmente engarrafado, água de uma piscina e numa solução de lixiviação de um brinquedo de plástico revestido com uma película metálica, a fim de discutir a possibilidade de aplicação deste sistema na análise de refrigerantes, água do ambiente, e soluções de lixiviação de produtos de uso diário. S, K e Mn foram detectados no chá. S, K, Ca e Fe foram detectados na água. O Mn foi detectado na solução de lixiviação. Estes elementos foram quantificados pelo método do padrão interno.

KUNIMURA et al. (2009) utilizaram o mesmo sistema portátil de TXRF relatado no artigo de **KUNIMURA e KAWAI (2007a)**. Um refletor de quartzo foi utilizado como suporte para a amostra, assim como um detector de Si-PIN e um tubo de raios X de 1W. Uma amostra contendo nanogramas de Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, e Ni foi medida em vários ângulos de incidência de raios X rasante. Todos esses elementos foram detectados no ângulo rasante de 0.13° menor que o ângulo crítico de reflexão total dos raios x incidentes (0.20°). Eles concluíram que o ângulo de incidência ótimo foi de

0,13°. Os limites de detecção foram subnanogramas a 10 nanogramas para Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe e Ni.

KUNIMURA e KAWAI (2009a) através de um sistema portátil de TXRF (**KUNIMURA e KAWAI, 2007a**) puderam analisar elementos traço em vinhos. S, K, Mn, Fe e Rb puderam ser detectados. Estes cinco elementos foram quantificados pelo uso de 1 ppm de Co como padrão interno. As concentrações quantificadas variaram de sub-ppm a várias centenas de ppm. Por causa das substâncias orgânicas nos vinhos, o espalhamento dos raios X incidentes dos resíduos secos dos vinhos tornou-se intenso. Embora o alto *background* espectral tenha aparecido nos espectros de TXRF dos vinhos, um limite de detecção foi alcançado até várias dezenas de ppb.

KUNIMURA e KAWAI (2009b) a partir de duas seções de corte de um disco de vinil montaram uma lente de refração de raios X. A lente de refração foi colocada num sistema portátil de TXRF (**KUNIMURA e KAWAI, 2007a**) e utilizada para colimação dos feixes incidentes de raios X. Um espectro de TXRF medido com a lente de refração foi comparado com aquela medida com um guia de onda. Comparado com a lente de refração, o guia de onda aumenta a intensidade dos raios X que elucidam uma substância a ser analisada. Assim, as intensidades de fluorescência de raios X aumentam quando o guia de onda é utilizado. Por outro lado, a divergência angular vertical dos feixes de raios X incidentes é menor quando as lentes de refração são usadas e o menor ângulo de divergência resulta na redução do espalhamento dos raios X incidentes no suporte da amostra. Por consequência, as intensidades de *background* diminuem quando as lentes de refração são usadas e o sinal de *background* aumenta as taxas da fluorescência de raios X por causa do menor *background*. Os limites de detecção de metais de transição 3D (Sc, Cr, Fe e Ni) obtidos com a lente de refração são de subnanogramas a poucos nanogramas e os limites de detecção são similares aos obtidos com o guia de onda. Portanto, esta pequena lente de refração foi eficiente para colimação dos feixes de raios X do espectrômetro portátil apresentado.

BORGESE et al. (2010) descreveram um estudo de intoxicação de Pb que ocorreu em um paciente que usou medicina ayurvédica (medicina milenar praticada na Índia). Ele mostrou sinais clínicos de intoxicação por metais pesados, possivelmente relacionada a uma preparação ayurvédica tradicional indiana no tratamento de doenças urológicas. A

técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) foi empregada para verificar a composição da droga e realizar um biomonitoramento rápido e não invasivo no paciente, realizando uma análise direta de seus cabelos. Medidas de TXRF foram realizadas por um sistema portátil de TXRF “S2 PicoFOX” (Bruker GmbH, Alemanha). O espectrômetro foi equipado com um policapilar e o feixe de raios X foi de aproximadamente 8 mm × 0,1 mm. As configurações de excitação foram de 50 kV e 750 µA. Os principais elementos presentes no cabelo do paciente (S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br e Pb) foram detectados através da análise quantitativa por TXRF. A quantidade anormal de Pb encontrado nas amostras de cabelo do paciente sugerem fortemente seu envenenamento por Pb, que também foi confirmado por análises de sangue e urina. Assim, a análise direta da amostra de cabelo mostrou-se útil para laboratórios de serviços clínicos, especialmente para exames de rotina e procedimentos de triagem, onde devem ser analisados um grande número amostras e, portanto, a preparação e a análise de amostras devem ser feitas de forma rápida e simples.

MARGUI *et al.* (2010) testaram a capacidade e os inconvenientes da técnica de TXRF utilizando um espectrômetro portátil para uma determinação rápida e simples de algumas impurezas inorgânicos (As, Ba, Cd, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) na entrada e saída de efluentes de águas com resíduos industriais de fábricas metalúrgicas e de curtimento de couro. As análises diretas por TXRF das amostras de água foram realizadas com o espectrômetro “S2 PicoFOX” (Bruker AXS *Microanalysis* GmbH, Berlin, Alemanha). Os dados obtidos pela análise direta por TXRF foram comparados com aqueles obtidos por ICP-OES/ICP-MS (Espectrometria de Emissão Óptica e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado) após digestão em microondas. Os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Ba e Pb foram detectados em nível de mg/L. Os resultados da análise direta na entrada e saída de efluentes por TXRF, na maioria dos casos, mostraram ser precisos em comparação com os dados obtidos por ICP-OES/ICP-MS após digestão em microondas. Entretanto, os melhores resultados foram encontrados quando foi aplicada nas amostras uma digestão ácida em microondas antes da análise por TXRF. Este fato pode ser explicado tendo em vista a redução do *background* dos espectros na TXRF pela perda de Cl durante o processo de digestão. No entanto, os resultados obtidos pela análise direta por TXRF foram considerados como aceitáveis e podem ser úteis como um método de rastreio rápido e simples de metais pesados nesse tipo de amostras líquidas complicadas.

BENNUN e SANHUEZA (2010) propuseram um procedimento simples para determinar a curva de sensibilidade de um espectrômetro de TXRF “S2 PicoFOX”, da Bruker. O método simplifica a determinação da sensibilidade dos elementos de baixo Z e evita o uso de valores certificados pelo fornecedor de padrões de calibração de referência que são caros e não há nenhum método para verificar a sua qualidade. Neste processo, quando o espectro da amostra é adquirido, a pureza de cada uma das substâncias é verificada de forma independente, isto é, o método tem um processo de verificação. Substâncias com pureza superior são incluídas e outras podem ser rejeitadas, a fim de tornar a calibração do espectrômetro mais precisa. Este procedimento ofereceu melhor precisão e exatidão que o método padrão estabelecido.

KUNIMURA e KAWAI (2010) analisaram os limites de detecção obtidos por um sistema portátil de TXRF desenvolvido pelos próprios autores (**KUNIMURA e KAWAI, 2007a**). O sistema de TXRF foi avaliado com e sem o monocromador. Neste sistema foi utilizado um tubo de raios X com potência de 1 W (tensão do tubo de 20 kV). Os limites de detecção foram extrapolados para um tempo de contagem de 1800 s. Os limites de detecção obtidos com os raios X policromáticos foram 2-3 vezes mais baixos (melhores) que aqueles obtidos com os raios X monocromáticos. Por conseguinte, os limites de detecção encontrados para Co e As foram 26 pg e 81 pg, respectivamente, quando se utilizou os raios X policromáticos. Já os limites de detecção encontrados para Co e As foram 76 pg e 146 pg, respectivamente, quando se utilizou os raios X monocromáticos. Conseqüentemente, a utilização de raios X policromáticos para melhorar as intensidades de fluorescência de raios X melhorou os limites de detecção em comparação com o uso dos raios X monocromáticos por aumentar o sinal de *background*. A utilização de raios X de uma fonte de raios X de alta energia, tal como radiação síncrotron, pode resultar na saturação de um detector. Portanto, fontes de raios X de alta potência são geralmente usados com um monocromador. Quando foram utilizados raios X policromáticos de um tubo de raios X com potência de 1 W, a taxa de contagem total do detector de Si-PIN foi de 4 ordens de magnitude mais baixa que a taxa de contagem máxima total do detector (2×10^5 contagens/s). No caso em que um tubo de raios X de baixa potência é utilizado, a excitação policromática é eficaz para melhorar os limites de detecção. Os raios X contínuos de um tubo de raios X de potência de 1 W (9,5 kV) foram usados no espectrômetro portátil descrito em **KUNIMURA e KAWAI, 2007a**, enquanto que raios X característicos da linha L e

raios X contínuos de um tubo de raios X (ânodo de W) com potência de 1 W (20 kV) foram usados no modelo apresentado neste trabalho. Assim, o espectrômetro portátil apresentado melhorou o limite de detecção em comparação com o modelo anterior.

BORGESE *et al.* (2011) mostraram que com base em padrões adequados, a TXRF pode ser utilizada para análise quantitativa não-destrutiva de rotina de matrizes ambientais como filtros de ar. As medidas foram realizadas com o sistema da Bruker de TXRF portátil “S2 PicoFOX”, refrigerado a ar, com tubo de Mo, detector SSD, com valores de operação de 50 kV e 1,0 mA. O objetivo do trabalho foi investigar a poluição do ar de Mn na área de Vallecamonica (Itália). Visto que a presença de níveis elevados de Mn na área de Vallecamonica é provavelmente causada pela presença de instalações metalúrgicas, os níveis de Fe também foram avaliados neste trabalho. Conforme estudos anteriores, as maiores concentrações de Mn e Fe, nesta área estudada, encontram-se sob a forma de pó e a origem do Fe pode ser atribuída, provavelmente, tanto devido à crosta terrestre como pelos processos metalúrgicos (antropológicos). Numa comparação entre os teores de Fe em função de Mn calculados por TXRF, apesar de alguns desvios dos dados (graças ao fato do Fe também ter origens na crosta), é possível verificar uma positiva relação, o que demonstra que as concentrações de Fe e Mn estão correlacionadas. Este fato apóia fortemente a hipótese da mesma origem para esses metais, provavelmente em virtude da presença das fábricas metalúrgicas. Mesmo que algumas plantas tenham sido fechadas por vários anos, houve a persistência de tais metais no meio ambiente. Além de Mn e Fe, foram também detectados elementos como Ti, Cr, Ni, Zn, Rb, Ba e Pb (em nível de nanogramas).

KADENKIN *et al.* (2011) estudaram a micro-homogeneidade de carboneto de boro em pó pela espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e pela TXRF usando uma amostragem de suspensão. As medidas de TXRF foram realizadas com o espectrômetro portátil “S2 PicoFOX”. O sistema apresenta um tubo de Mo (750 μ A, 50 kV) e monocromador de multicamadas e um detector de silício com uma área ativa de 10 mm². Para todas as medidas, a radiação da linha K α do Mo (17,4 keV) foi selecionada para excitação e utilizado um tempo de integração de 1000 s. As análises das frações de massa por amostragem de suspensão utilizando a técnica de TXRF mostraram que o Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni e Cu, dentro dos erros de medições, foram distribuídos homogeneamente sobre as frações de massa entre 0,5 e 4 μ m e suas

concentrações estão de acordo com a composição em massa, conforme determinado pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), subsequente a digestão. Todavia, os subestimados leves foram encontrados em nível de 5 (Mn) até 150 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Fe). Subsequentemente, pós de carboneto de boro foram lavados com ácido nítrico com diferentes concentrações e soluções de lixiviação e os resíduos foram analisados por ICP-OES e TXRF, respectivamente. Os resultados mostraram que até 60% do traço residual de impurezas no pó estudado podem ser removidos por lixiviação com 34% (v/v) de ácido nítrico.

ANTOSZ *et al.* (2012) aplicaram a técnica de TXRF em amostras com ingredientes farmacêuticos ativos (API's), utilizando o espectrômetro portátil S2 PicoFOX da Bruker AXS (Alemanha). Os resultados obtidos por TXRF foram comparados com os resultados encontrados com a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para a determinação de Cu e Pd. Uma medição de análise estatística mostrou que os resultados obtidos pelas duas técnicas são equivalentes ao nível de confiança de 95%. Comparou-se também a capacidade do sistema de TXRF "S2 PicoFOX" com uma fonte de W e outra de Mo para a excitação. Ambos podem ser utilizados para a determinação quantitativa de metais residuais dos produtos farmacêuticos.

KUNIMURA e OHMORI (2012) estudaram a eficiência de um porta-amostra de quartzo revestido por carbono tipo diamante (DLC) utilizado em um sistema portátil de TXRF (**KUNIMURA e KAWAI, 2010**). O suporte revestido por DLC é mais hidrofóbico que o suporte de quartzo, geralmente utilizado em espectrometria de TXRF, assim a área do resíduo seco de uma amostra de água se torna menor. Portanto, o uso do suporte de amostra de DLC aumenta a fluorescência de raios X que alcança o detector em comparação com a utilização do suporte de amostra de quartzo, levando a uma melhoria na sensibilidade de detecção. Um limite de detecção de 28 pg é alcançado pelo Cr de uma amostra de água do rio quando se utiliza o suporte de amostras DLC.

KUNIMURA e KAWAI (2013) analisaram uma amostra contendo nanogramas de Sb, elementos de terras raras, Pb e Bi e uma outra amostra contendo alguns nanogramas de As e Pb utilizando um espectrômetro portátil de TXRF (**KUNIMURA *et al.*, 2010**). O espectrômetro portátil conseguiu detectar nanogramas de Sb, de elementos de terra rara,

de Pb e de Bi. Embora a linha $K\alpha$ de As (10,54 keV) tenha coincidido com a linha $L\beta$ de Pb (10,55 keV) em um espectro da amostra contendo nanogramas de As e Pb, a linha $L\beta$ de Pb foi detectada. Assim, a intensidade líquida da linha $K\alpha$ de As foi calculada utilizando a razão das intensidades das linhas $L\alpha/L\beta$ de Pb em um espectro de uma solução padrão de Pb e a intensidade líquida da linha $L\beta$ de Pb no espectro da amostra contendo As e Pb. Este resultado indica que esses dois elementos podem ser quantificados usando o espectrômetro portátil. Amostras de água potável engarrafada comercialmente também foram analisadas. O espectrômetro portátil de TXRF detectou várias dezenas de ppb de V nas amostras de água potável.

KUNIMURA *et al.* (2013) aplicaram uma bomba pequena de vácuo para melhorar os limites de detecção do espectrômetro portátil de TXRF (**KUNIMURA e OHMORI, 2012**), utilizando feixes brancos de raios X (ou seja, raios X característicos e raios X contínuos), a partir de um tubo de raios X de 5W. O espectro TXRF medido em vácuo foi comparado com o medido no ar. O *background* espectral foi significativamente reduzido quando o espalhamento de raios X incidentes de ar foi reduzido utilizando uma bomba de vácuo, levando a melhoria do limite de detecção. O limite de detecção do Cr, alcançado na medição em vácuo, foi de 8 pg.

LIU *et al.* (2013) analisaram soluções multielementares contendo 11 elementos (S, K, Sc, V, Mn, Co, Cu, Ga, As, Br e Y) através de um espectrômetro portátil de TXRF, OURSTEX 200TX (**KUNIMURA e KAWAI, 2010**). Os parâmetros de excitação (ângulo rasante, voltagem operacional e corrente) e o volume da amostra foram otimizadas no sistema portátil de TXRF a fim de obter o menor limite de detecção possível para todos os elementos. Consequentemente, nove elementos (Sc, V, Mn, Co, Cu, Ga, As, Br e Y) foram detectáveis em nível de subnanogramas. As características como alta sensibilidade, pequeno volume da amostra e detecção rápida de um amplo alcance de elementos fazem do TXRF portátil uma valiosa ferramenta em várias aplicações, tais como nos estudos de campo em meio ambiente e investigações geológicas.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1– A REFLEXÃO E REFRAÇÃO DE LUZ

Quando um feixe de luz incide num ângulo θ_1 sobre uma interface entre dois meios, com índices de refração n_1 e n_2 , ele pode sofrer reflexão e refração (figura 3.1). O feixe refletido se afasta do ponto de incidência no mesmo ângulo do feixe incidente no meio 1. Por outro lado, o feixe refratado penetra no meio 2 e sofre um desvio angular de θ_2 em relação à interface entre os dois meios.

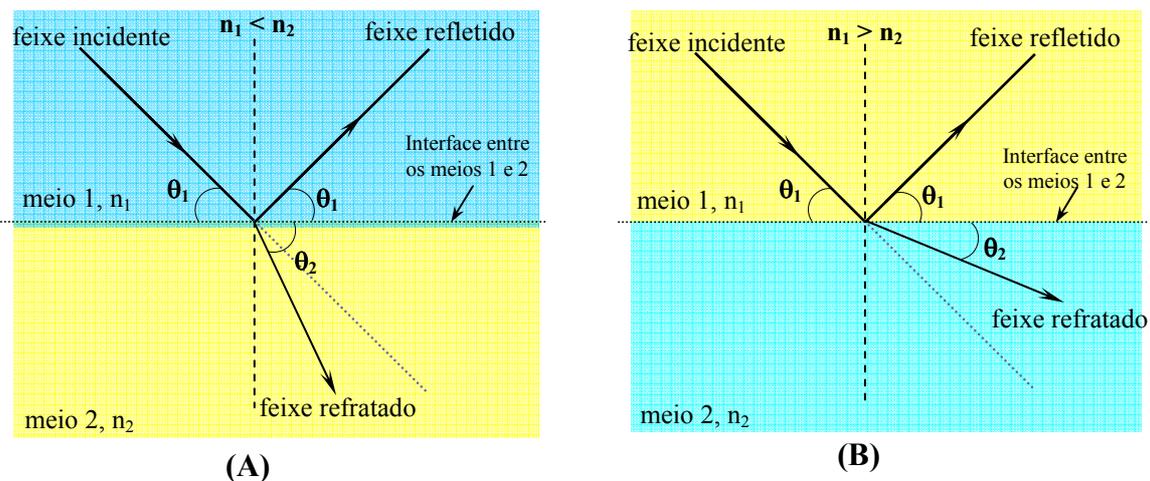


Figura 3.1 – Representação geométrica para o processo de reflexão e refração de um feixe de luz.

No processo de reflexão e refração de luz, algumas regras são válidas:

- Os feixes incidentes, refletido e refratado, formam um plano que é normal à superfície da interface;
- O ângulo incidente é igual ao ângulo refletido.

Existe uma relação bastante conhecida em óptica entre o feixe incidente e o feixe refratado que é dada pela lei de Snell.

$$v_2 \cos(\theta_1) = v_1 \cos(\theta_2) \quad (3.1)$$

Onde: v_1 é a velocidade de propagação da luz no meio 1; v_2 a velocidade de propagação no meio 2; θ_1 é o ângulo incidente e θ_2 o ângulo de refração.

Dividindo-se a equação 3.1 pela velocidade da luz no vácuo (c), tem-se:

$$\frac{v_2}{c} \cdot \cos(\theta_1) = \frac{v_1}{c} \cdot \cos(\theta_2) \quad (3.2)$$

O índice de refração absoluto de um meio (n) é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz neste meio:

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.3)$$

Onde: v é a velocidade da luz no meio.

Para o caso particular de dois meios quaisquer, com índices de refrações n_1 e n_2 , respectivamente, têm-se:

$$\text{Meio 1} \quad n_1 = \frac{c}{v_1} \quad (3.4)$$

$$\text{Meio 2} \quad n_2 = \frac{c}{v_2} \quad (3.5)$$

Substituindo as equações 3.4 e 3.5 na equação 3.2, tem-se:

$$n_1 \cdot \cos(\theta_1) = n_2 \cdot \cos(\theta_2) \quad (3.6)$$

Onde: n_1 e n_2 são os índices de refração absolutos dos meios 1 e 2, respectivamente.

A equação 3.6 pode ser aplicada para todo o espectro de ondas eletromagnéticas.

A equação 3.6 mostra que o ângulo de refração θ_2 vai depender principalmente da relação entre os coeficientes de refrações n_1 e n_2 dos meios 1 e 2, respectivamente.

Assim, podem-se obter três casos especiais para o ângulo θ_2 :

- a) $n_1 = n_2$. Neste caso não há refração e $\theta_2 = \theta_1$;
- b) $n_1 < n_2$. Neste caso o feixe refratado tende a se afastar da interface entre os dois meios e $\theta_2 > \theta_1$ (figura 3.1A) obedecendo à lei de Snell dada na equação 3.6;
- c) $n_1 > n_2$. Neste caso, o feixe refratado tende a se aproximar da interface entre os dois meios e $\theta_2 < \theta_1$ (figura 3.1B).

No caso em que $n_1 > n_2$; quanto menor o ângulo de incidência θ_1 , menor o ângulo refratado. O ângulo refratado vai se aproximando da interface dos dois meios conforme o ângulo de incidência vai diminuindo. A equação 3.6 mostra que o ângulo refratado tem um limite que tende para zero grau. Assim, o ângulo de incidência limite para essa condição pode ser dado por:

$$\cos(\theta_1) = \frac{n_2}{n_1} \cos(\theta_2) \quad (3.7)$$

Considerando que o ângulo refratado tende a zero grau, tem-se:

$$\cos(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.8)$$

Incidência θ_1 para qual esta situação ocorrer possui uma denominação especial chamada de ângulo de reflexão total ou ângulo crítico θ_c . Em ângulos menores do que o ângulo crítico não ocorre refração (θ_2 tende a sair rasante junto à interface dos dois meios), ou seja, tem-se apenas reflexão total.

Essa condição de reflexão total é bastante importante em muitas aplicações tecnológicas, como na área biomédica, a partir da utilização deste princípio físico em guias ópticos chamados de fibras ópticas.

III.2– A CONDIÇÃO DE REFLEXÃO TOTAL USANDO FEIXES DE RAIOS X

Quando se trabalha com um feixe de raios X incidindo sobre um material com propriedades ópticas especiais, o processo de reflexão total também pode ocorrer. Entretanto, o processo físico não é tão simples e o índice de refração, nesta situação, é uma quantidade complexa tratada pela Teoria de Lorentz para o eletromagnetismo (STRELI, 1996). Assim, o índice de refração pode ser descrito por uma parte real e uma parte imaginária:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.9)$$

Na equação 3.9 o termo $i = \sqrt{-1}$

A parte real do índice de refração é dada por:

$$n = 1 - \delta \quad (3.10)$$

Na equação 3.10, o termo δ está associado com a dispersão dos raios X no meio 2 e representa um decremento no índice de refração real. Para raios X com energias maiores que as bandas de absorção do material do meio 2 (E_K e E_L), δ pode ser representado por (KLOCKENKAMPER, 1997):

$$\delta = \left[4,16 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 (\text{keV})^2}{\text{mol}} \right] \cdot \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot \frac{1}{E^2} \quad (3.11)$$

Onde:

ρ é a densidade do material (g/cm^3) do meio 2;

Z é o número atômico do material do meio 2. No caso de um material composto pode-se substituir o número atômico pelo número atômico efetivo;

A é a massa molar (g/mol);

E é a energia dos raios X incidentes (keV).

Na equação, pode-se fazer a aproximação que a razão Z/A tende a 1/2 para quase todos os elementos, exceto o hidrogênio. Assim, a equação 3.11 pode ser representada como:

$$\delta = \left[4,16 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 (\text{keV})^2}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \frac{1}{E^2} \quad (3.12)$$

Por outro lado, a parte imaginária β está associada com a absorção dos raios X no meio 2 e pode ser representada como:

$$\beta = \frac{[9,87 \times 10^{-9} \cdot (\text{cm} \cdot \text{keV})^{-1}] \cdot (\mu)}{E} \cdot \rho \quad (3.13)$$

Onde:

(μ/ρ) é o coeficiente de absorção de massa do material do meio 2 (cm^2/g) para a energia dos raios X incidentes;

ρ é a densidade do material (g/cm^3) do meio 2;

E é a energia dos raios X incidentes (keV).

Na região dos raios X, a quantidade β é muito menor do que δ . A tabela 3.1 mostra valores de δ e β para alguns materiais calculados para a energia da linha K_α do molibdênio (17,4 keV).

Com foi visto no item III.1 sobre a “Reflexão e Refração de Luz”, no processo de reflexão total, o ângulo de refração tende a zero e o feixe de radiação refratado tangencia a interface entre os meios 1 e 2. Conseqüentemente, há um ângulo de incidência mínimo, chamado de ângulo crítico, a partir do qual a refração não ocorre e toda radiação incidente sofre reflexão total.

Tabela 3.1 – Parte real δ e parte imaginária β do índice de refração calculada para linha K_{α} do Mo (17,4 keV)

Refletor	ρ (g/cm ³)	δ (10 ⁻⁶)	β (10 ⁻⁸)
Lucite	1,16	0,9	0,055
Quartzo	2,20	1,5	0,46
Al	2,70	1,8	0,79
Si	2,33	1,6	0,84
Au	19,3	10,5	129,5

Para raios X o valor de δ é da ordem de 10^{-6} o que implica que a parte real do índice de refração vai ser menor do que 1. Assim, de acordo com a equação 3.7, existe um ângulo crítico para o ângulo de incidência no qual todo o feixe refratado vai tender a tangenciar a interface entre os dois meios ($\theta_2 = 0$). Essa condição é conhecida como reflexão total e significa que todo feixe de raios X que incidir num ângulo menor do que o ângulo crítico vai produzir reflexão total (figura 3.2).

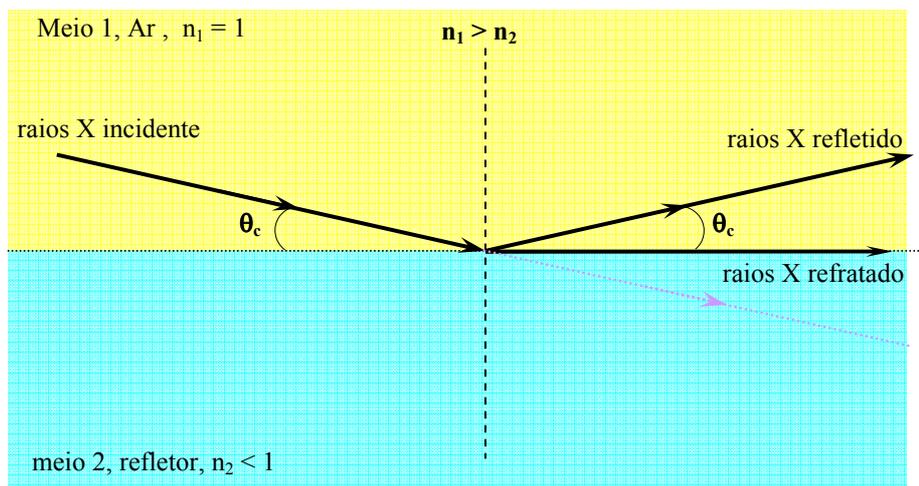


Figura 3.2 – Representação esquemática do processo de reflexão total com raios X.

Este ângulo crítico de incidência pode ser determinado a partir da equação 3.7 considerando que o índice de refração do meio 1 como o índice de refração do ar ($n_1 \cong 1$).

$$\cos(\theta_c) = n_2 \quad (3.14)$$

Onde:

n_2 representa o índice de refração do meio 2 (refletor);

θ_c é o ângulo crítico para ocorrer reflexão total.

Como o índice de refração do meio 2 pode ser representado pela parte real do índice de refração dado pela equação 3.10, tem-se:

$$\cos(\theta_c) = 1 - \delta \quad (3.15)$$

No caso de raios X, o ângulo crítico é muito pequeno. Portanto, pode-se expandir a função cosseno numa série de Taylor:

$$\cos(\theta) = 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \dots \quad (3.16)$$

Usando apenas os dois primeiros termos da expansão na equação 3.16, tem-se:

$$\cos(\theta_c) = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad (3.17)$$

Substituindo a equação 3.17 com a equação 3.15, tem-se:

$$1 - \frac{\theta_c^2}{2} = 1 - \delta \quad (3.18)$$

Assim, tem-se uma relação simples para o ângulo crítico de reflexão total.

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (3.19)$$

Substituindo a relação de δ dada pela equação 3.12 na equação 3.19, tem-se:

$$\theta_c \approx 2,04 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{\rho}}{E} \quad (3.20)$$

Onde:

E é a energia da radiação incidente (keV);

ρ é a densidade do material do refletor (g/cm^3);

θ_c é o ângulo crítico para a condição de reflexão total (radianos).

A equação 3.20 é bastante importante em TXRF porque fornece o ângulo crítico de reflexão total e mostra que o ângulo crítico é diretamente proporcional a densidade do material do refletor (meio 2) e inversamente proporcional à energia da radiação incidente.

A Figura 3.3 mostra o comportamento do ângulo crítico para quatro materiais: Si, lucite, quartzo e Au em função da energia da radiação incidente (equação 3.20).

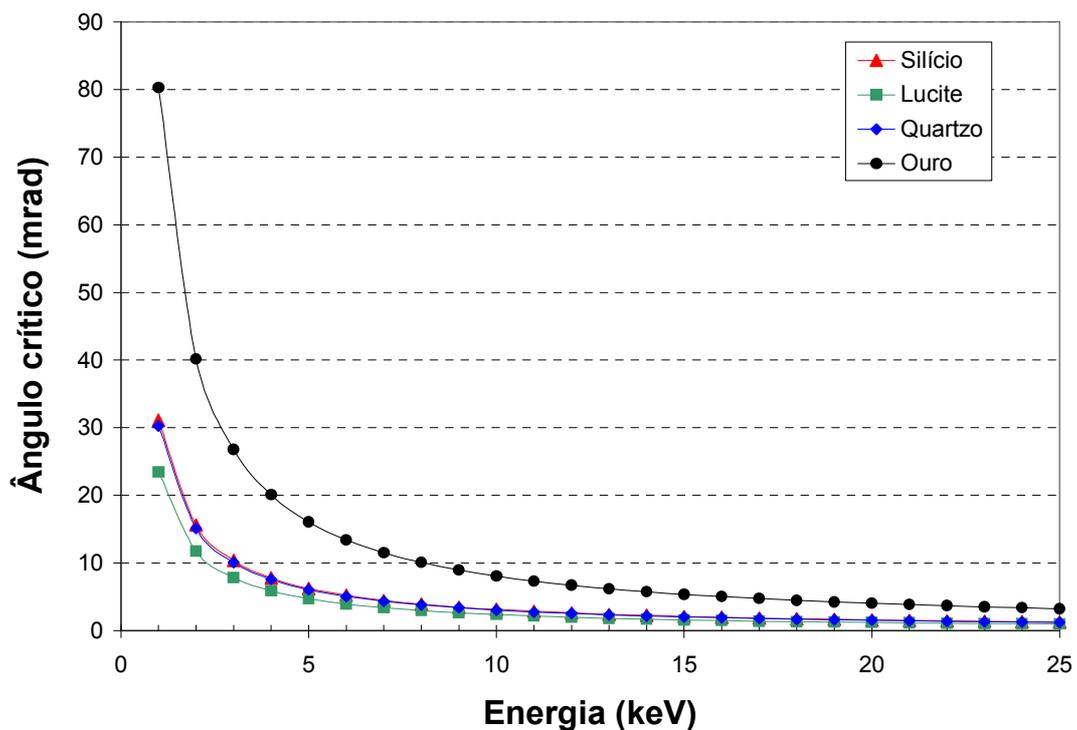


Figura 3.3 – Ângulo crítico em função da energia para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au.

Pode-se observar que o quartzo (SiO_2) apresenta uma característica semelhante ao do Si devido as suas composições químicas. O Au apresenta ângulos críticos maiores do que aqueles observados em relação aos outros três materiais. Isto ocorre porque o ângulo crítico possui uma relação direta com a densidade do material refletor. Além disso, pode-se observar, também, a dependência do ângulo crítico com a energia do feixe incidente. Conforme a energia aumenta, o ângulo crítico diminui porque θ_c é inversamente proporcional a energia dos raios X incidente no refletor.

O fenômeno de reflexão total de raios X somente ocorre se o ângulo de incidência do feixe incidente for menor do que o ângulo crítico (θ_c). Para a maioria dos refletores utilizados em TXRF este valor é menor do que $0,1^\circ$. Além do cálculo do ângulo crítico existem dois parâmetros que são importantes para a condição de reflexão total:

- a) O coeficiente de reflexão total (R). O coeficiente R assume valores entre 0 e 1. Na condição de reflexão total, alguns materiais refletores possuem coeficiente de reflexão total de aproximadamente 1 para ângulos de incidência menores do que o ângulo crítico;
- b) O poder de penetração (Z_p). Na condição de reflexão total o poder de penetração dos raios X tende a um valor praticamente constante e muito pequeno da ordem de 10^{-9} m.

III.2.1 – O Coeficiente de Reflexão Total

Na TXRF os materiais usados como refletores devem apresentar propriedades ópticas especiais para reflexão total. Um dos parâmetros que definem a escolha de um bom refletor é o coeficiente de reflexão R. De uma forma simples, pode-se entender o coeficiente de reflexão como a razão entre a intensidade do feixe de raios refletido e a intensidade do feixe de raios incidente. Na condição de reflexão total, o coeficiente de reflexão é próximo de 100%, isto significa que toda radiação incidente sofre reflexão e, desta forma, o espalhamento no refletor tende a valores muito baixos. O coeficiente de reflexão é derivado das equações de Fresnel (**REITZ *et al.*, 1982**). Entretanto, os valores de R podem ser calculados, de forma simplificada, para três situações bem distintas (**KLOCKENKAMPER, 1997**).

$$\theta_1 \ll \theta_c \quad R \approx 1 - \sqrt{\frac{2}{\delta}} \cdot \frac{\beta}{\delta} \cdot \theta_1 \quad (3.21)$$

$$\theta_1 = \theta_c \quad R \approx \frac{\delta + \beta - \sqrt{(2\beta\delta)}}{\delta + \beta + \sqrt{(2\beta\delta)}} \quad (3.22)$$

$$\theta_1 \gg \theta_c \quad R \approx \frac{\delta^2}{4\theta_1^4} \quad (3.23)$$

As figuras 3.4 e 3.5, obtidas a partir das equações 3.21-3.22, mostram a variação do coeficiente de reflexão R em função da razão entre o ângulo de incidência θ_i e o ângulo crítico (θ_i/θ_c) para quatro materiais diferentes (Si, lucite, quartzo e Au) em duas energias 9,71 keV e 17,4 keV (θ_i varia de zero até duas vezes θ_c). Estas figuras mostram claramente porque o Si, o lucite e o quartzo são materiais normalmente utilizados como refletor na TXRF. O coeficiente de reflexão para estes materiais é próximo de 100% para ângulos de incidência menores do que o ângulo crítico θ_c .

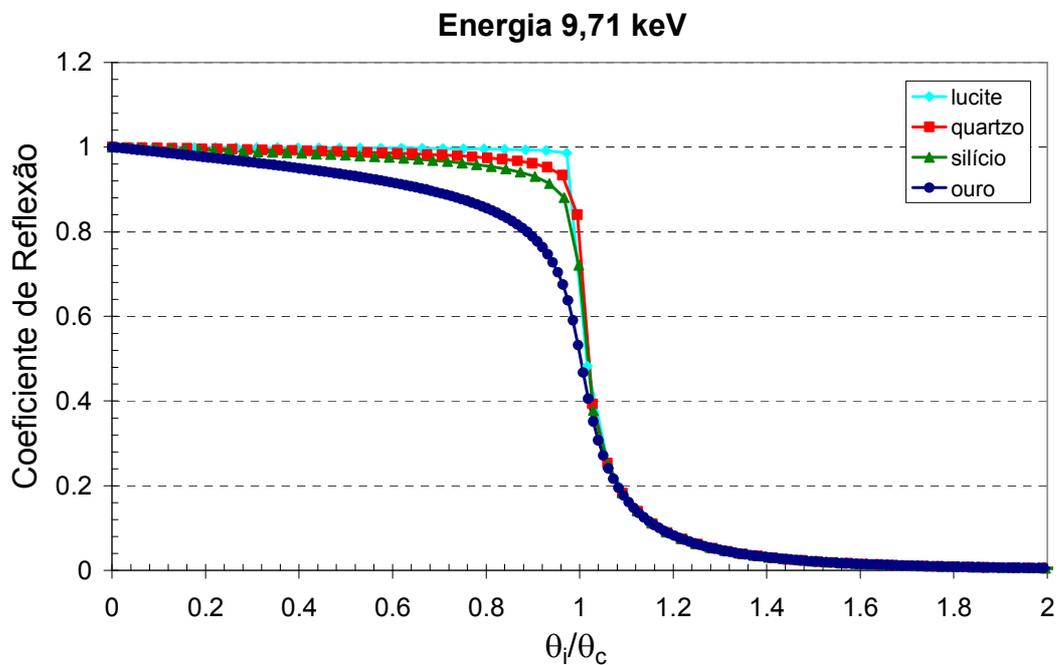


Figura 3.4 – Curva dos coeficientes de reflexão R calculados para a energia do feixe incidente de 9,71 keV e para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au.

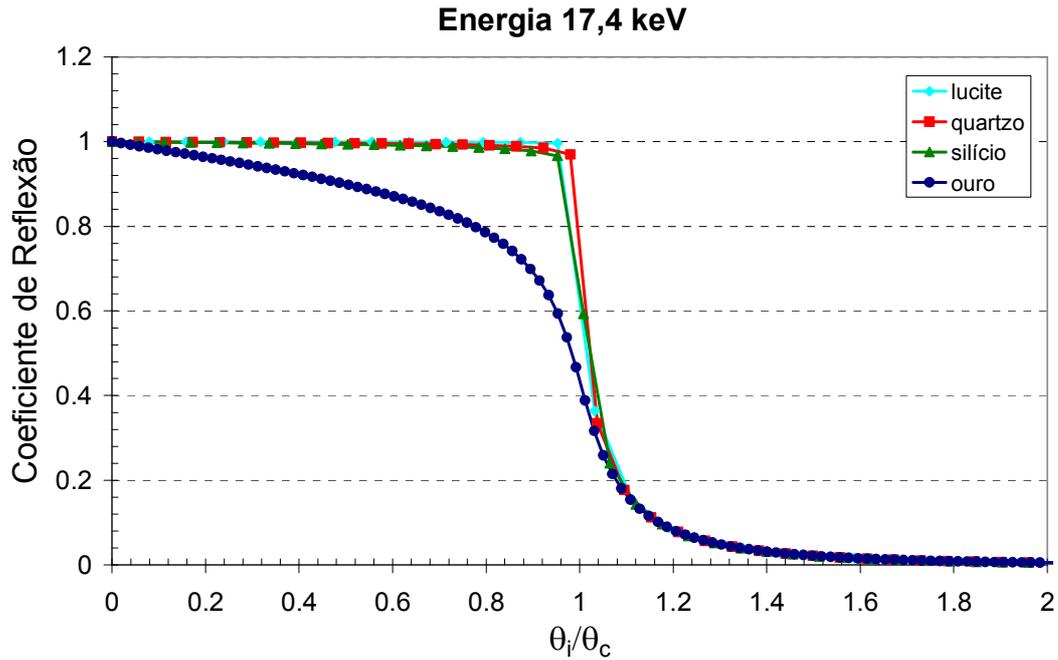


Figura 3.5 – Curva dos coeficientes de reflexão R calculados para a energia do feixe incidente de 17,4 keV e para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au.

III.2.1.1 – O Poder de Penetração

Quando um feixe de raios X incide sobre um material refletor num ângulo incidente menor do que o ângulo crítico, a penetração dos raios X no material refletor é muito pequena e da ordem de 10^{-9} m (nanômetro). Essa penetração pode ser avaliada por um parâmetro chamado de poder de penetração (Z_p). O poder de penetração é definido como a profundidade de penetração do feixe de raios X incidente num meio homogêneo de modo que sua intensidade seja reduzida por um fator $1/e$; isto equivale a uma redução na intensidade do feixe incidente de 37% do valor inicial. Podem-se discriminar três situações para os valores de Z_p (KLOCKENKAMPER, 1997).

$$\theta_1 \ll \theta_c \quad Z_p(\text{cm}) \approx 9,87 \times 10^{-9} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \quad (3.24)$$

$$\theta_1 = \theta_c \quad Z_p(\text{cm}) \approx 9,87 \times 10^{-9} \frac{1}{E\sqrt{\beta}} \quad (3.25)$$

$$\theta_1 \gg \theta_c \quad Z_p \text{ (cm)} \approx 9,87 \times 10^{-9} \frac{1}{E} \left(\frac{\theta_1}{\beta} \right) \quad (3.26)$$

Nas equações 3.24, 3.25 e 3.26, a energia E é dada em keV.

As figuras 3.6 e 3.7 mostram o poder de penetração (Z_p) obtidos, a partir das equações 3.24-3.26, nas energias de 9,71 keV e 17.4 keV para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au. Pode-se observar que para ângulos de incidência menores do que o ângulo crítico os valores de Z_p caem drasticamente e tendem para um valor constante da ordem de nanômetros (1-10 nm). Quanto maior a densidade do material, menor será o valor de Z_p . Para ângulos maiores do que o ângulo crítico o valor de Z_p aumenta rapidamente chegando até 10 μm para energia de 9,71 keV e 26 μm para a energia de 17.7 keV, ambos no lucite.

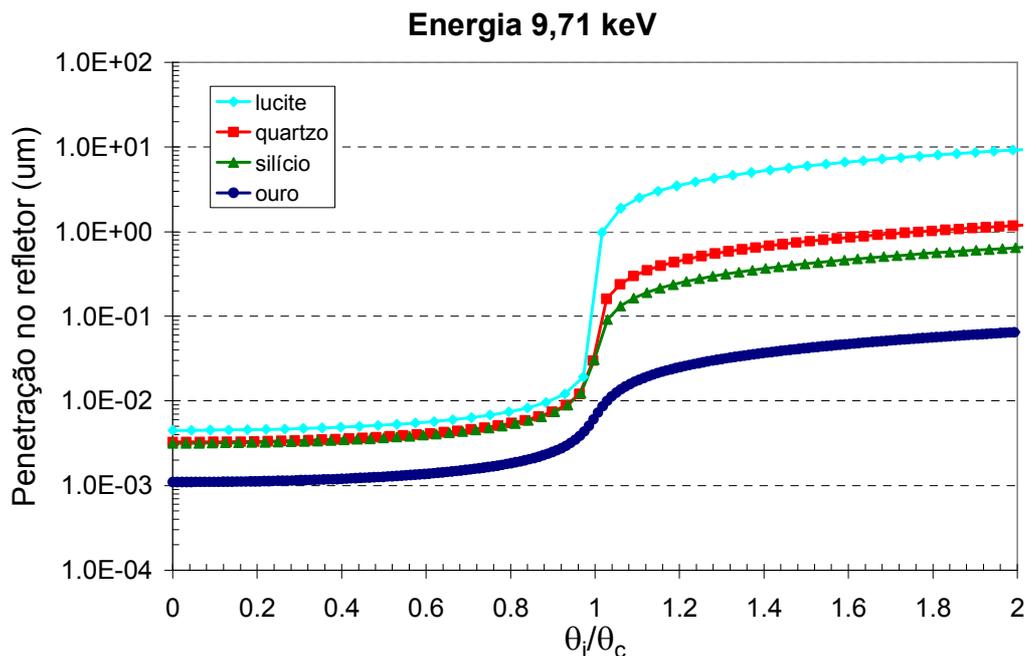


Figura 3.6 – Poder de penetração Z_p calculado para a energia do feixe incidente de 9,71 keV e para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au.

Pode-se obter também o poder penetração Z_p para o ângulo de incidência a partir de ângulos de incidência menores do que o ângulo crítico θ_c (equação 3.24). Pode-se observar que nesta condição o valor Z_p tende a um valor constante. A tabela 3.2 mostra

o poder de penetração para o lucite, quartzo, Si e Au nas energias de 9,71 keV e 17,4 keV.

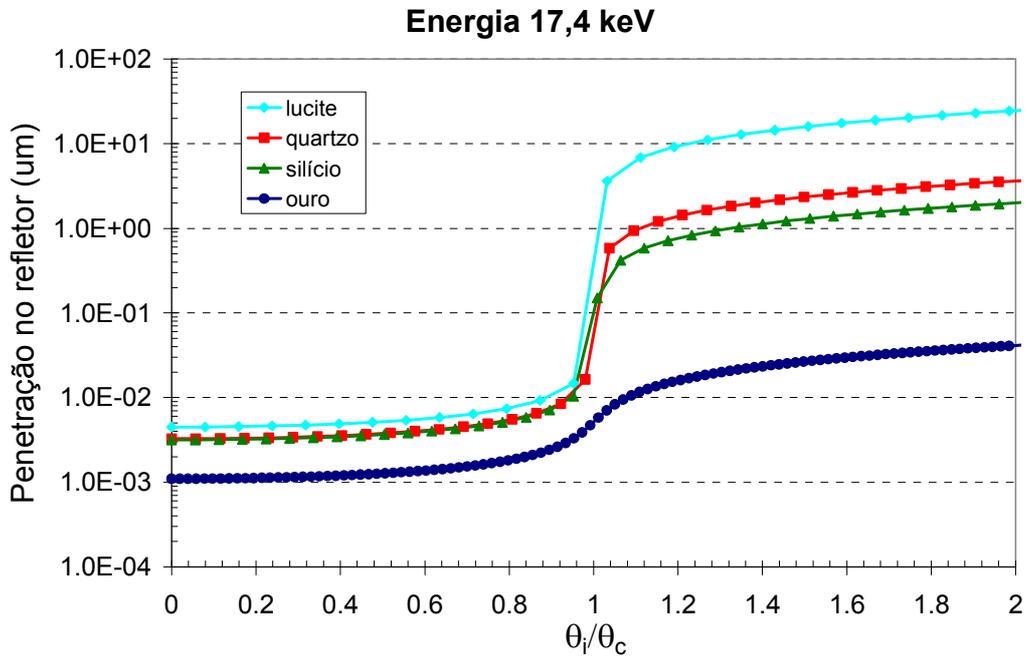


Figura 3.7 – Poder de penetração Z_p calculado para a energia do feixe incidente de 17,4 keV e para os seguintes materiais: lucite, quartzo, Si e Au.

Tabela 3.2 - Poder de penetração para o lucite, quartzo, Si e Au nas energias de 9,71 keV e 17,4 keV.

Energia (keV)	Z_p -crítico (nm)			
	Lucite	Quartzo	Si	Au
9,71	155	47	34	6
17,4	252	83	60	5

A tabela 3.2 mostra que na condição de reflexão total a penetração dos raios X no material refletor é muito pequena. Assim, a contribuição dos processos de interação do feixe de raios X incidente no refletor é bastante reduzida e como resultado um nível da radiação de fundo, devido ao espalhamento de raios X no refletor, é muito baixo no espectro de fluorescência de raios X. Essa reduzida contribuição do *background* permite

que sejam obtidos limites de detecção na TXRF da ordem de μgL^{-1} (ppb), tornando a técnica bastante competitiva com outras técnicas analíticas como o ICP-MS.

III.3 – A INTENSIDADE DA RADIAÇÃO FLUORESCENTE NA REFLEXÃO TOTAL

A técnica de TXRF utiliza os efeitos da reflexão total de raios X numa superfície lisa e polida de um material refletor. Se um feixe colimado de radiação eletromagnética incide sobre uma superfície polida de um material num ângulo menor que o ângulo crítico, a maior parte do feixe é refletida totalmente e somente uma pequena parte do feixe sofre refração no material. Usando este fenômeno para a excitação das amostras, depositadas num material refletor, é possível obter algumas vantagens em relação aos sistemas de Fluorescência de Raios X convencional:

1. Redução do *background*;
2. Dupla excitação da amostra por ambos os feixes incidente e refletido;
3. Pequena distância amostra-detector ($\cong 1$ mm) – ângulo sólido grande;
4. Pequenos volumes da amostra (2-10 μL);
5. Limites de detecção em nível de pg.

Na TXRF, a intensidade da radiação está associada diretamente ao fenômeno de interferência e formação de ondas estacionárias na superfície do refletor. A reflexão total ocorre num campo não homogêneo de ondas estacionárias. Os átomos do material ao interagirem neste campo, são excitados e produzem fluorescência de raios X com uma probabilidade proporcional à intensidade do campo de ondas estacionárias (KLOCKENKAMPER, 1997)

A intensidade da fluorescência de raios X na TXRF é função do ângulo de incidência e das propriedades ópticas do refletor para a condição de reflexão total. Pode-se analisar a TXRF em duas condições diferentes da deposição da amostra sobre o refletor:

- a) Amostras na forma de filmes finos depositadas sobre o refletor;
- b) Amostras na forma de filmes superfinos depositadas sobre o refletor.

III.3.1 – Amostras na Forma de Filmes Finos

A figura 3.8 mostra, esquematicamente, o processo de TXRF para essa condição. A amostra é depositada sobre o refletor e pode estar na forma de pó fino, filmes finos, lâminas de tecidos biológicos, etc. A amostra deve ser posicionada dentro do campo de ondas estacionárias na superfície do refletor. A intensidade da radiação fluorescente é praticamente constante, na região da reflexão total, uma vez que a amostra é completamente excitada pela radiação incidente independentemente do ângulo de incidência. Para ângulos de incidência menores do que o ângulo crítico, a intensidade da radiação fluorescente dobra de valor porque pode ser excitada pelo feixe incidente e pelo feixe refletido. Para este caso, a intensidade da radiação pode ser dada pela seguinte relação (KLOCKENKAMPER, 1997).

$$I_i(\theta) = K \cdot I_o \cdot S_i \cdot W_i \cdot [1 + R(\theta)] \cdot T_{ar} \quad (3.27)$$

Onde: K é uma constante que depende apenas de fatores geométricos; I_o é a intensidade da radiação incidente; S_i é a sensibilidade para o elemento i na amostra; W_i é a concentração do elemento i ; T_{ar} é a absorção da radiação no ar para o feixe incidente e o feixe de radiação fluorescente i , $R(\theta)$ é o coeficiente de reflexão do material utilizado como refletor para a energia da radiação incidente e θ o ângulo de incidência da radiação.

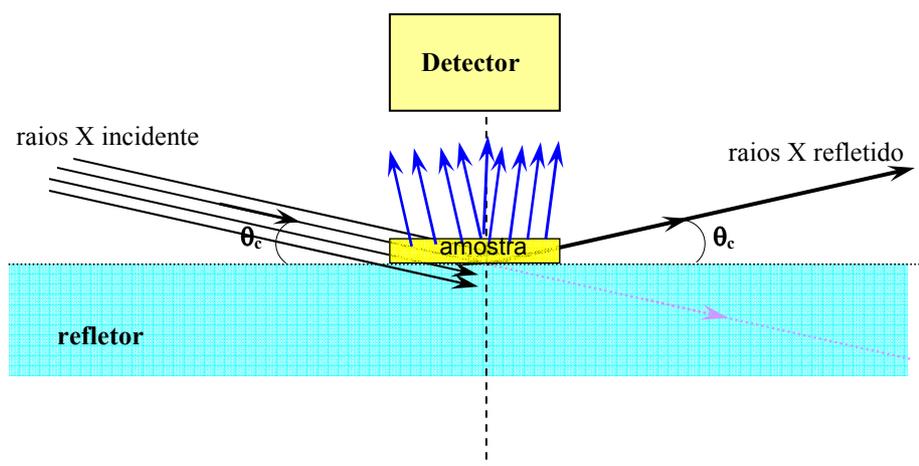


Figura 3.8 – Amostra depositada sobre a superfície de um refletor formando um filme fino.

Para análise quantitativa é importante que a intensidade da radiação fluorescente seja independente da espessura da amostra e do ângulo de incidência. Este comportamento ideal é realizado quando o ângulo de incidência é menor que o ângulo crítico e a espessura da amostra deve estar no intervalo de 100 nm-15 μm . A adição de um padrão interno, neste caso, é importante para que estes problemas sejam contornados. O padrão interno deve ser distribuído uniformemente com a amostra para que a razão entre a intensidade da radiação fluorescente de um elemento i na amostra e o padrão seja constante, isto é, independente da espessura da amostra e do ângulo de incidência ($\theta_i < \theta_c$).

A figura 3.9 mostra que os resultados obtidos usando os materiais lucite, quartzo e Si são equivalentes. Entretanto, a utilização de refletores de lucite está associada apenas ao seu baixo custo de utilização, algo em torno de aproximadamente US\$ 0.6. Este tipo de refletor normalmente é utilizado uma única vez e descartado. Por outro lado, os refletores de quartzo possuem um custo mais elevado (aproximadamente US\$ 20) e são reutilizados várias vezes depois de devidamente limpos.

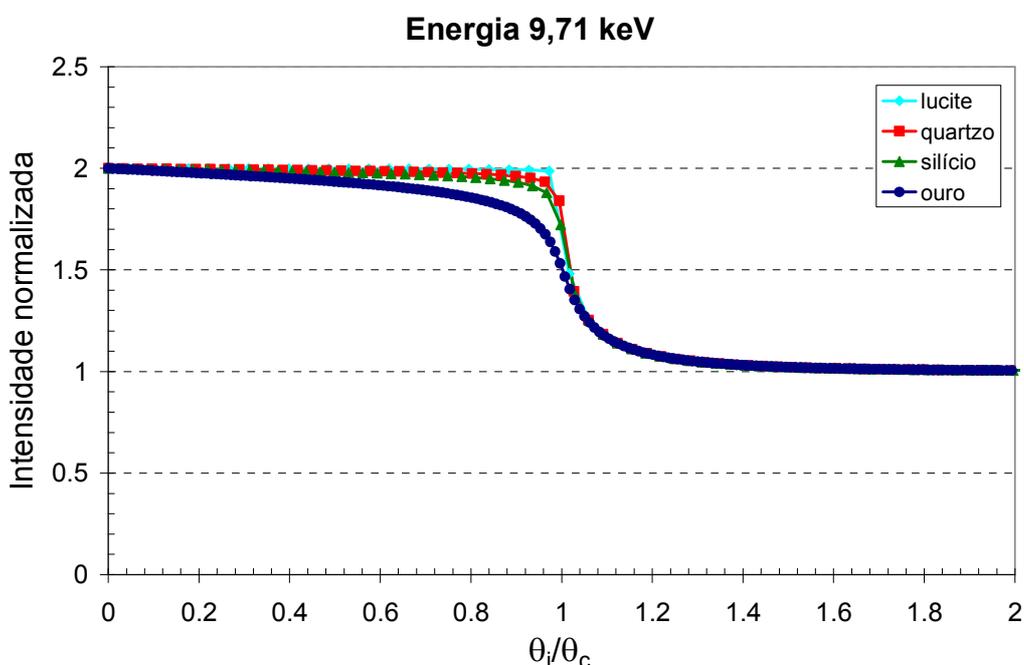


Figura 3.9 - Intensidade da XRF para o caso de um filme fino formado sobre quatro diferentes tipos de refletores: lucite, quartzo, Si e Au.

III.3.2 – Amostras na Forma de Filmes Superfinos

A figura 3.10 mostra a condição quando a amostra depositada forma um filme extremamente fino (da ordem de $\approx 1\text{nm}$). Neste caso, quando o feixe de raios X incidente interage com o filme pode formar somente um nodo ou antinodo. Em $\theta_1 = 0$ há um nodo no refletor fazendo com que a intensidade da radiação fluorescente seja zero (segundo processo físico de formação de ondas estacionárias; num nodo a amplitude da onda resultante tende a zero). Por outro lado, no ângulo crítico há um antinodo que faz com que a intensidade da radiação fluorescente alcance o valor quatro vezes maior do que o valor encontrado para $\theta_1 < \theta_C$ (num antinodo a amplitude da onda resultante é o dobro das ondas incidentes). Como a excitação é feita pelo feixe incidente e o feixe refletido; a excitação resultante pode alcançar um acréscimo de até quatro vezes na região de reflexão total ($0 \leq \theta_1 \leq \theta_C$) e tende a 1 fora da região de reflexão total ($\theta_1 > \theta_C$). Neste caso, a intensidade da radiação fluorescente pode ser dada por:

$$I_i(\theta) = K \cdot I_o \cdot S_i \cdot W_i \cdot 4\sqrt{R(\theta)} \cdot \left(\frac{\theta_1}{\theta_C}\right)^2 \cdot T_{ar} \quad (3.28)$$

Onde: θ_1 é o ângulo de incidência e θ_C o ângulo crítico.

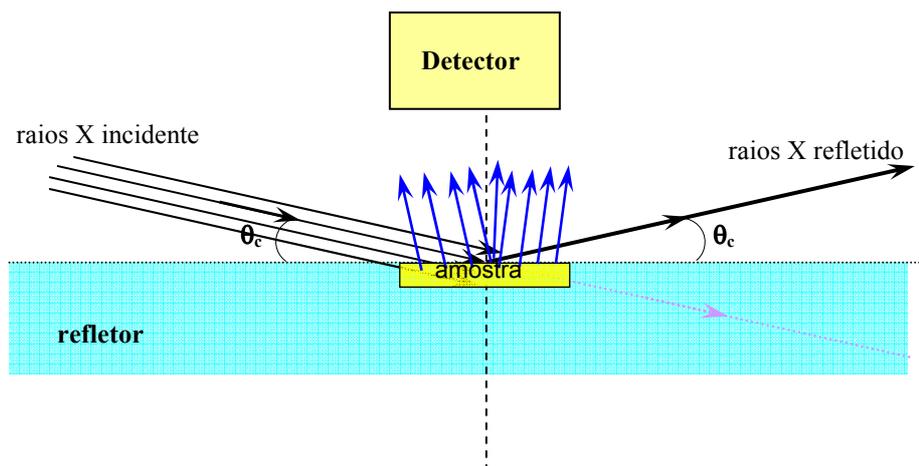


Figura 3.10 – Amostra muito fina depositada na interface ar-refletor. Nesta situação a intensidade da radiação fluorescente produzida alcança um valor máximo na posição do ângulo crítico.

Na figura 3.11 pode-se observar que um refletor formado por um filme de Au não seria a melhor escolha, apesar desse material apresentar ângulos críticos maiores do que os outros materiais.

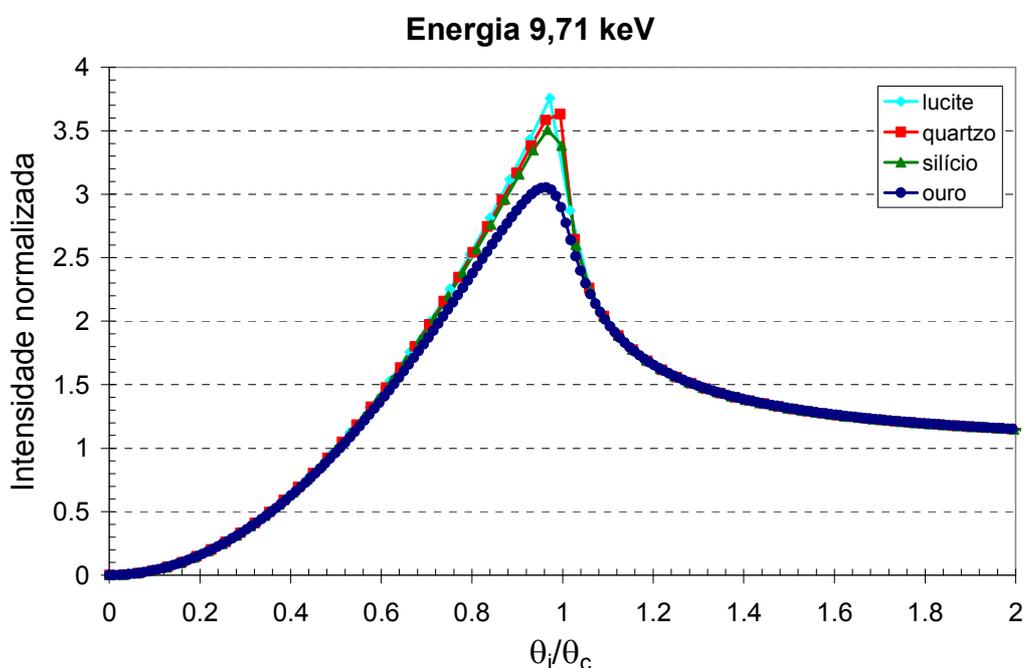


Figura 3.11 - Intensidade da XRF para o caso de um filme superfino formado sobre a superfície de quatro diferentes tipos de refletores: lucite, quartzo, Si e Au.

III. 4- A ANÁLISE QUANTITATIVA EM TXRF

Uma característica importante da técnica de TXRF é a pequena quantidade da amostra que é utilizada para análise (μL). Por este motivo, a amostra pode ser considerada um filme fino e os efeitos de absorção podem ser desprezados. Neste caso, a concentração elementar é determinada através de uma relação entre a intensidade da radiação fluorescente de um determinado elemento i , a sensibilidade do sistema de espectrometria para este elemento, o coeficiente de reflexão do refletor e a transmissão da radiação no ar (equação 3.27).

Normalmente, a amostra depositada no refletor não possui uma geometria regular e, portanto, as intensidades da radiação fluorescente dependem de sua posição no refletor.

Esse efeito de geometria pode ser corrigido, calculando-se a intensidade relativa ($I_{r,i}$) para cada elemento em relação a um padrão interno, com concentração bem conhecida, adicionado na amostra. Desta forma, a intensidade relativa ($I_{r,i}$), pode ser escrita da seguinte forma em relação a um padrão com intensidade I_S :

$$\frac{I_i}{I_S} = \frac{K \cdot I_o \cdot S_i \cdot W_i [1 + R(\theta)] \cdot T_{ar}^i}{K \cdot I_o \cdot S_S \cdot W_S [1 + R(\theta)] \cdot T_{ar}^s} \quad (3.29)$$

Onde:

K, I_o são constantes que estão associados à intensidade do feixe de raios incidente e a parâmetros geométricos;

I_i e W_i são a intensidade da radiação fluorescente e a concentração do elemento i na amostra, respectivamente;

I_S e W_S a intensidade da radiação fluorescente e a concentração do padrão interno na amostra, respectivamente;

S_i e S_S são as sensibilidades para o elemento i e para o padrão interno, respectivamente;

T_{ar}^i é a absorção no ar para os raios X característicos do elemento i ;

T_{ar}^s é a absorção no ar para os raios X característicos do padrão interno s .

As propriedades ópticas do refletor são as mesmas para o elemento i e o padrão interno. Além disso, o termo de absorção no ar (T_{ar}) é importante, principalmente, para os elementos de números atômicos baixos (Al, Si, S, P, K e Ca). Quando é realizado o levantamento da curva de sensibilidade com padrões, essa contribuição é incorporada a sensibilidade experimental. Assim, a equação 3.29 pode ser reescrita como:

$$\frac{I_i}{I_S} \cdot W_S = \frac{S_i}{S_S} \cdot W_i \quad (3.30)$$

A equação 3.30 pode ainda ser escrita como:

$$I_{r,i} = S_{i,i} \cdot W_i \quad (3.31)$$

Onde:

$I_{r,i}$ é chamado de intensidade relativa $\left(\frac{I_i}{I_s} \cdot W_s \right)$ e pode ser obtido experimentalmente a partir dos espectros de XRF.

$S_{r,i}$ é sensibilidade relativa $\left(\frac{S_i}{S_s} \right)$ e pode ser obtida experimentalmente usando padrões com concentrações bem determinadas para alguns elementos e posteriormente para todos os elementos de interesse por extrapolação da curva de sensibilidade.

A relação 3.31 é a equação básica da TXRF quando se utiliza um padrão interno. Ela mostra uma relação linear bastante simples entre a intensidade relativa e a concentração de um elemento i . Na prática, o parâmetro que se deseja determinar é a concentração elementar W_i . A intensidade relativa é obtida experimentalmente e a sensibilidade relativa é obtida através de padrões multielementares, com concentrações bem conhecidas.

III.5 – O GUIA DE ONDA PARA TXRF

Um guia de onda pela própria etimologia da palavra dá uma ideia de um dispositivo que é capaz de transportar uma onda eletromagnética através de longas distâncias sem perda considerável da intensidade inicial.

No caso de raios X, o desenvolvimento de um guia de onda não é uma coisa simples e tem que ser formulado seguindo a física do eletromagnetismo como estabelecido pelas equações Maxwell (**REITZ *et al.*, 1982**).

Pode-se construir um guia de onda para raios X utilizando-se duas placas polidas de um material com propriedades ópticas de reflexão total para a energia do feixe incidente. Estas placas podem ser colocadas paralelas com uma separação entre elas muito pequena (ordem de μm) de forma que um feixe de raios X incidindo numa das extremidades (entrada) possa sofrer sucessivas reflexões até alcançar a extremidade de saída com pouquíssima perda de intensidade. Pode-se dizer que o guia de onda é um

colimador que utiliza os efeitos de absorção da radiação para colimar o feixe incidente e as propriedades ópticas de reflexão total para guiá-lo até a amostra. Assim, num feixe bastante fino, ganhamos a contribuição do feixe direto que atravessa a fenda do guia de onda e também a contribuição do feixe que sofre sucessivas reflexões nas paredes internas do guia de onda. O resultado final é uma intensidade maior no feixe incidente sobre a amostra devido à contribuição de feixe direto e o feixe refletido.

O feixe de raios X se propaga através da fenda do guia de onda por meio de repetidas reflexões total entre as superfícies das placas. Além disso, é possível que ondas estacionárias surjam na fenda entre as superfícies das placas. Além disso, pode-se mostrar experimentalmente que um guia de onda pode transportar um feixe de raios X numa distância de até 100 mm com quase nenhuma diminuição na sua intensidade (EGOROV *et al.*, 2000).

A figura 3.12, mostra um feixe de raios X incidindo sobre um guia de onda. Após várias reflexões nas paredes internas do guia de onda, o feixe atinge a amostra sobre o refletor. A excitação da amostra é produzida pelo feixe direto e pelo feixe que sofre sucessivas reflexões no interior do guia de onda.

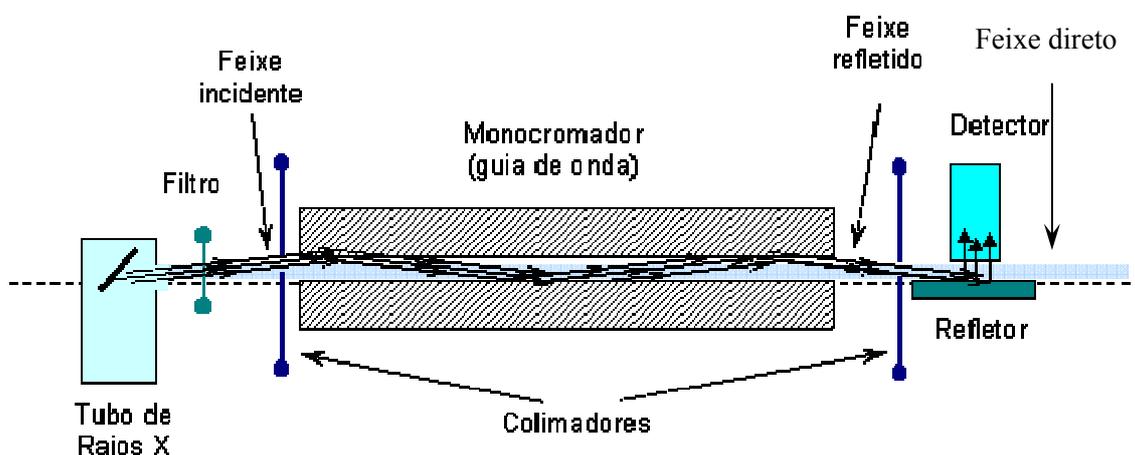


Figura 3.12 – Representação esquemática de um guia de onda num sistema de TXRF.

Para dimensionar um guia de onda é desejável avaliar o número real de reflexões que ocorrem na propagação do feixe de raios X no interior do guia de onda. A figura 3.13 mostra um modelo geométrico hipotético de reflexões do feixe de raios X para alguns

ângulos no interior de um guia de onda. Este modelo foi desenvolvido por (EGOROV *et al.*, 2000).

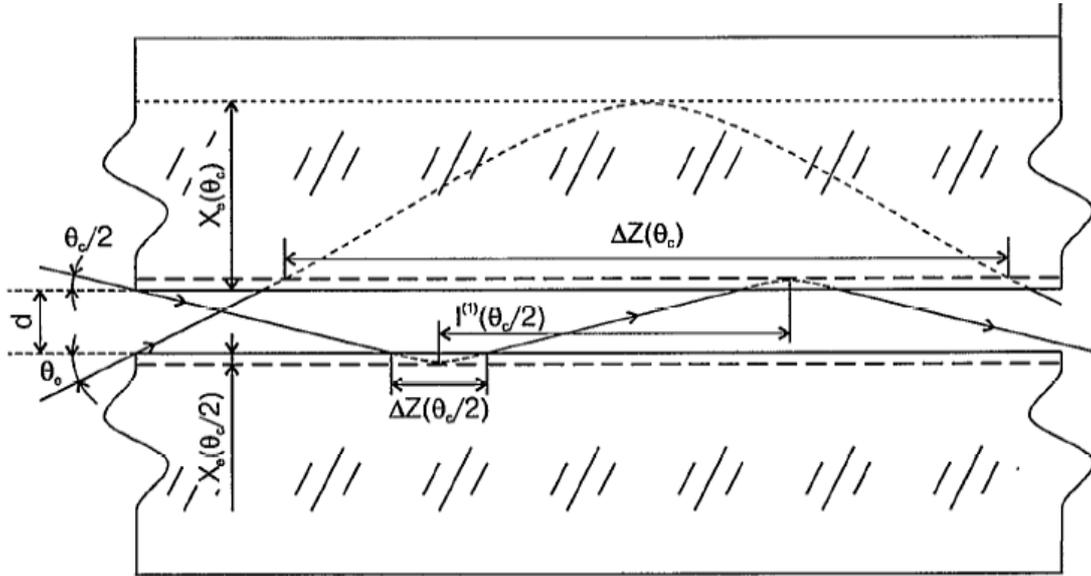


Figura 3.13 – representação esquemática para um modelo de guia de onda (adaptado de EGOROV *et al.*, 2000).

A profundidade de penetração da radiação de raios X (é definida como a profundidade que a intensidade da radiação é reduzida por um 1/e) dentro do material em condição de reflexão total pode ser representada pela seguinte relação ((EGOROV *et al.*, 2000):

$$X_e(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi} \left[\frac{\sqrt{(\theta^2 - \theta_c^2)^2 + 4\beta^2} + \theta_c^2 - \theta^2}{2} \right]^{1/2} \quad (3.32)$$

Onde:

λ é o comprimento da radiação incidente no guia de onda (10^{-10} m);

θ é o ângulo de incidência da radiação (radianos);

θ_c é o ângulo crítico (radianos);

β é o componente da parte imaginária do índice de refração.

Para avaliar o número real de reflexões no guia de onda, o $X_e(\theta)$ deve ser calculado para um valor efetivo. O guia de onda deve ser capaz de transportar os feixes de raios X em ângulo de reflexão do intervalo $0 \leq \theta \leq \theta_c$. Portanto, o ângulo efetivo deve ser escolhido

de modo a favorecer um modelo simplificado do processo de multi-reflexões do feixe de raios X. Considerar que o ângulo efetivo possa ser igual a $\frac{\theta_c}{2}$ é uma boa aproximação. Assim, pode-se determinar o deslocamento da posição de feixe incidente (ΔZ) numa primeira reflexão ao ponto da incidência da segunda reflexão.

$$\Delta Z = \frac{\lambda}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\theta_c^2 - \theta^2 + 2i\beta}} \quad (3.33)$$

Assim o máximo no deslocamento da posição será dado quando $\theta = \theta_c$:

$$\Delta Z_{\max.} = \frac{\lambda}{\pi} \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.34)$$

Por outro, o valor mínimo será obtido quando $\theta = 0$. O mínimo deslocamento é atingido em $\theta=0$ e tem o valor de:

$$\Delta Z_{\min.} \approx \frac{\lambda}{\pi\theta} \quad (3.35)$$

Pode-se determinar o número de reflexões no interior do guia considerando-se o ângulo de reflexão efetivo como $\frac{\theta_c}{2}$. Assim, o valor efetivo de $\Delta Z_{\text{efetivo}}$ pode ser calculado usando o ângulo de reflexão efetivo. O número de reflexões N pode ser obtido considerando-se o deslocamento efetivo $\Delta Z_{\text{efetivo}}$ e a abertura de entrada do guia de onda (A).

$$N \approx \frac{L}{\left[\Delta Z_{\text{efetivo}} + A \cdot \cotg\left(\frac{\theta_c}{2}\right) \right]} \quad (3.36)$$

Onde:

L é o comprimento do guia de onda (m); A é a abertura de entrada do guia de onda (10^{-6} m - distância entre as duas placas do guia de onda).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na caracterização do sistema portátil de TXRF, a metodologia utilizada e a aplicação do sistema portátil de TXRF na análise de amostras de águas de nascentes de rios do Parque Estadual da Pedra Branca - RJ (vertente oeste - Rio da Prata).

IV. 1 – O ARRANJO EXPERIMENTAL DO SISTEMA PORTÁTIL DE TXRF

O sistema portátil de TXRF foi desenvolvido baseado em três módulos:

- a) Módulo I: é composto pela fonte de alta tensão e o tubo de raios X;
- b) Módulo II: é formado pelo guia de onda, o sistema mecânico de movimentos nos eixos cartesianos X, Y, Z e o porta-amostra para fixação do refletor e rotação (variação angular);
- c) Módulo III: é formado pelo detector e a eletrônica associada.

Assim, a conexão desses três módulos forma o sistema de TXRF portátil. A figura 4.1 mostra uma representação esquemática do sistema experimental de TXRF e a figura 4.2 mostra uma foto do sistema de TXRF onde é possível observar cada um dos componentes do sistema experimental.

A coleta de dados é realizada a partir do programa da AMPTEK (Amptek PCMA) instalado em um microcomputador tipo notebook. O Programa PCMA possui uma interface bastante amigável com o usuário permitindo a operação e controle do detector para coleta de espectros de fluorescência de raios X. Através deste programa é possível controlar vários parâmetros associados à aquisição de dados (tempo de medida, amplificação, quantidade de canais, constante de tempo, pólo zero e outros).

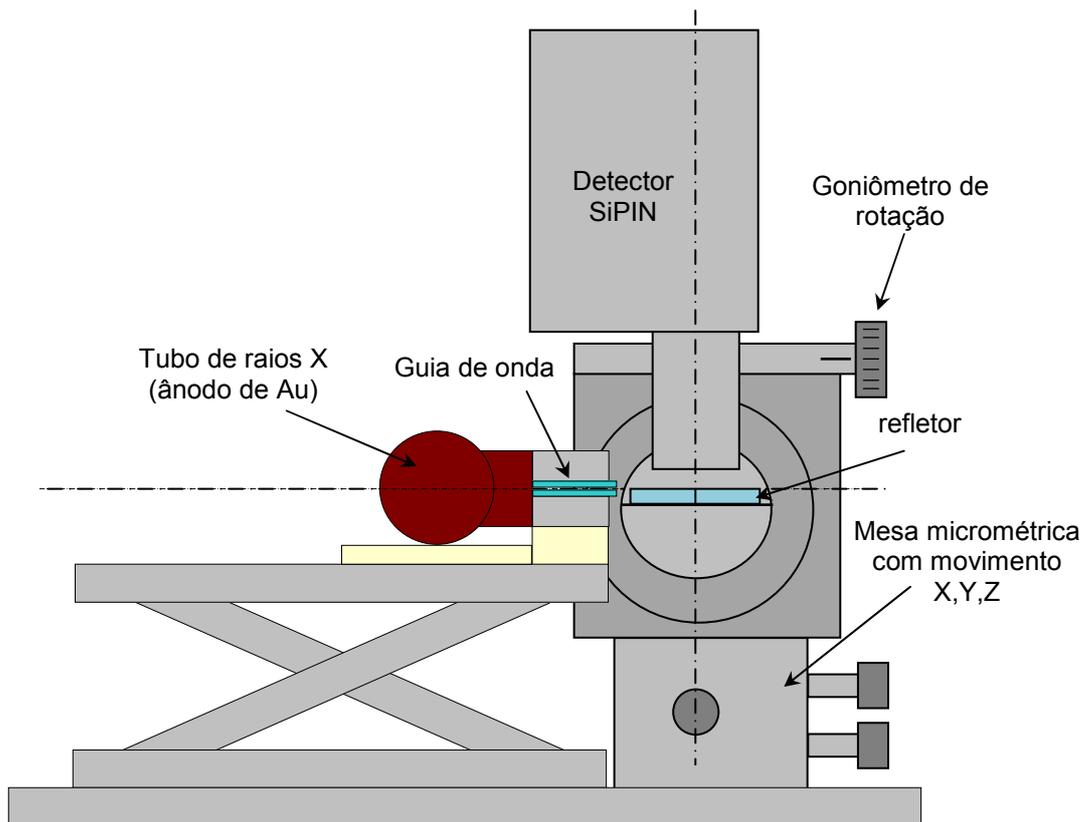


Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema experimental de TXRF portátil.



Figura 4.2 – Foto do arranjo experimental do sistema de TXRF portátil.

Além disso, a partir da visualização na tela do notebook dos espectros de fluorescência de raios X é possível realizar a análise qualitativa dos resultados diretamente a partir da visualização dos espectros de XRF. Posteriormente, após a obtenção de todos os espectros, o refinamento e a análise quantitativa podem ser realizadas com o processamento dos espectros utilizando o programa QXAS (BERNASCONI e TAJANI, 1996).

IV. 1.1 – Módulo I

O módulo I é composto pelo tubo de raios X e pela fonte de alta tensão. A figura 4.3 mostra o tubo de raios X que foi utilizado no sistema de TXRF. Utilizou-se um mini-tubo de raios X com ânodo de Au, corrente máxima de ânodo de 500 μA , tensão máxima de operação de 30 kV, modelo TF3005 e fabricado pela OXFORD Instruments Inc.

Esse tubo opera em baixa potência (15 W), seu invólucro é em vidro com encapsulamento em silicone, seu resfriamento é realizado por convecção forçada caso a temperatura ultrapasse 50 $^{\circ}\text{C}$. As principais características do tubo de raios X utilizado no sistema de TXRF são descritas na tabela 4.1.

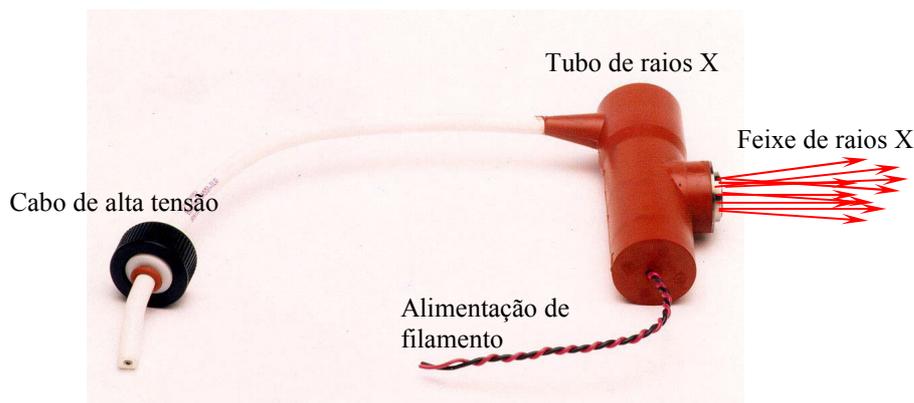


Figura 4.3 – Fotografia do Tubo de raios X.

A fonte de alta tensão acoplada ao tubo de raios X foi uma fonte fabricada pela Spellman, modelo XRM-65P50, série C23776, e montada no LIN/UFRJ. A fonte é capaz de operar a uma tensão de 0 a 65 kV e uma corrente de 0 a 770 μA .

TABELA 4.1 – Especificações do tubo de raios X.

ELEMENTOS	CARACTERÍSTICAS
Corrente máxima no ânodo (μA)	500
Voltagem máxima no ânodo (kV)	30
Potência (W)	15
Corrente máxima no filamento (A)	1,5
Estabilidade	0,2 %
Espessura da janela de Be (μm)	127
Tamanho focal (mm)	0,67
Ânodo	Au
Temperatura máxima de operação	55 °C
Condições de operação utilizadas no sistema de TXRF	24 kV, 400 μA

A figura 4.4 mostra um espectro em energia de um tubo de raios X com ânodo de Au para as tensões de operações variando de 10 kV a 50 kV. As contribuições do espectro contínuo e do espectro característico do ânodo de Au do tubo podem ser observadas. Além disso, a contribuição do espectro característico para a intensidade do feixe de raios X é muito maior do que o espectro contínuo. A figura 4.5 mostra um espectro característico das linhas L do Au. Um tubo de raios X com ânodo de Au trabalhando com uma tensão de 24 kV apresenta uma melhor excitação para os elementos com números atômicos $Z \leq 30$ (Zn) devido à excitação das linhas L do Au. Assim, o tubo de Au fornece uma excitação bastante eficiente para alguns elementos importantes (Zn, Cu, Fe, Mn, Cr e Ca) em várias aplicações, principalmente, nas áreas ambientais e biomédicas. As concentrações de Zn, Cu e Fe são muito importantes em tecidos biológicos (MILDE *et al.*, 2001; TAYSI *et al.*, 2003; SALEH *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2011) e em amostras ambientais de águas (COSTA *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2010; TEJEDA *et al.*, 2010).

A figura 4.5 mostra que as linhas $L_{\alpha 1}$ (9,71 keV) e $L_{\beta 1}$ (11,44 keV) são as linhas mais intensas. A energia associada à borda $K_{\text{absorção}}$ (“*K edge*”) para o Zn é 9,67 keV. Desta forma, a utilização da linha $L_{\alpha 1}$ do Au para excitação do Zn torna-se bastante eficiente.

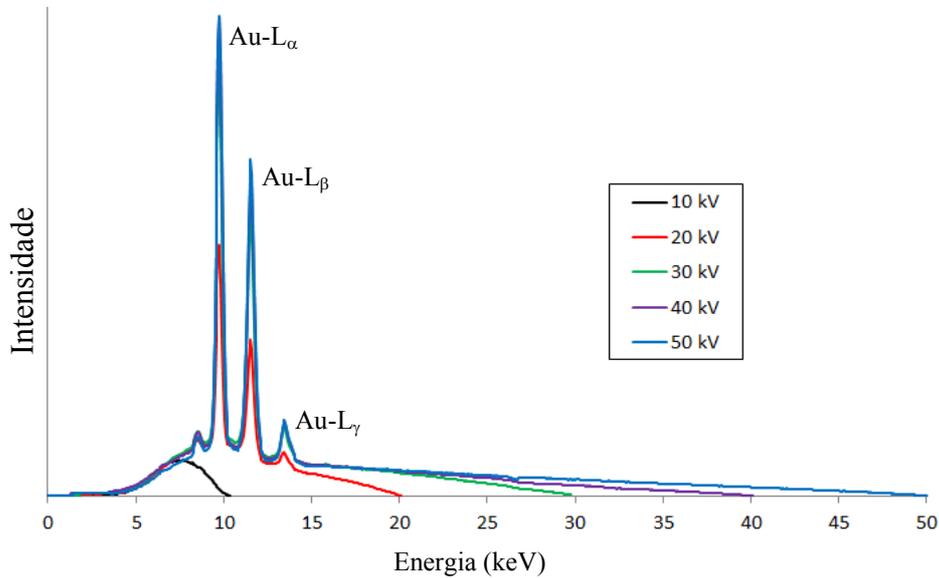


Figura 4.4 - Espectro em energia do tubo de raios X.

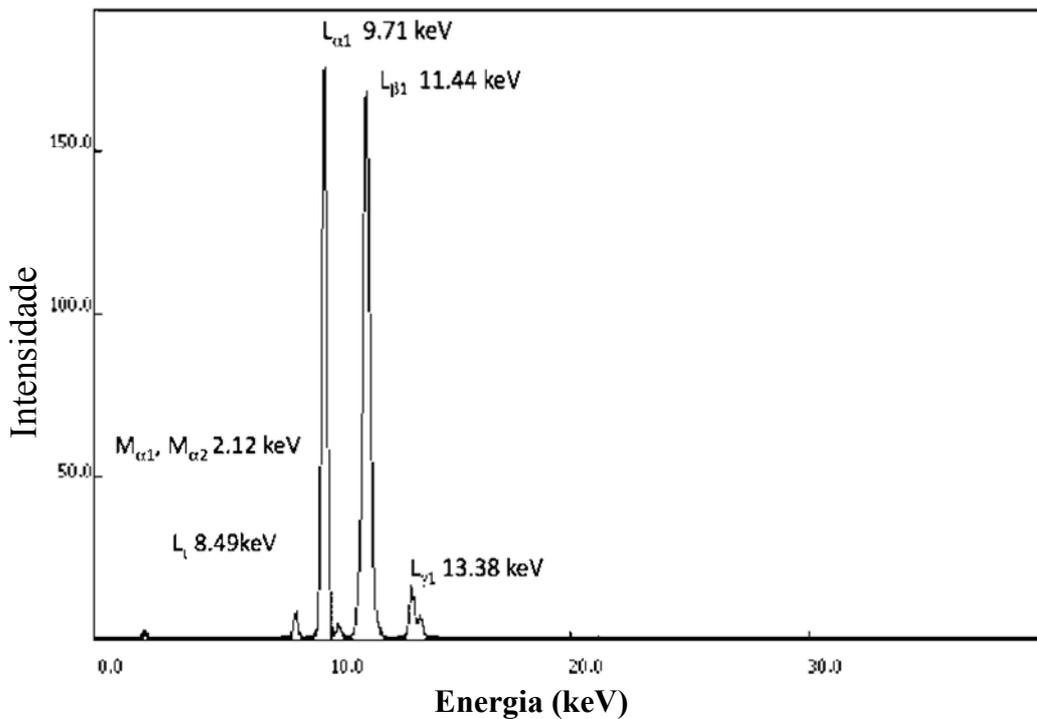


Figura 4.5 - Espectro característico das linhas L do Au.

IV.1.2 – Módulo II

O módulo II é formado pelo guia de onda, o sistema mecânico de movimentos nos eixos cartesianos X, Y, Z e o porta-amostra para fixação do refletor e rotação (variação angular).

A função do guia de onda não é apenas colimar o feixe de raios X, mas usar as propriedades ópticas de reflexão total do guia de onda e espalhamento da radiação para aumentar a intensidade do feixe sobre a amostra. Assim, pode-se considerar que a intensidade final do feixe de raios X sobre a amostra será a contribuição de três processos:

- Contribuição do feixe que não interage com o guia de onda e passa direto pela abertura do guia de onda;
- Contribuição do feixe que incide nas paredes do guia de onda no ângulo crítico e sofre reflexão total,
- Contribuição do feixe que incide sobre as paredes do guia de onda num ângulo maior do que o ângulo crítico e sofre espalhamento elástico e espalhamento Compton.

A figura 4.6 mostra esquematicamente a contribuição dos três processos. Portanto, de uma forma simples, pode-se entender o guia de onda como um intensificador do feixe de raios X devido à contribuição dos três processos: feixe direto, reflexão total e espalhamento.

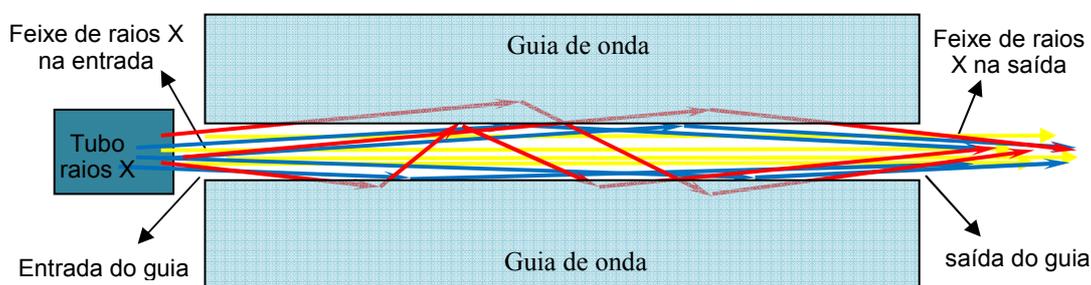


Figura 4.6 – Representação esquemática de um guia de onda com a contribuição dos três processos: feixe em amarelo – contribuição do feixe direto. Feixe azul – contribuição do feixe que sofre reflexão total. Feixe vermelho – contribuição do feixe que sofre espalhamento.

O guia de onda utilizado neste trabalho foi composto por duas placas paralelas com propriedades reflexivas e coeficiente de reflexão para raios X próximo de 1.

Na montagem do sistema portátil de TXRF, o guia de onda foi constituído por duas placas de lucite com dimensões de 30 x 20 x 2,0 mm. Sobre as bordas da placa inferior foram colocadas duas lâminas de alumínio como espaçadores para determinar uma abertura fixa entre os refletores.

A abertura do guia de onda, por onde o feixe incidente de raios X incide, possui uma seção reta com dimensões de 10 x 0,1 mm. A figura 4.7 mostra o desenho esquemático do guia de onda e a Figura 4.8 mostra o dimensionamento do guia de onda.

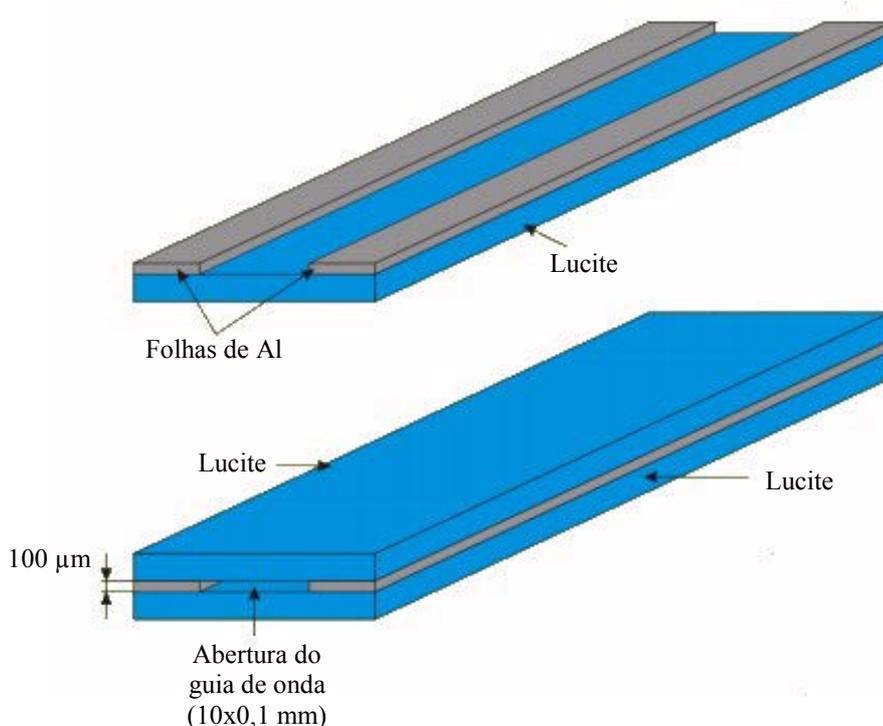


Figura 4.7 - Representação esquemática do guia de onda.

Os raios X provenientes do tubo de raios X incidem sobre as partes internas das placas de lucite em ângulos rasantes a partir da abertura do guia de onda, dando assim lugar a passagem do feixe direto, a reflexão total para incidência menor que o ângulo crítico e o espalhamento no lucite.

Se o ângulo de incidência for menor que o ângulo crítico, o feixe de raios X refletirá e incidirá sobre a placa inferior e superior, repetindo-se o processo de reflexão. Desta maneira, os fótons vão se refletindo nas paredes do guia e chegando até a amostra (figura 4.9).

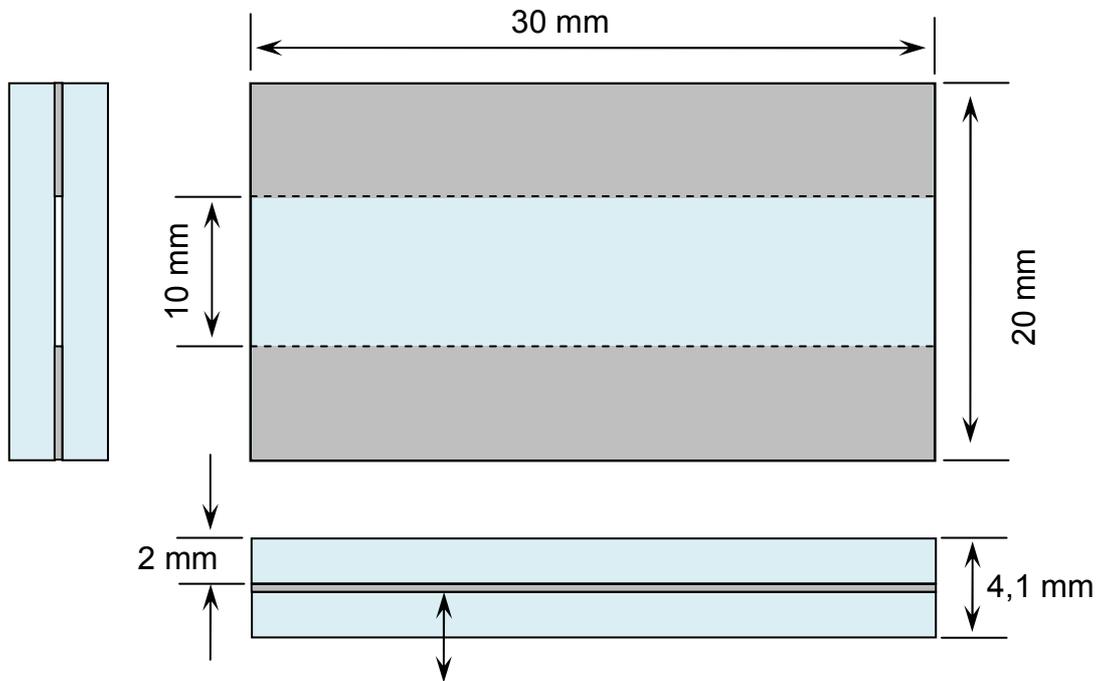


Figura 4.8 – Dimensionamento do guia de onda usado no sistema de TXRF portátil.

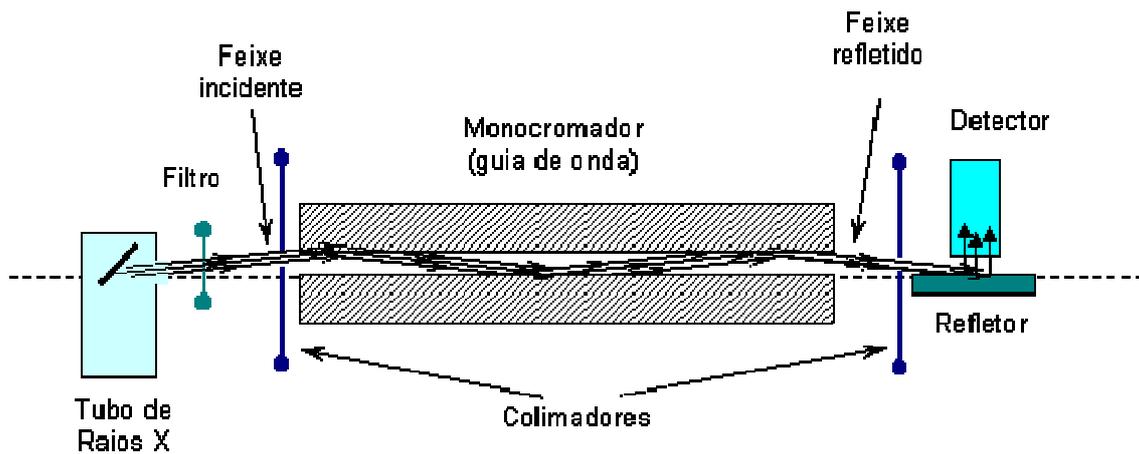


Figura 4.9 – Representação esquemática de um guia de onda num sistema de TXRF.

O guia é então montado na saída do tubo de raios X e colocado em um suporte para assegurar a estabilidade do sistema. A distância entre a posição focal do tubo e a entrada do guia de onda foi de 10 mm.

A posição do guia de onda do sistema foi mantida fixa durante todas as medições. O módulo II também possui uma mesa posicionadora de amostras com movimentos micrométricos nos eixos cartesianos X,Y,Z (resolução espacial de 20 μm por passo).

Acoplado a mesa posicionadora existe um suporte para fixação dos refletores. Esse suporte serve de porta-amostra e goniômetro angular (resolução angular de 0,05 graus). O goniômetro permite rotações do porta-amostra de zero a 90 graus. Variando-se a inclinação do porta-amostra, consegue-se irradiar a amostra com diferentes ângulos de incidência do feixe de raios provenientes do guia de onda.

A figura 4.10 mostra o posicionamento do goniômetro angular, o detector Si-PIN e o refletor na posição de reflexão total. A figura 4.11 mostra em detalhes a montagem do guia no seu suporte e o refletor de quartzo.

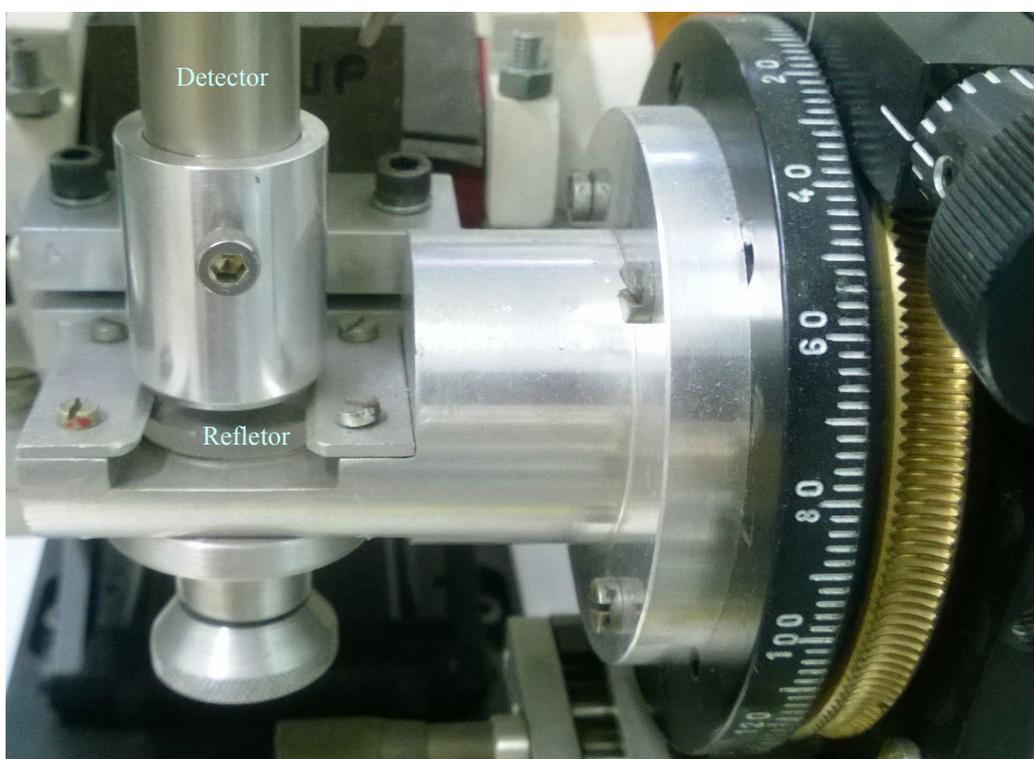


Figura 4.10 – Goniômetro angular e o detector posicionados no módulo II.

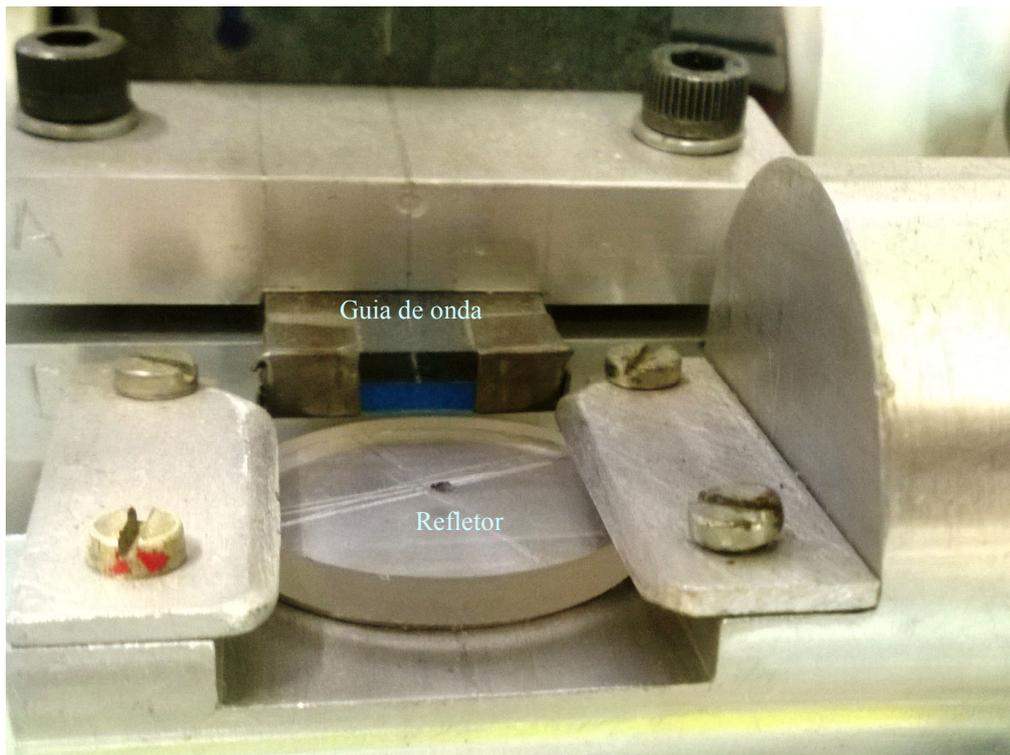


Figura 4.11 – Posição do guia de onda e o refletor de quartzo no módulo II.

Os refletores utilizados como suporte para as amostras foram discos de quartzo (SiO_2) com diâmetro de 25,4 mm e espessura de 3,0 mm fabricados pela *Chhaperia International Company*. Este tipo de refletor apresenta características importantes para a reflexão total. Ele é um dos mais utilizados na técnica de TXRF e possui coeficiente de reflexão de 99,4 % (KLOCKENKAMPER, 1997), em comparação com os outros materiais, além de ter uma melhor superfície para reflexão total.

Todo o sistema mecânico foi construído na oficina mecânica do LIN/UFRJ. A calibração em energia do sistema foi efetuada com uma fonte não selada de Amerício-241 de baixa atividade ($\sim\mu\text{Ci}$) e com soluções monoelementares de Ca, Fe e Zn.

IV.1.3 – Módulo III

O módulo III é composto pelo detector e a eletrônica a ele associada. O detector utilizado foi um detector Si-PIN, modelo XR100CR, fabricado pela AMPTEK Inc. O detector é resfriado termoeletricamente (efeito Peltier) e conectado com sua fonte de

alimentação através do módulo PX2CR. Este detector é adequado para montagem de sistemas compactos devido ao seu reduzido volume e uma resolução em energia (FWHM) de 150 eV em 5,9 keV. A tabela 4.2 apresenta as características técnicas do detector.

O sistema constituído pelos módulos I, II e III ocupa um volume espacial de 35 x 20 x 34 cm. O sistema completo de TXRF foi montado sobre uma mesa em alumínio com dimensões de 50 x 30 x 1 cm.

TABELA 4.2 – Especificações do detector modelo Si-PIN XR-100CR da Amptek.

ELEMENTOS	CARACTERÍSTICAS
Fabricante	Amptek
Modelo	XR 100CR (fotodiodo Si-PIN)
Série	N2026
Área ativa	6 mm ²
Espessura da janela de Be	25 µm
Espessura do cristal de Si	500 µm
FWHM em 5,9 keV	20 µs - 145 – 165 eV 12 µs – 165 – 185 eV 6 µs – 175 – 210 eV

Associado ao sistema fonte-detector existe o sistema eletrônico de detecção. O sistema eletrônico é constituído por um pré-amplificador acoplado ao detector e por um amplificador (módulo “PX2CR”), que recebe pulsos vindos do pré-amplificador.

Os pulsos de saída do amplificador são então enviados a uma placa multicanal, o analisador multicanal portátil, fabricado pela Amptek Inc., modelo MCA8000A, número de série 3388, que está conectado a um microcomputador portátil, onde os sinais serão processados e os resultados obtidos a partir dos espectros de fluorescência de raios X.

A figura 4.12 mostra o diagrama de blocos do sistema de detecção usado nas medidas de TXRF.

Para a identificação das linhas K e L de cada elemento, ajuste dos espectros, determinação das intensidades da radiação fluorescente (áreas líquidas sob os fotopicos) e do *background* foi empregado o programa *Quantitative X-Ray Analysis System* (QXAS) (BERNASCONI e TAJANI, 1996), distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica. Este programa é o mais utilizado, normalmente, na área de XRF.

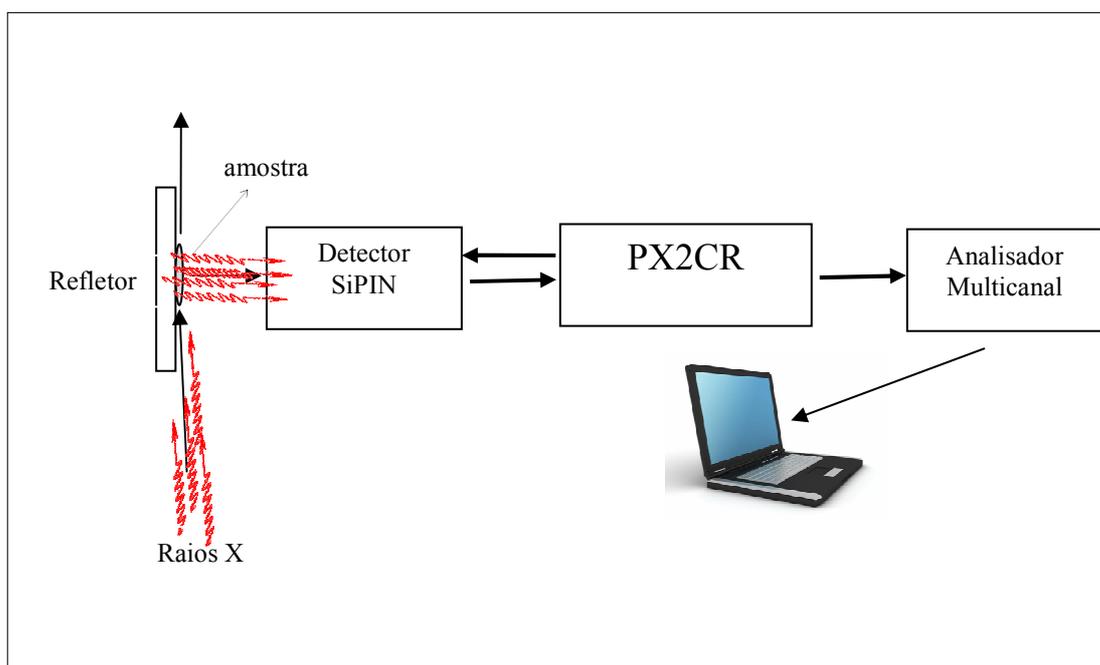


Figura 4.12 – Representação esquemática do diagrama de blocos do sistema de detecção usado nas medidas de TXRF.

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE TXRF

Consiste em verificar as condições de operação do sistema de TXRF para que ele funcione de maneira estável e confiável. Os testes realizados no sistema de TXRF foram de repetibilidade, variação angular, posição otimizada do feixe de raios X, levantamento da curva de sensibilidade e do limite de detecção do sistema. Para realizar a repetibilidade e a variação angular usou-se o Zn devido a sua borda de absorção para a

linha K (9,67 keV) estar bem próxima da energia de excitação das linhas L do tubo de raios X (9,71 keV e 11,44 keV).

Além disso, foi realizada uma comparação entre as medidas das mesmas amostras utilizando os sistemas de TXRF do LIN (portátil) e do LNLS em Campinas.

IV.2.1 – Repetibilidade

A repetibilidade refere-se a graus de concordância entre os resultados obtidos de medições sucessivas realizadas sob as mesmas condições de operação. Para o sistema de TXRF, os testes de repetibilidade foram efetuados utilizando uma amostra na forma líquida de Zn com concentração de 100 mgL^{-1} . Essa amostra foi preparada a partir de uma solução mãe de $1000 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ da grade ultra pura da Merck.

Foi pipetada uma quantidade de $15 \text{ } \mu\text{L}$ sobre o refletor de quartzo e, posteriormente, colocada para secar sob luz infravermelha. Após a secagem, a amostra formou um filme fino quase transparente. Ela foi levada ao sistema de TXRF, posicionada no ângulo de reflexão total e medida consecutivamente por 31 vezes, em um tempo de contagem de 200 s, sempre mantendo a mesma configuração experimental sem desligar o tubo de raios X e pelo mesmo operador.

IV.2.2 – Variação Angular

A variação angular foi realizada através da movimentação do goniômetro angular em intervalos de $0,05^\circ$, começando por uma posição de referência que foi considerada e marcada como 0° . A varredura angular foi realizada tanto no sentido horário como no sentido anti-horário a partir da posição de referência.

A mesa posicionadora de amostras com movimentos micrométricos nos eixos cartesianos X, Y, Z foi mantida fixa, na posição estabelecida a partir da varredura vertical, em todas as medições com tempo de contagem de 200 segundos.

A amostra utilizada para os testes foi uma amostra de Zn, com concentração de 100 mgL^{-1} , preparada da mesma forma que a amostra de Cu na repetibilidade. O objetivo em

obter o perfil angular do sistema de TXRF é para verificação experimental do ângulo crítico.

IV.2.3 – Posição Otimizada do Feixe

Para a obtenção do centro geométrico do feixe de raios X que emergem do guia de onda e as dimensões do feixe incidente sobre o centro do refletor foram realizadas varreduras na direção vertical e horizontal (direção vertical significa perpendicular a fase do refletor e varredura horizontal significa paralela ao eixo de rotação do refletor). Para determinação da posição do feixe na direção y (vertical) foi usado um fio de Cu com diâmetro de 160 μm e a varredura foi realizada com passos de 10 μm na região central do feixe e 100 μm nas regiões adjacentes ao centro do feixe.

Para a posição horizontal usou-se um fio de Cu com diâmetro de 600 μm e passos de 500 μm em toda varredura. As figuras 4.13 e 4.14 mostram o posicionamento dos fios de Cu no procedimento de varredura na direção vertical e horizontal, respectivamente.

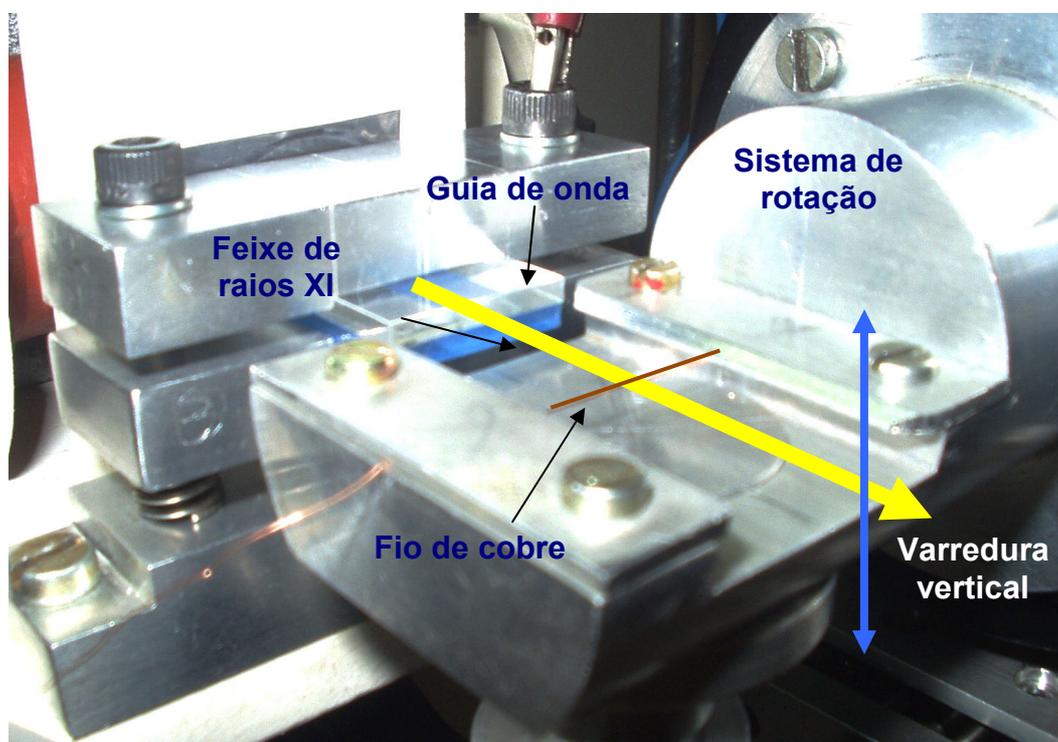


Figura 4.13 - Posicionamento do fio de Cu no procedimento de varredura vertical

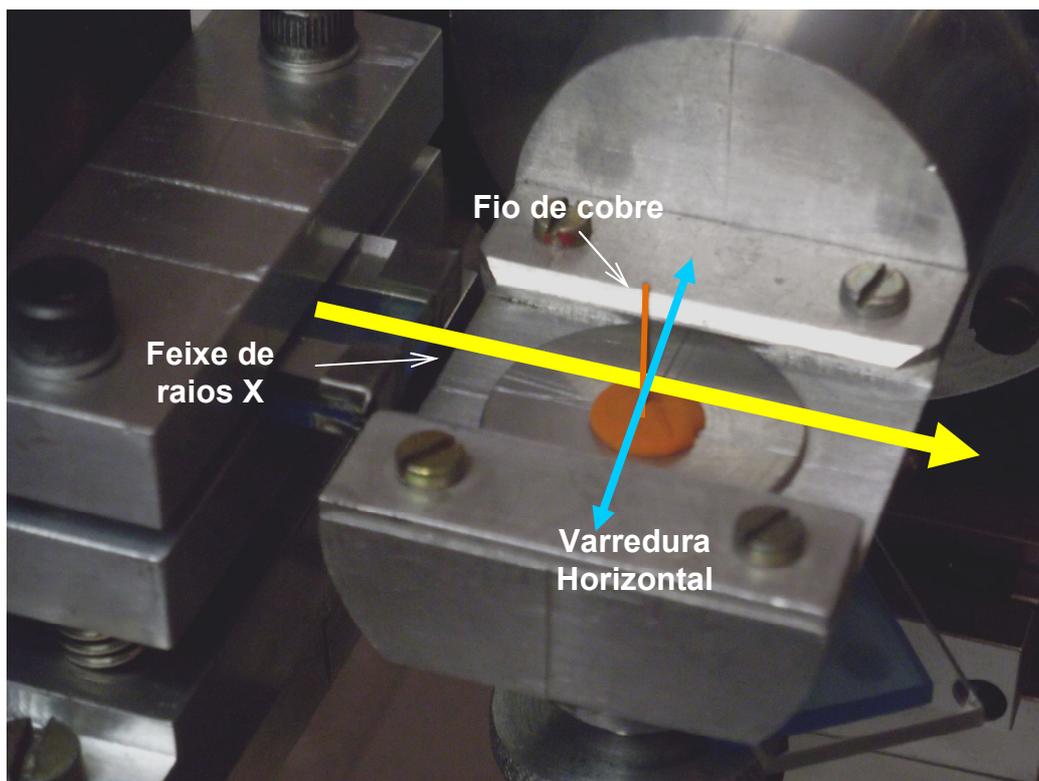


Figura 4.14 - Posicionamento do fio de Cu no procedimento de varredura horizontal

IV.2.4- Levantamento da Curva de Sensibilidade

As curvas de sensibilidades foram levantadas para os sistemas de TXRF do LIN e do LNLS. O objetivo foi comparar alguns resultados experimentais obtidos com os dois sistemas na análise de amostras de águas de rios. A curva de sensibilidade relativa foi obtida experimentalmente a partir das medidas da fluorescência de raios X em padrões multielementares com concentrações bem conhecidas (COSTA, 2003).

Para determinar a sensibilidade relativa para as linhas K do sistema de TXRF do LIN, foram utilizadas duas soluções denominadas "SENSI_1" e "SENSI_2". A tabela 4.3 mostra os elementos que compõem cada solução e as suas concentrações usadas para a determinação das sensibilidades relativas das linhas K. O padrão interno utilizado foi o V.

Para obtenção da sensibilidade para o sistema de TXRF do LNLS foram preparadas outras três soluções denominadas "SEN_1" e "SEN_2" e "SEN_3". A tabela 4.4 mostra

os elementos presentes em cada solução e suas concentrações usadas para a determinação das sensibilidades relativas das linhas K. O padrão interno utilizado foi o Ga.

Todas as soluções padrões foram preparadas de soluções mães monoelementares com concentrações de 1000 μgL^{-1} da grade CertiPur Reference Material da Merck. Nas amostras padrões para o sistema do LIN foram pipetadas 15 μL sobre os refletores de quartzo.

No caso das medidas no LNLS, os refletores usados foram de lucite e foram pipetados 5 μL no centro de cada refletor. Todas as amostras foram secas sob luz infravermelha. Os espectros de XRF para cada amostra foram coletados num tempo de 600 s no sistema do LIN e 100 s no LNLS. Todas as diluições foram feitas usando água ultrapura tipo 1 (Milli-Q). Os padrões internos utilizados são da grade *ICP Standard* - 1000 mg/L e fabricados pela MERCK.

Tabela.4.3 - Concentração dos elementos na solução multielementar para a determinação da sensibilidade das linhas K no LIN.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS						
	PADRÃO (mg/L)						
	S	K	Ti	V	Fe	Ni	Zn
SENSI_1	700	---	85	56	---	15	---
SENSI_2	---	711	---	52	22	---	15

IV.2.5 – Limite de Detecção

Os limites de detecção (LD) foram calculados como estabelecido por **CURRIE (1968)** e posteriormente por **KUMP (1997)**. Para a obtenção do LD foi preparada uma amostra de fígado bovino (*Bovine liver – Standard Reference Material – 1577b – National Institute of Standards & Technology*). O tempo de aquisição foi de 1000 s. Assim, o LD pode ser obtido a partir da equação 4.1.

$$LD = 3 \cdot W_i \frac{\sqrt{I_B}}{I_i} \quad (4.1)$$

Onde: W_i é a concentração do elemento i na amostra certificada, I_B é a contribuição do *background* sob o pico de XRF do elemento i e I_i é a área líquida do pico de XRF do elemento i .

O LD será determinado para os elementos mostrados na Tabela 4.5 e depois por extrapolação (curva do limite de detecção), pode-se determinar o LD para outros elementos de interesse.

Tabela 4.4 - Concentração dos elementos na solução multielementar para a determinação da Sensibilidade das linhas K no LNLS

Z	Elementos	CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS PADRÃO (mg/L)		
		SEN_1	SEN_2	SEN_3
19	K	400	---	---
20	Ca	---	300	---
21	Sc	---	---	150
22	Ti	80	---	---
23	V	---	80	---
24	Cr	---	---	25
26	Fe	10	---	---
28	Ni	---	---	8,0
29	Cu	---	8,0	---
30	Zn	6,0	---	---
31	Ga	5,0	5,0	5,0
32	Ge	---	---	6,0
37	Rb	---	10	---
38	Sr	30	---	---

A tabela 4.5 mostra as concentrações certificadas na amostra de fígado bovino. Foi necessário abrir a amostra certificada com ácido nítrico (HNO_3). Assim, uma massa de 250 mg de fígado bovino foi levada a um forno com temperatura de 50 °C e deixada até a massa se manter constante. Posteriormente, uma massa de 100 mg foi retirada e

colocada em um tubo de polietileno (previamente lavado com detergente neutro, rinsado várias vezes com uma solução de HNO₃ a 10 % e, finalmente, rinsado abundantemente com água Milli-Q). Além disso, foi somada a amostra certificada no interior do tubo um volume de 1,0 mL de HNO₃ suprapuro. Esta solução ácida foi deixada hermeticamente fechada em um forno à temperatura de 80 °C por aproximadamente 24 h até ser observado à digestão completa da amostra certificada. Após a digestão completa a solução foi completada para um volume fixo de 5,0 mL.

Para as análises no LNLS foi acrescentado o Ga como padrão interno (a concentração final de Ga na solução foi de 3,6 µg/g) e após homogeneização uma alíquota de 5,0 µL foi pipetado no centro de um refletor de lucite.

Para análise no sistema de TXRF desenvolvido no LIN foi retirado da solução de 5,0 mL uma quantidade de 1000 µL e depositadas num tubo *ependorf* de 2,0 mL previamente limpo. No tubo *ependorf* foi acrescentado um volume de 10 µL de V (padrão interno). Posteriormente, após a homogeneização, uma alíquota de 15 µL foi pipetada no centro de um refletor de quartzo. Todas as amostras foram preparadas em triplicadas.

Tabela 4.5 – Composição da amostra de fígado bovino utilizada para obter o LD dos sistemas de TXRF do LIN e do LNLS

Elemento	Concentração (µgL ⁻¹)
P	11000 ± 300
S	7850 ± 60
Cl	2780 ± 60
K	9940 ± 20
Ca	116 ± 4
Mn	10,5 ± 1,7
Fe	184 ± 15
Cu	160 ± 8,0
Zn	127 ± 16
Rb	13,7 ± 1,1

IV.3 – VERIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REFLEXÃO TOTAL DO SISTEMA DE TXRF PORTÁTIL E VALIDAÇÃO QUANTITATIVA

Para avaliar as condições de TXRF do sistema foram realizadas análises em amostras monoelementares e amostras multielementares.

IV.3.1 - Amostras Monoelementares

Seis amostras monoelementares de S, Fe, Cu, Zn, Ga e Rb (CertiPUR Reference Material - MERCK) foram diluídas em água Milli-Q de forma que a concentração final de cada uma delas foi de $100 \mu\text{gL}^{-1}$. Posteriormente, $15 \mu\text{L}$ de cada amostra monoelementar foram pipetados no refletor de quartzo e secas sob luz infravermelha. O objetivo da análise dessas amostras foi verificar a eficiência do sistema para análise de elementos com números atômicos baixos como o S ($Z=15$) e elementos cuja borda de absorção estava acima das principais linhas L do Au (ânodo do tubo de raios X) como o Rb ($Z=37$).

IV.3.2 - Amostra Multielementar “FLUKA 70002”

Uma amostra multielementar foi preparada a partir da solução FLUKA 70002 (SIGMA – ALDRICH – Fabricante: Merck) com as seguintes concentrações: Ag (10 mg/L), Al (50 mg/L), B (50 mg/L), Ba (10 mg/L), Bi (100 mg/L), Ca (10 mg/L), Cd (10 mg/L), Co (10 mg/L), Cr (50 mg/L), Cu (10 mg/L), Fe (10 mg/L), K (100 mg/L), Li (50 mg/L), Mg (10 mg/L), Mn (10 mg/L), Mo (50 mg/L), Na (50 mg/L), Ni (50 mg/L), Pb (100 mg/L), Sr (10 mg/L), Tl (50 mg/L) e Zn (10 mg/L).

Na preparação da amostra, utilizou-se uma alíquota de $500 \mu\text{L}$ da solução multielementar da FLUKA diluída em $500 \mu\text{L}$ de água Milli-Q. Após a homogeneização foi acrescentado $20 \mu\text{L}$ de V como padrão interno (solução mãe de $1000 \mu\text{g/g}$). Posteriormente, uma alíquota de $15 \mu\text{L}$ desta solução multielementar com o padrão interno foi pipetada no refletor de quartzo e secas sob luz infravermelha. O objetivo de usar este tipo de amostra foi verificar o desempenho do sistema de TXRF na análise de amostras multielementares onde ocorre a superposição de linhas de XRF.

IV.3.3 - Validação do Sistema para Análise Quantitativa

Para validação do sistema de TXRF foi utilizada uma amostra certificada de fígado bovino (Bovine liver – Standard Reference Material – 1577b). A amostra certificada de fígado bovino foi preparada e utilizada como descrito no item IV.2.5.

Esta amostra foi utilizada para validar a metodologia na análise quantitativa, verificar a acurácia do sistema e comparar os resultados quantitativos obtidos com o sistema portátil de TXRF do LIN e do LNLS.

IV.4- APLICAÇÃO DO SISTEMA PORTÁTIL DE TXRF EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

O sistema portátil de TXRF foi utilizado na análise multielementar de águas superficiais de dois Rios do Parque Estadual da Pedra Branca (PEPB), vertente do Rio da Prata/Campo Grande/RJ.

IV.4.1- Descrição do local

O PEPB foi criado em 28 de junho de 1974, por meio da Lei Estadual nº 2.377 (Instituto Estadual do Ambiente - INEA). O Parque está localizado na Zona Oeste da Cidade do Rio de Janeiro, compreendendo todas as encostas do Maciço da Pedra Branca localizadas acima da cota de nível de 100 metros (figura 4.15).

O Maciço apresenta uma importante rede hidrográfica, onde parte dela contribui para o abastecimento de água da região do Rio da Prata (sub-bairro de Campo Grande/RJ). É importante ressaltar que o Município do Rio de Janeiro além de receber água proveniente do sistema Guandu, do sistema Ribeirão das Lajes, possui uma reduzida área de abastecimento atendida por mananciais de pequeno porte. Entre eles estão à represa Quininha/Batalha, no PEPB, vertente oeste (região do Rio da Prata).

As águas dessa represa recebem um tratamento simplificado pela CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgoto) que é aplicado em águas que apresentam qualidade

especial. Consiste em aplicar apenas um desinfetante (cloro ou outro método) para matar os microrganismos. O PEPB é considerado um dos maiores parques urbanos do mundo e a maior floresta urbana do país, ocupando cerca de 10 % da área total do município do Rio de Janeiro. Ele possui aproximadamente 12.500 hectares de área coberta por uma vegetação típica da Mata Atlântica, como cedros, jacarandás, jequitibás e ipês, além de uma variada fauna, composta por jaguatiricas, preguiças-de-coleira, tamanduás-mirins, pacas, tatus e cotias. A figura 4.15 mostra também uma visão aérea do Parque Estadual da Pedra Branca.

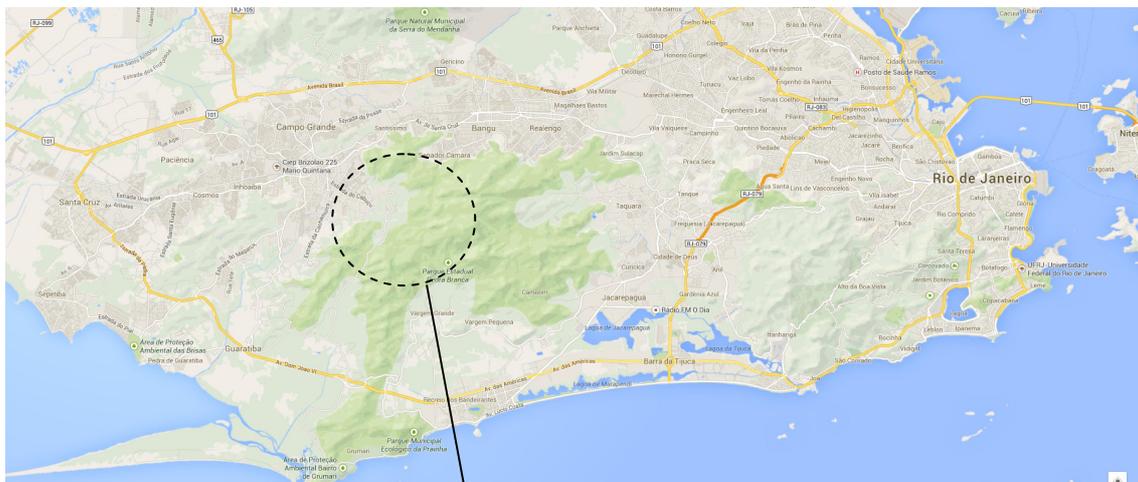


Figura 4.13 – Vista aérea do Maciço da Pedra Branca <Disponível em: <http://www.parquepedrabranca.com/p/macico-da-pedra-branca.html>. Acesso em: 24 abr. 2014>

IV.4.2- Coleta e Preparação das amostras

Nas águas de rios, os elementos traços estão distribuídos na fase dissolvida e na fase do particulado em suspensão, em quantidades significativamente variáveis. Ambas as fases devem ser analisadas com o objetivo de se avaliar a carga e o comportamento do transporte dos elementos nos rios (PRANGE *et al.*, 1993). Neste trabalho, optou-se por analisar, em um primeiro momento, a fase dissolvida de amostras de águas superficiais de rios do PEPB. Foram escolhidos 7 pontos de coleta que incluíam pontos na represa do sistema Quininha/Batalha (responsável pelo abastecimento de água na região do Rio da Prata/Campo Grande) e nos rios Quininho e Batalha.

Na tabela 4.6 encontra-se o posicionamento geográfico das latitudes e longitudes dos pontos de coleta obtidos com o auxílio de um GPS.

Tabela 4.6 - localização geográfica dos pontos de coleta

Pontos	Locais	Latitude (°)	Longitude (°)	Elevação (m)	T (°C)
1	Nascente do Rio Batalha	S 22.93195	O 43.50203	264	22,5
2	Nascente do Rio Batalha	S 22.93443	O 43.49930	339	22,1
3	Nascente do Rio Batalha	S 22.93471	O 43.49803	363	22,5
4	Nascente do Rio Quininho	S 22.93086	O 43.49772	353	22,5
5	Ponto antes da represa Quininho	S 22.92820	O 43.50783	189	24,1
6	Ponto antes da represa Batalha	S 22.92865	O 43.50909	155	23,7
7	CEDAE (Quininho)	S 22.92800	O 43.50990	117	25,9

As amostras de água foram coletadas utilizando-se frascos de material plástico com capacidade de 500 mL. Os recipientes de coleta foram previamente lavados com detergente neutro (Extran) e água destilada. Posteriormente, foram rinsados com

solução de HNO_3 a 10 % e água desmineralizada (Milli-Q). Após a coleta da água, os frascos ficaram sob refrigeração a 10 °C até o momento de preparo das amostras. A figura 4.16 mostra os pontos de coleta a partir de uma visão via satélite usando o GOOGLE EARTH. Por outro lado, a figura 4.17 apresenta uma representação esquemática do posicionamento dos rios Quininho e Batalha e dos pontos de coleta.



Figura 4.16 - Pontos de coleta usando o GOOGLE EARTH.



Figura 4.17 - Representação esquemática do posicionamento dos rios e dos pontos de coleta

Alíquotas de 100 mL de cada amostra de águas superficiais de rios foram filtradas a vácuo através de membrana millipore (0,45 μm). A parte filtrada foi recolhida em um tubo Falcão de 50 mL, onde se retirou 3,0 mL e acrescentou 25 μL de V com concentração de 1000 μgL^{-1} como padrão interno. O resultado final foi uma concentração de V de 8,3 μgL^{-1} . A solução foi homogeneizada e pipetou-se sobre o refletor de quartzo uma alíquota de 15 μL . As amostras foram secas sob luz infravermelha e medidas com o sistema de TXRF desenvolvido no LIN/UFRJ.

Para comparação de resultados, as mesmas amostras coletadas foram preparadas também para serem medidas na linha de XRF do LNLS. Usou-se 1,0 mL da parte filtrada e acrescentou 40 μL de Ga (solução de 25 μgL^{-1}) como padrão interno. O resultado final foi uma concentração de Ga de 1,0 μgL^{-1} . A solução foi homogeneizada e pipetou-se sobre um refletor de lucite uma alíquota de 5 μL . As amostras foram secas sob luz infravermelha.

As amostras do branco foram preparadas usando-se os mesmos procedimentos apenas substituindo 100 mL das amostras de água dos rios por 100 mL de água ultrapura Milli-Q. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas.

CAPÍTULO V

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados experimentais relativos à caracterização e aplicação do sistema portátil de TXRF.

V.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE TXRF

V.1.1 – Posição Otimizada do Feixe

Foram realizadas varreduras na direção vertical e horizontal para a obtenção do centro geométrico do feixe de raios X que emergem do guia de onda. As figuras 5.1 e 5.2 apresentam os resultados experimentais no procedimento de varredura vertical e horizontal, respectivamente.

O feixe no centro do refletor na direção vertical (perpendicular a superfície do refletor) tem uma dimensão de aproximadamente $200 \pm 20 \mu\text{m}$ e na direção horizontal de aproximadamente $8,0 \pm 0,5 \text{ mm}$. Estas dimensões representam a região útil de excitação da amostra no refletor.

Estes resultados mostram que o guia de onda produz um feixe bastante fino com espessura de aproximadamente $200 \mu\text{m}$ e largura de $8,0 \text{ mm}$ no centro do refletor.

Assim, pode-se pipetar no refletor soluções com volumes que formarão um diâmetro, depois de secas, desta ordem de grandeza. Outra característica importante que pode ser observada é que a intensidade do feixe é praticamente constante nesta região.

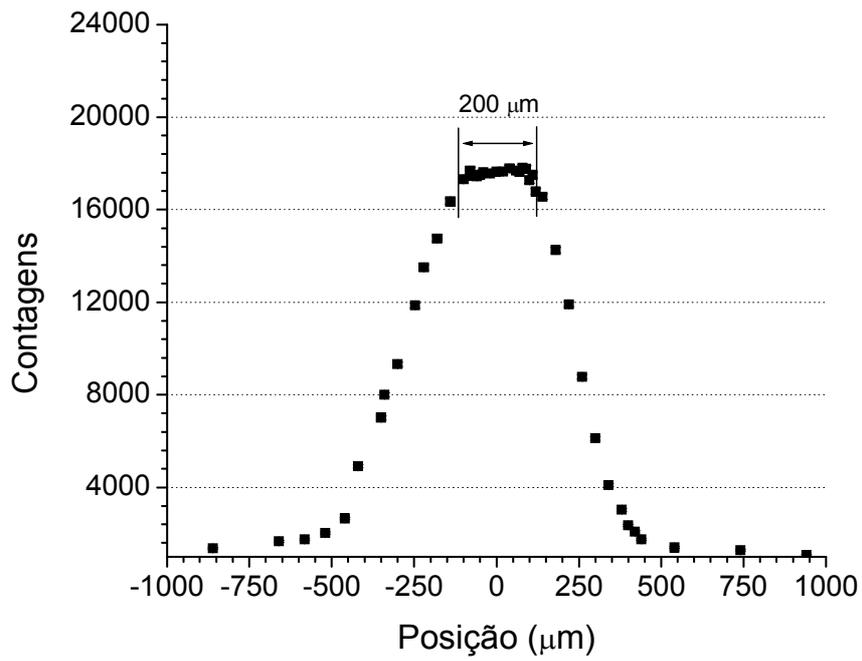


Figura 5.1 – Posicionamento do centro geométrico vertical do feixe.

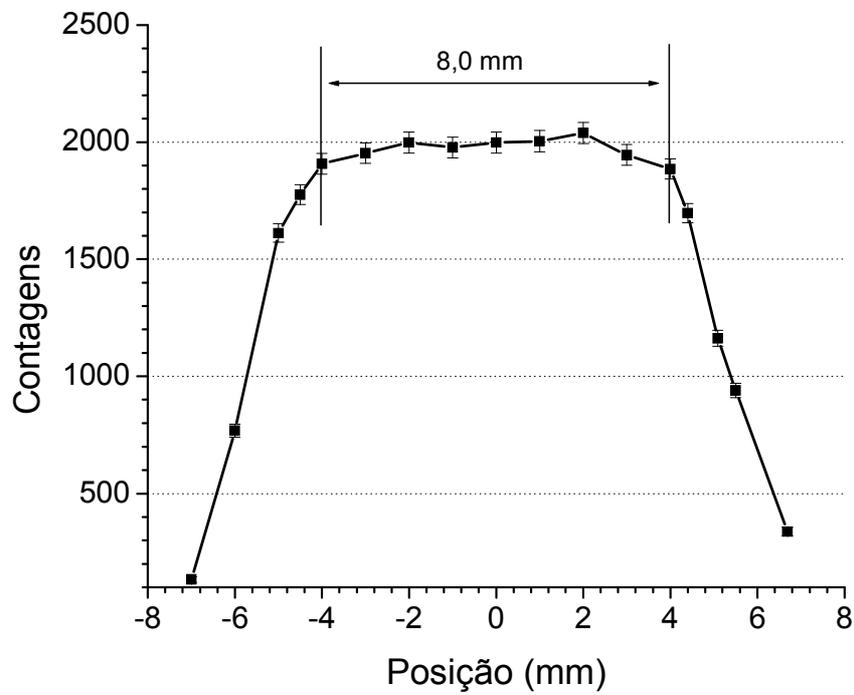


Figura 5.2 – Posicionamento do centro geométrico horizontal do feixe.

V.1.2 – Variação Angular

A figura 5.3 mostra a relação entre a razão da intensidade da radiação fluorescente para linha K_{α} do elemento Zn (solução de Zn depositado sobre o refletor de quartzo) e a intensidade do pico de XRF do Si devido ao refletor ($\frac{I_{Zinco}}{I_{Silicio}}$) e a variação angular na região mais provável de reflexão total. Pode-se observar que a condição de reflexão total é alcançada pelo sistema de TXRF num ângulo de aproximadamente de $0,20 \pm 0,05$ graus (ângulo crítico). A forma da curva e o ângulo crítico obtido no ponto máximo da figura 5.3 estão de acordo com a literatura (**KLOCKENKAMPER, 1997**) e com a previsão teórica para a energia do feixe incidente e o refletor de quartzo (eq. 3.17). Quando o feixe de raios X incide sob um ângulo abaixo do ângulo crítico na amostra, há o fenômeno da reflexão total e a intensidade de fluorescência de raios X aumenta até um valor máximo e depois começa a cair. A partir do ângulo de reflexão total, o feixe sai da condição de reflexão total e começa a interagir com o material do refletor (quartzo) produzindo espalhamento e fluorescência de raios X (pico intenso de Si). A partir de um ângulo de aproximadamente 0,4 graus a razão $\frac{I_{Zinco}}{I_{Silicio}}$ tende a zero mostrando que o sistema está totalmente fora da condição de reflexão total (a fluorescência de Raios X do Si no refletor é muito maior do que a fluorescência de raios X produzida pelo Zn).

A figura 5.4 mostra o “branco do refletor” nas condições de reflexão total e fora da condição de reflexão total. Pode-se observar que fora da condição de reflexão total os picos associados às linhas L do Au ($L_{\alpha} = 9,71$ keV, $L_{\beta} = 11,44$ keV e $L_{\gamma} = 13,38$ keV) são muito intensos e visíveis no espectro devido à interação do feixe incidente com o refletor. Além disso, na linha de base aparece também a contribuição do espectro contínuo do tubo de raios X. O pico de Si está presente devido ao refletor utilizado (quartzo – SiO_2). Nesta condição, o feixe de raios X incide num ângulo maior do que o ângulo crítico (0,2 graus) e como consequência, ocorre a interação do feixe de raios X com o material do refletor produzindo fluorescência de raios X associada ao Si presente no refletor.

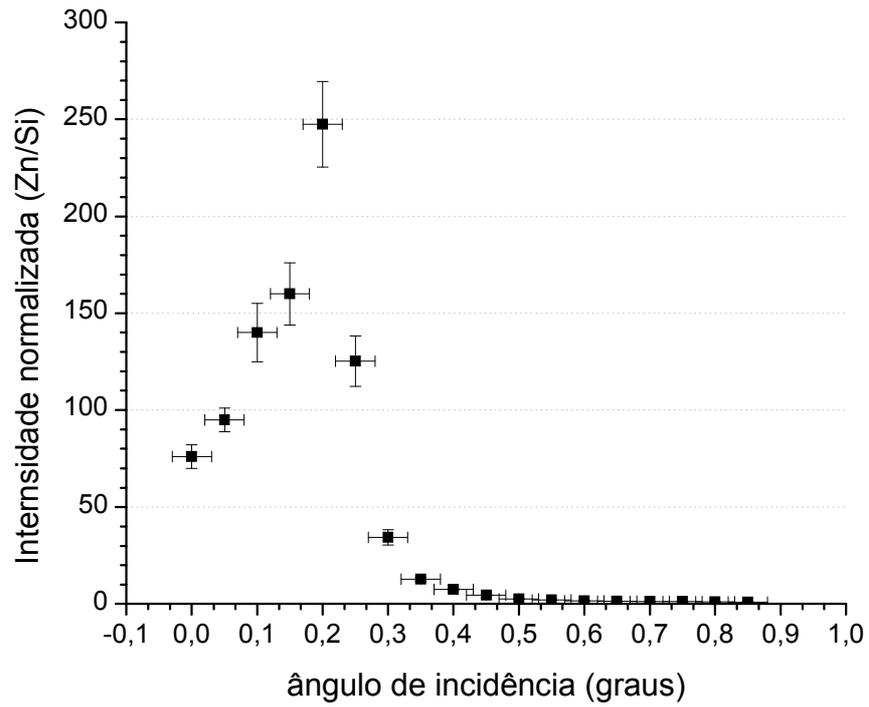


Figura 5.3 - Influência da variação angular em medidas de TXRF

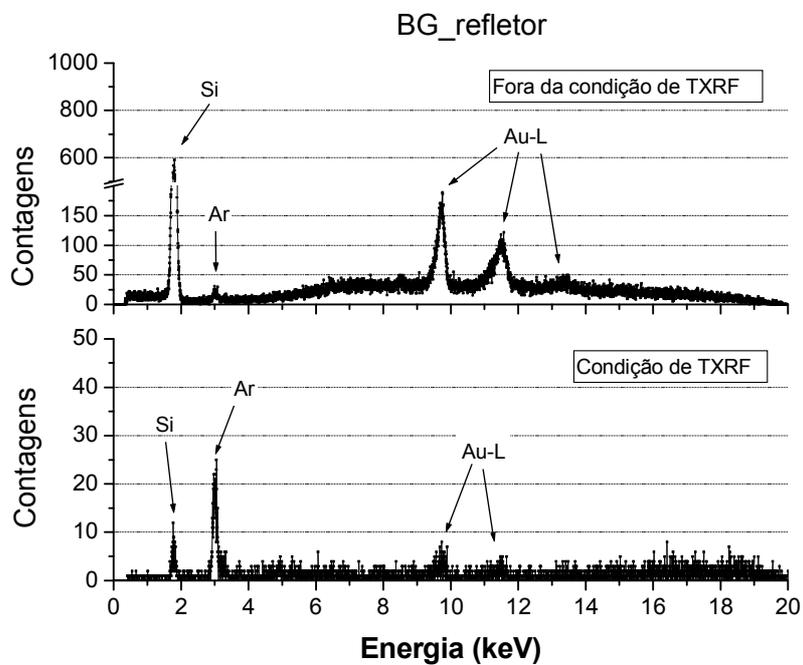


Figura 5.4 – “Branco do refletor” fora da condição de reflexão total e na condição de reflexão total.

Por outro lado, na condição de reflexão total pode-se observar que existe pouquíssima contribuição do espectro contínuo e característico do tubo de raios X. O pico devido ao Si do refletor também é bastante reduzido mostrando que a condição de reflexão total está presente. O pico de argônio aparece sempre porque todos os experimentos foram realizados em atmosfera normal.

V.1.3 – Repetibilidade

As figuras 5.5 e 5.6 mostram os resultados obtidos no teste de repetibilidade do sistema de TXRF. Foram realizadas 31 medidas de uma mesma amostra (solução de Zn) posicionada sempre nas mesmas condições de operação.

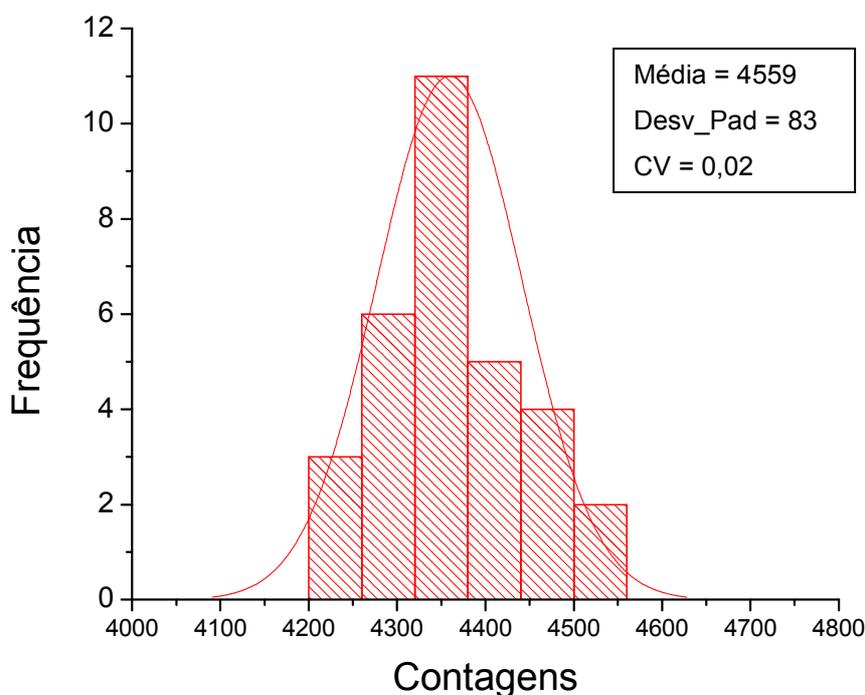


Figura 5.5 – Frequência de contagens no teste de repetibilidade.

Para verificar se a distribuição era normal, utilizou-se o “*Software SPSS 15.0 for Windows*” realizando os testes de *Kolmogorov-Smirnov* e *Shapiro-Wilk* com $\alpha = 0,05$. No teste de normalidade, as seguintes condições foram consideradas para o teste de hipótese:

H_0 : a distribuição é normal

H_1 : a distribuição não é normal

A tabela 5.1 mostra o resultado do teste de normalidade. Observa-se que a significância (sig. = 0,200 e sig. = 0,495) em ambos os teste é superior ao α teórico. Assim, existem indicações que se deve aceitar a hipótese nula H_0 e, portanto, pode-se considerar que a distribuição é normal.

Tabela 5.1 – Teste de normalidade dos dados obtidos no teste de repetibilidade

Dados	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
	0,081	31	0,200	0,969	31	0,495

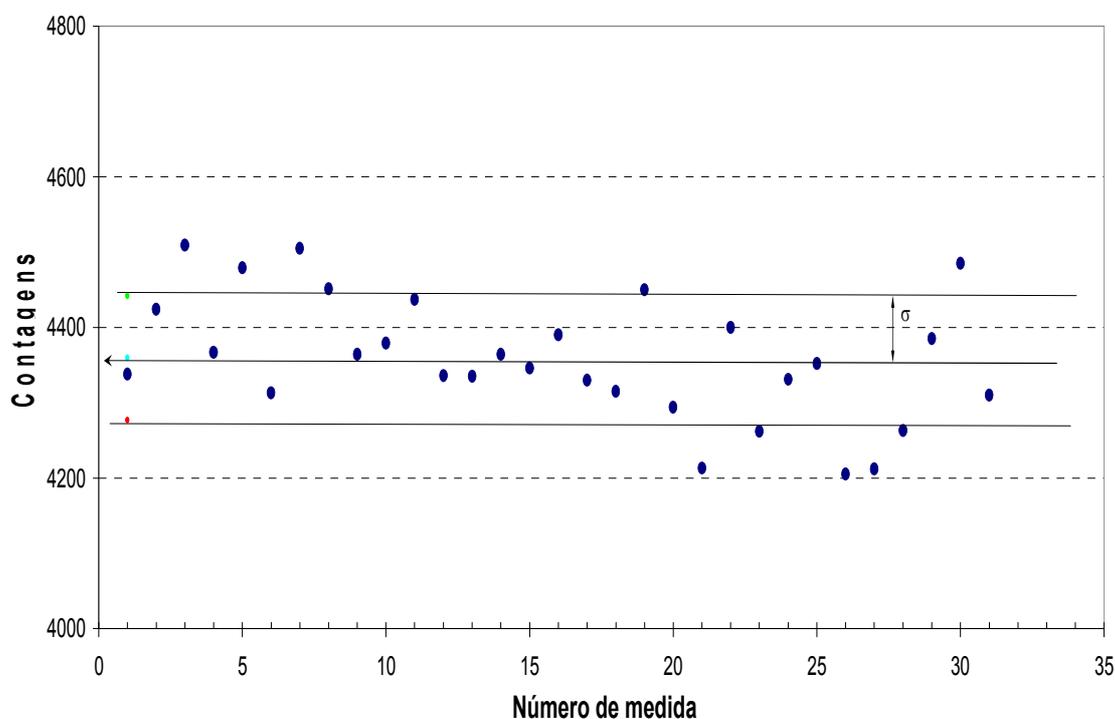


Figura 5.6 - Teste de repetibilidade com o desvio padrão. A seta horizontal indica o valor médio e as barras representam os valores que estão com um desvio padrão em relação à média.

O coeficiente de variação da distribuição foi de aproximadamente 2,0 % o que mostra um sistema bem estável (tubo de raios X, detector e eletrônica de detecção). Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura para sistemas experimentais de fluorescência de raios X (ARAÚJO, 2008; ANJOS, 2000).

V.2 – VERIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TXRF DO SISTEMA

Nesta etapa, para verificação do desempenho do sistema de reflexão total desenvolvido neste trabalho, foram utilizadas amostras monoelementares e uma amostra multielementar.

V.2.1 - Amostras monoelementares

Foram usadas amostras monoelementares de S, Fe, Zn, Cu, Ga e Rb (todas da grade *ICP Standard* com $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ MERCK) para testar as condições de reflexão total. Todas as amostras foram preparadas em concentrações de 100mgL^{-1} e depositadas no centro do refletor de quartzo ($15 \mu\text{L}$). A figura 5.7 mostra a verificação das condições de reflexão total com uma amostra monoelementar de Zn. Pode-se observar que fora da condição de reflexão total, o espalhamento aumenta progressivamente (linhas L do Au - ânodo do tubo) e percebe-se o aparecimento, bastante elevado, do pico de fluorescência de raios X devido ao Si do refletor. A diferença angular nas duas condições de reflexão foi de aproximadamente 0,3 graus. As figuras A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5, do apêndice A, mostram respectivamente os resultados obtidos nas mesmas condições para os elementos S, Ga, Cu, Rb e Fe.

V.2.2 - Amostra multielementar (FLUKA 70002 – SIGMA – ALDRICH)

A figura 5.8 mostra o resultado experimental para a condição de reflexão total e fora da condição de reflexão total para uma amostra certificada com vários elementos num intervalo que vai do K até o bismuto. No espectro de fluorescência de raios X, na condição de reflexão total, pode-se observar as contribuições das linhas K dos elementos: Si (refletor), K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Sr; e as linhas L dos seguintes elementos: Ba, Au (ânodo do tubo), Tl, Pb e Bi. Na condição de reflexão total pode-se observar uma linha de base no espectro de fluorescência de raios X bastante baixa o que favorece avaliação da amostra na análise quantitativa. Por outro, na condição fora da reflexão total a contribuição da radiação espalhada no refletor produz uma linha de base bastante elevada o que dificulta a discriminação dos elementos presentes na amostra. Neste caso, até a análise qualitativa fica prejudicada.

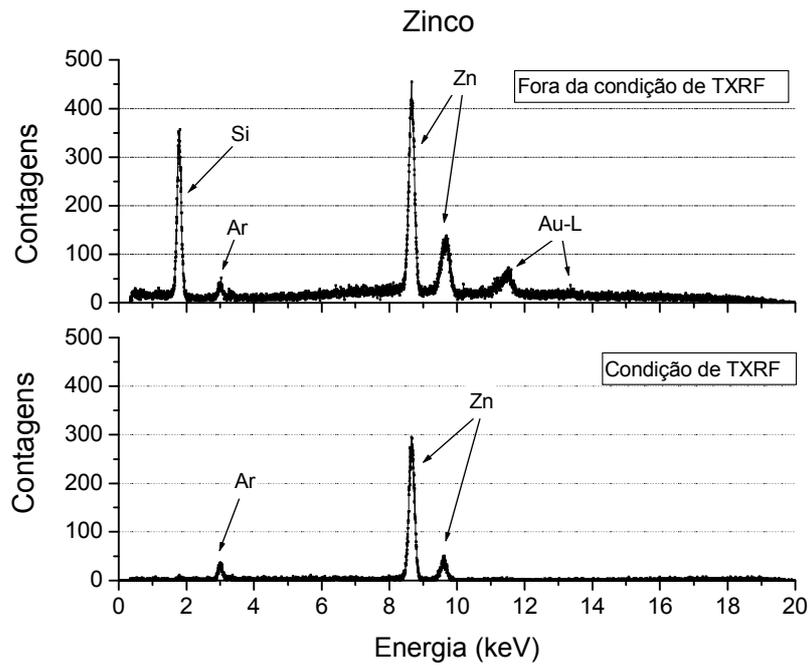


Figura 5.7 – Comparação entre a condição fora da reflexão total e na condição de reflexão total para uma amostra monoelementar de Zn.

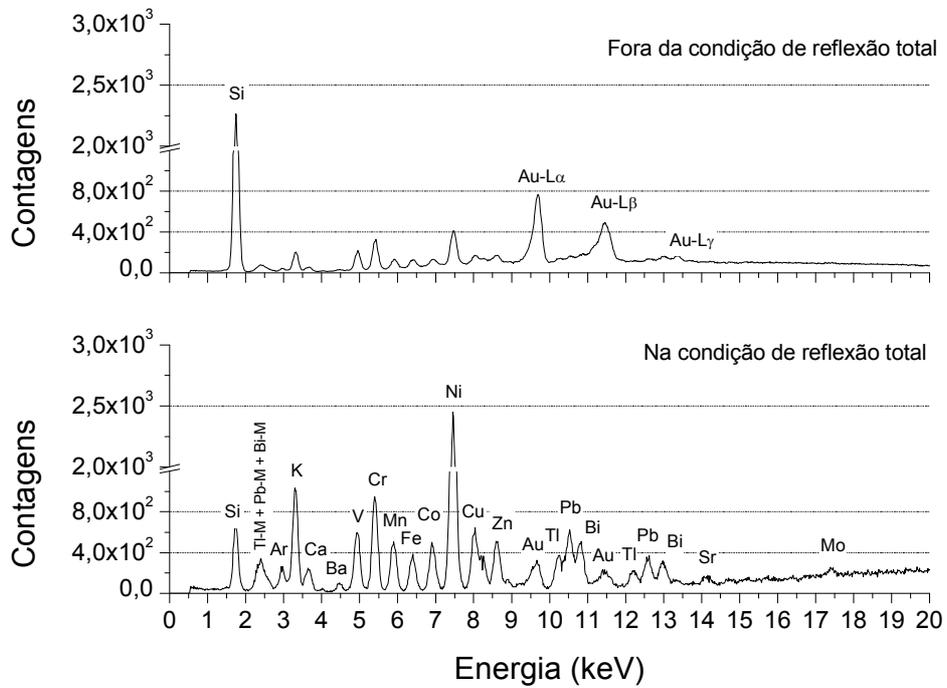


Figura 5.8 – Comparação entre a condição fora da reflexão total e na condição de reflexão total para uma amostra multielementar.

Assim, as figuras 5.7 e 5.8 mostram que o sistema de TXRF apresenta um desempenho eficiente na análise de amostras monoelementares e multielementares.

V.3 – LEVANTAMENTO DA CURVA DE SENSIBILIDADE, LIMITE DE DETECÇÃO E VALIDAÇÃO DO SISTEMA DE TXRF.

V.3.1 – Curva de sensibilidade

Foram utilizadas duas soluções padrões para determinação da sensibilidade relativa das linhas K (amostras “SENSI 1” e “SENSI 2”). As duas amostras foram medidas através do sistema portátil de TXRF do LIN e normalizadas em relação a um padrão interno, no caso, o V.

O mesmo procedimento foi utilizado no preparo das três soluções padrões (amostras “SENSI 1”, “SENSI 2” e “SENSI 3”), levadas ao LNLS para medições. O padrão interno utilizado, neste caso, foi o Ga. As curvas de sensibilidades foram obtidas apenas para o levantamento das linhas K_{α} . As figuras 5.9 e 5.10 mostram as curvas de sensibilidades experimentais para as linhas K obtidas com os padrões no sistema de TXRF do LIN e no LNLS, respectivamente. Para se obter a relação entre a sensibilidade relativa e o número atômico do elemento foi feita uma interpolação entre os valores obtidos experimentalmente. A função que melhor se ajustou aos resultados experimentais para as linhas K foi uma função polinomial de grau 3, no caso das medidas realizadas no LNLS, e grau 4, no caso das medidas obtidas com o sistema experimental de TXRF no LIN:

a) Sensibilidade relativa com dados obtidos no LNLS

$$S_i(Z) = -0.27125 - (0.38194) \cdot Z + (0.02491) \cdot Z^2 - (3.9553E-4) \cdot Z^3 \quad (5.1)$$

b) Sensibilidade relativa com os dados obtidos no LIN

$$S_i(Z) = -44,412 + (6,563) \cdot Z - (0.36672) \cdot Z^2 + (0.00914) \cdot Z^3 - (8.4876E-5) \cdot Z^4 \quad (5.2)$$

A tabela B.1, no apêndice B, apresenta os valores das sensibilidades relativas para as linhas K obtidas a partir das equações 5.1 e 5.2.

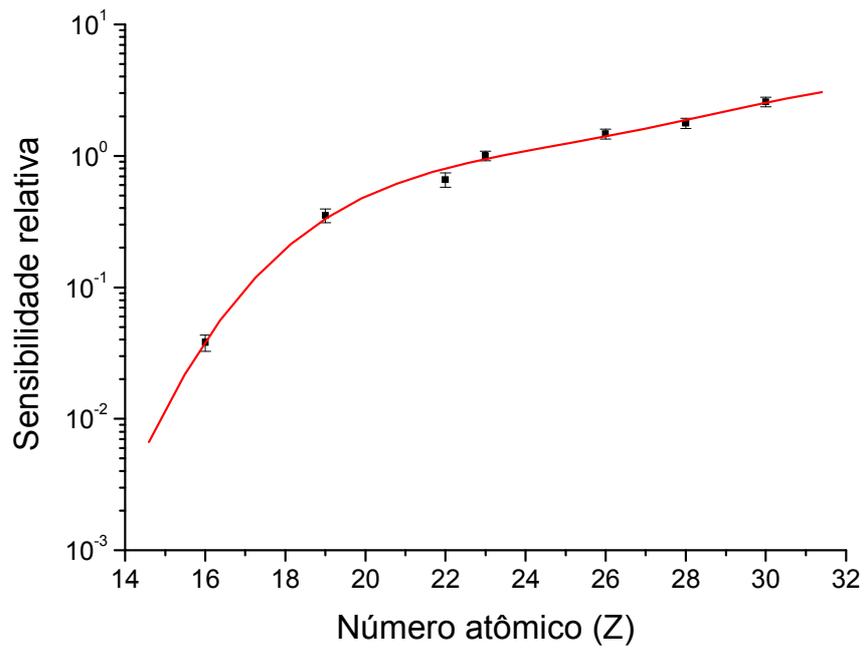


Figura 5.9– Curva de sensibilidade relativa (S_i) para as linhas K (LIN). Ajuste polinomial com $R^2 = 0,995$.

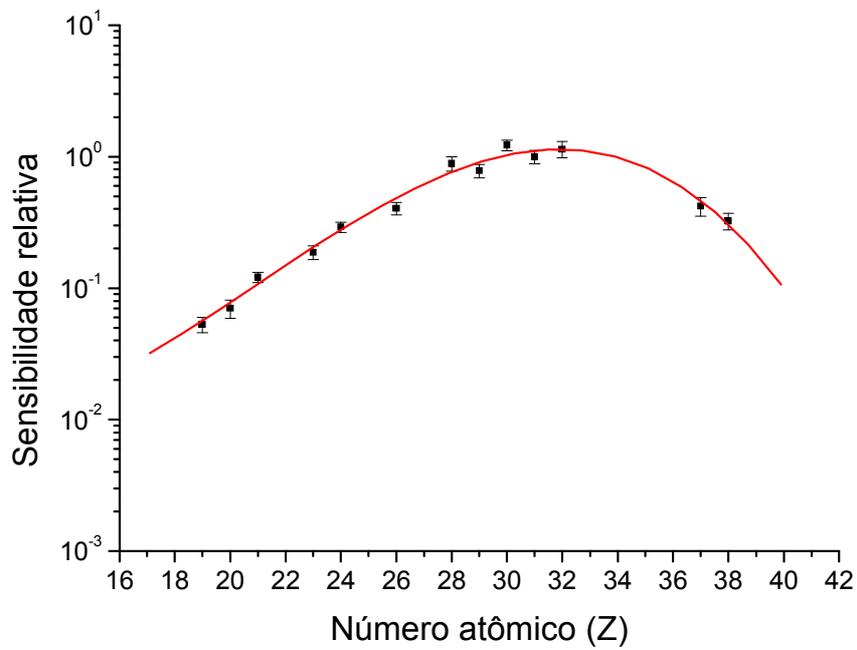


Figura 5.10 – Curva de sensibilidade relativa (S_i) para as linhas K (LNLS). Ajuste polinomial com $R^2 = 0,984$.

A figura 5.11 mostra uma comparação entre as sensibilidades relativas obtidas nos sistemas de TXRF do LNLS e do LIN. Existe uma interseção entre as curvas mostrando que numa faixa estreita de elementos com $Z = 18$ a $Z = 23$, o sistema de TXRF do LIN apresenta uma sensibilidade ligeiramente superior ao sistema do LNLS. Isto ocorre porque para elementos neste intervalo as Linhas L do ânodo do tubo possuem uma eficiência de excitação bastante alta. Assim, torna o sistema de TXRF do LIN competitivo com o sistema de TXRF do LNLS para excitação das linhas K de elementos tais como: Ar, K, Ca, Sc, Ti e V e elementos com linhas L tais como: Ag, Cd, In, Sn, Sb, I, Cs, Ba e Nd. Por outro lado, na região de elementos com números atômicos de Z superiores a 23 e inferiores a 18, o sistema de TXRF do LNLS apresenta um desempenho maior. Isto ocorre porque na região de elementos com $Z \geq 25$ (Mn) o fluxo de fótons é maior nestas regiões devido à filtragem com folhas de alumínio na baixa energia. Entretanto, para elementos com $Z \leq 18$ (Ar) as características da janela do detector (espessura da janela de berílio) é um limitante, principalmente, devido à grande absorção dos fótons de fluorescência de raios X produzidos por elementos “leves” ($Z < 17$).

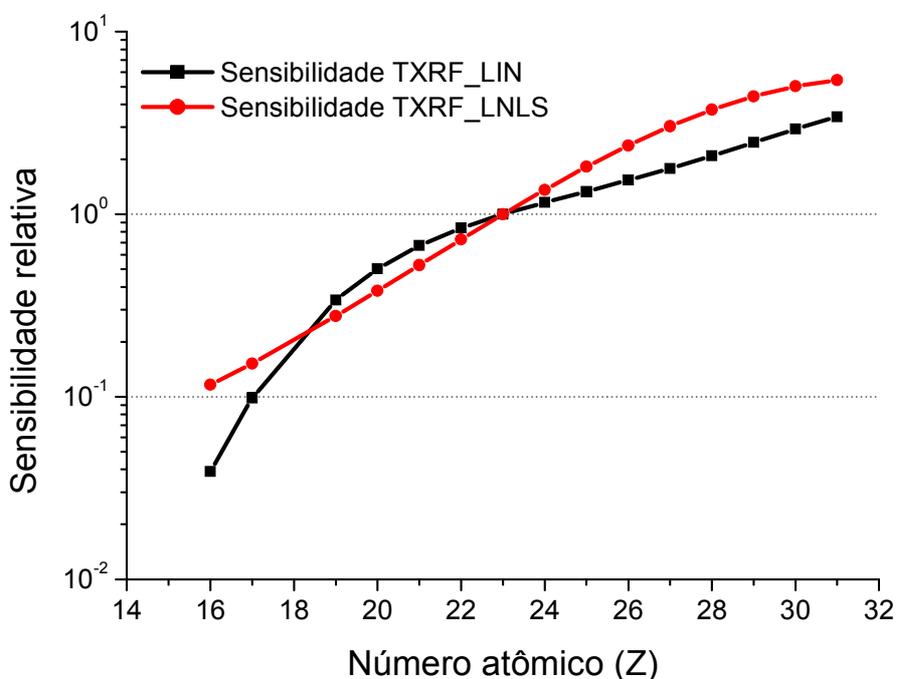


Figura 5.11 – Comparação entre as sensibilidades relativas dos sistemas de TXRF no LIN e LNLS.

V.3.2 – Limite de detecção

Os limites de detecção foram calculados como estabelecido por **CURRIE (1968)** e posteriormente por **KUMP (1997)**. Para comparar os limites de detecção entre os dois sistemas foi usada uma amostra certificada de fígado bovino (Bovine liver – Standard Reference Material – 1577b).

A amostra foi preparada como descrito no item IV.2.5. A figura 5.12 mostra a comparação entre os limites de detecção obtidos experimentalmente com o sistema de TXRF do LIN e do LNLS. No Apêndice A, a figura A-6 mostra os espectros de TXRF da amostra de fígado bovino obtidos com ambos os sistemas de TXRF.

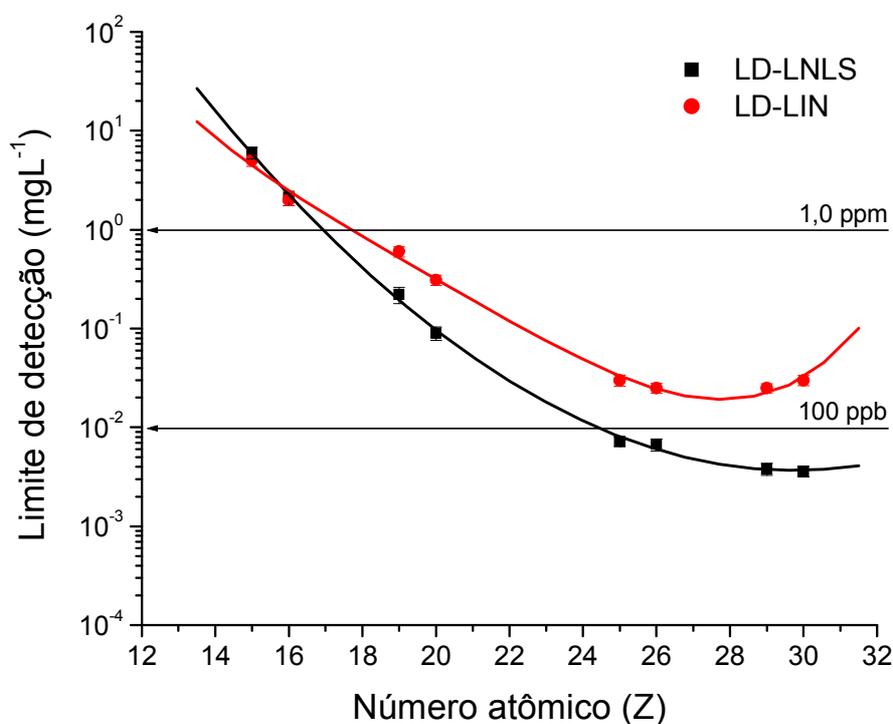


Figura 5.12 – Comparação entre os limites de detecção dos sistemas de TXRF do LIN e do LNLS.

Pode-se observar que, de forma geral, o sistema do LNLS possui um LD inferior ao do sistema de TXRF desenvolvido no LIN, principalmente para os elementos com $Z \geq 16$ (S). Na região de elementos com Z entre 24 e 32 os limites de detecção são menores do que 100 μgL^{-1} (ppb).

Estes valores são bem próximos aos limites de detecção apresentados na literatura por outras técnicas analíticas (STRELLI, 1996). Por outro lado, o sistema de TXRF desenvolvido no LIN apresentou limites de detecção num intervalo de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ para a maioria dos elementos com $18 \leq Z \leq 31$. Estes resultados podem ser considerados para o sistema de TXRF do LIN muito bons já que em relação aos limites alcançados com o TXRF do LNLS são superiores por apenas uma ordem de grandeza. Além disso, em várias aplicações estes limites de detecção já são suficientes para análises analíticas (KLOCKENKAMPER, 1997; COSTA *et al.*, 2006; TAYSI *et al.*, 2003).

V.3.3 – Validação do sistema para análise quantitativa

Para validação da metodologia quantitativa e avaliação da acurácia do sistema de TXRF desenvolvido no LIN, usou-se uma amostra certificada de fígado bovino (Bovine liver – Standard Reference Material – 1577b) com um padrão interno de V. A mesma amostra também foi medida no sistema de TXRF do LNLS usando um padrão interno de Ga. A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos e uma comparação a partir da média aritmética, o desvio padrão e o coeficiente de variação para ambos os sistemas.

As concentrações determinadas com o sistema de TXRF no LNLS apresentaram coeficientes de variação (CV) entre 8-14 %. Por outro lado, o sistema desenvolvido no LIN apresentou o CV no intervalo de 10-21 %. Exceto para o Ca onde o CV foi de aproximadamente 37 %. Provavelmente este alto valor de CV deve estar relacionado à resolução em energia do detector utilizado no LIN em separar os picos de XRF do Ca e K (FWHM $\sim 160 \text{ eV}$) e a baixa concentração para o pico do Ca ao lado da alta concentração de K. Estes dois fatores associados dificultaram o ajuste do pico de Ca junto ao K usando o programa AXIL. Entretanto, os resultados mostram que o sistema de TXRF do LIN fornece uma dispersão ao redor do valor médio de aproximadamente de 16 %. Por outro lado, quando se compara a acurácia dos dois sistemas de TXRF, pode-se observar que o sistema de TXRF do LNLS apresentou um erro relativo médio da ordem de 7 %, enquanto o sistema de TXRF do LIN um erro relativo médio de aproximadamente 10 % (desconsiderando do erro relativo do Ca). De forma geral, ambos os sistemas apresentaram boa acurácia sendo que o sistema do LIN mostrou uma maior dispersão.

Tabela 5.2 – Comparação entre os resultados obtidos na análise da amostra certificada de fígado bovino usando os sistemas de TXRF do LNLS e o desenvolvido no LIN. As concentrações estão em mgL^{-1} .

Elem.	TXRF_LNLS (n=6)			TXRF_LIN (n=3)			Bovine liver 1577b
	Média $\pm \sigma^d$	CV ^c (%)	^b E _{rel.}	Média $\pm \sigma$	CV ^c (%)	^b E _{rel.}	
P ^a	0,952 \pm 0,098	10	0,13	0,858 \pm 0,176	21	0,22	1,10 \pm 0,03
S ^a	0,793 \pm 0,077	10	-0,01	0,753 \pm 0,144	19	0,04	0,785 \pm 0,002
K ^a	0,951 \pm 0,091	10	0,04	0,951 \pm 0,091	10	0,04	0,994 \pm 0,002
Ca	119 \pm 15	12	-0,03	158 \pm 58	37	-0,36	116 \pm 4
Mn	9,1 \pm 0,7	8	0,13	8,8 \pm 1,8	21	0,16	10,5 \pm 1,7
Fe	173 \pm 25	14	0,06	176 \pm 29	17	0,05	184 \pm 15
Cu	145 \pm 18	12	0,09	148 \pm 19	13	0,08	160 \pm 8
Zn	117 \pm 14	12	0,08	111 \pm 18	16	0,13	127 \pm 16

a) Unidades em %;

b) Erro relativo em relação aos valores certificados;

c) Coeficiente de variação (desvio padrão/media);

d) σ é o desvio padrão.

V.4- APLICAÇÃO DO SISTEMA PORTÁTIL DE TXRF EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Além da caracterização e avaliação do sistema desenvolvido no LIN foi realizada uma aplicação na área ambiental. O sistema foi utilizado para analisar amostras de águas de dois rios do PEPB, vertente Oeste, Rio Quininho e Rio Batalha.

No Rio Quininho foram coletadas amostras em três pontos de amostragens: A4, A5 e A7. No ponto A7 o Rio é represado pela CEDAE e funciona como uma Estação de Tratamento com aplicação de Cl na forma gasosa. Este reservatório fornece água

destinada ao consumo da comunidade que reside na parte alta do Rio da Prata junto ao PEPB. No Rio Batalha foram coletadas amostras em quatro pontos: A1, A2, A3 e A6. Todas as amostras também foram avaliadas usando o sistema de TXRF do LNLS.

A emissão de substâncias antropogênicas nas águas afeta a qualidade das águas dos rios. A razão entre a concentração de elementos traços na fase dissolvida e do particulado em suspensão depende da solubilidade das espécies presentes, e das condições físicas, químicas e biológicas do rio. Neste trabalho analisamos apenas a fase dissolvida.

Com o sistema de TXRF do LIN foi possível detectar seis elementos: Cl, K, Ca, Fe, Cu e Zn. Entretanto, foram avaliados apenas cinco: Cl, K, Ca, Fe e Cu. O elemento Zn apesar de ser detectado apresentou concentrações menores do que os Limites de Detecção ($LD_{Zn} \cong 34 \mu\text{gL}^{-1}$ para o sistema de TXRF do LIN e $LD_{Zn} \cong 3,7 \mu\text{gL}^{-1}$ para o sistema de TXRF do LNLS). Por outro lado, com o sistema do LNLS foram detectados oito elementos: Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br e Sr. A figura A-7 (apêndice A) mostra um espectro de fluorescência de raios X de uma das amostras de água de rio utilizando o sistema de TXRF do LIN.

As figuras de 5.13 a 5.20 mostram, respectivamente, as concentrações de Cl, Br, as razões entre Cl/Br e as concentrações de K, Ca, Sr, Fe e Cu das 7 amostras que foram analisadas tanto no sistema de TXRF do LIN como no LNLS. Todos esses elementos são passíveis de serem encontrados na fase dissolvida de águas superficiais de rios, conforme é mostrado no trabalho de **COSTA (2003)**.

Os elementos Br e Sr não foram detectados no sistema do LIN porque as principais energias de excitação (Au-L) são menores do que as energias relacionadas às bordas de absorção para produção de fluorescência de raios X para as linhas K.

No caso do Cl, figura 5.13, o sistema de TXRF do LIN somente detectou esse elemento em quatro pontos: A3, A4, A5 e A7. Porém, apenas no ponto A7 (reservatório - CEDAE) é que apresentou concentrações ($1,8 \text{ mgL}^{-1}$) superiores ao LD ($1,5 \text{ mgL}^{-1}$). O elemento Cl é encontrado normalmente, na forma de cloreto (Cl^{-1}), em concentrações inferiores a $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ em águas naturais não salgadas.

O ponto A7 representa a amostragem num reservatório (Estação de tratamento) onde é aplicado Cl gasoso (Cl_2) com finalidade bactericida; já que esta água é consumida pela comunidade próxima ao PEPB. Portanto, provavelmente a concentração obtida neste ponto está mais associada à presença de Cl livre devido à aplicação de Cl gasoso do que a presença natural de cloretos nas amostras analisadas.

Os resultados obtidos com o sistema de TXRF do LNLS mostram que todos os pontos A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7 apresentaram concentrações maiores do que o LD ($923 \mu\text{gL}^{-1}$). As concentrações de Cl associadas aos pontos A1, A2, A3, A4, A5 e A6 estão relacionadas ao Cl na forma de cloreto. Entretanto, o ponto A5 devido à proximidade com a Estação de tratamento sofre a influência da aplicação de Cl gasoso no ponto A7.

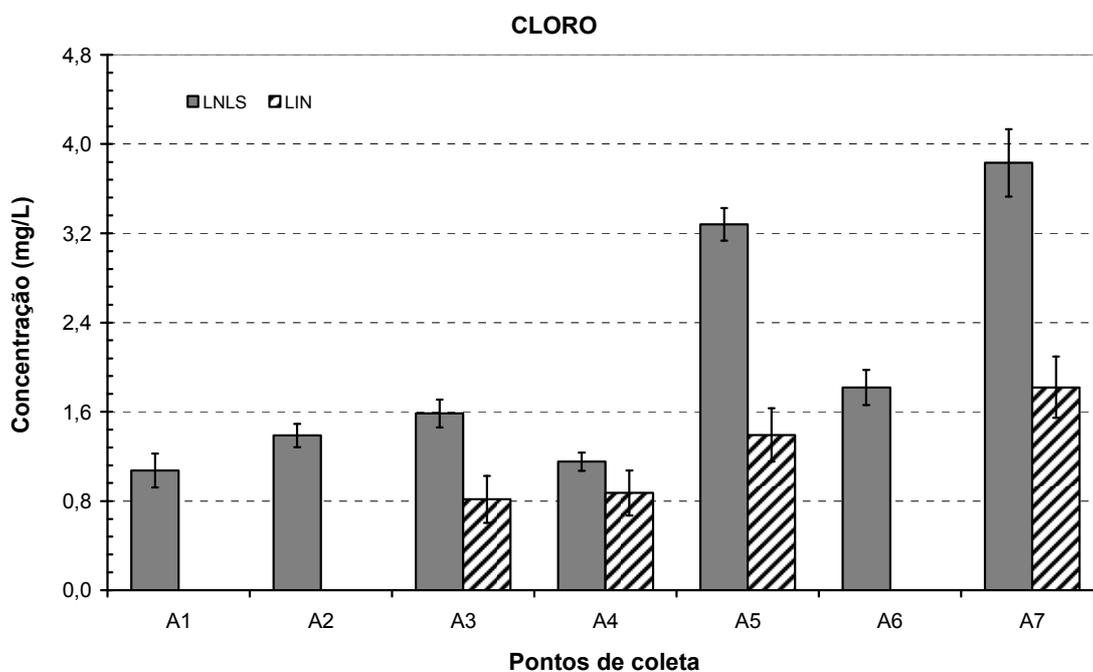


Figura 5.13 – Concentrações do Cl na fase dissolvida

A figura 5.14 mostra as concentrações de Br (medido apenas no sistema de TXRF do LNLS). É interessante observar que a distribuição de Br nos pontos de coletas seguiu o mesmo comportamento apresentado para o Cl exceto para o ponto A7. A concentração de Br do ponto A7 ($8,5 \mu\text{gL}^{-1}$) está muito próxima do LD para o Br ($9,7 \mu\text{gL}^{-1}$). Cl e Br são halogênios (coluna 7A na tabela periódica). Estes elementos por serem da mesma família química apresentam afinidades químicas e suas origens são naturais na formas de cloretos e brometos. Este comportamento de afinidade química pode ser observado

nos pontos de coleta A1, A2, A3, A4, A5 e A6. No ponto A7 com a aplicação de Cl gasoso puro surge uma saturação de Cl com uma grande diminuição de Br. Este comportamento pode ser observado na figura 5.15. Pode-se verificar que no ponto A7 a razão Cl/Br é bastante elevada, mostrando que neste ponto existe, realmente, um incremento de Cl que não está na forma de cloreto.

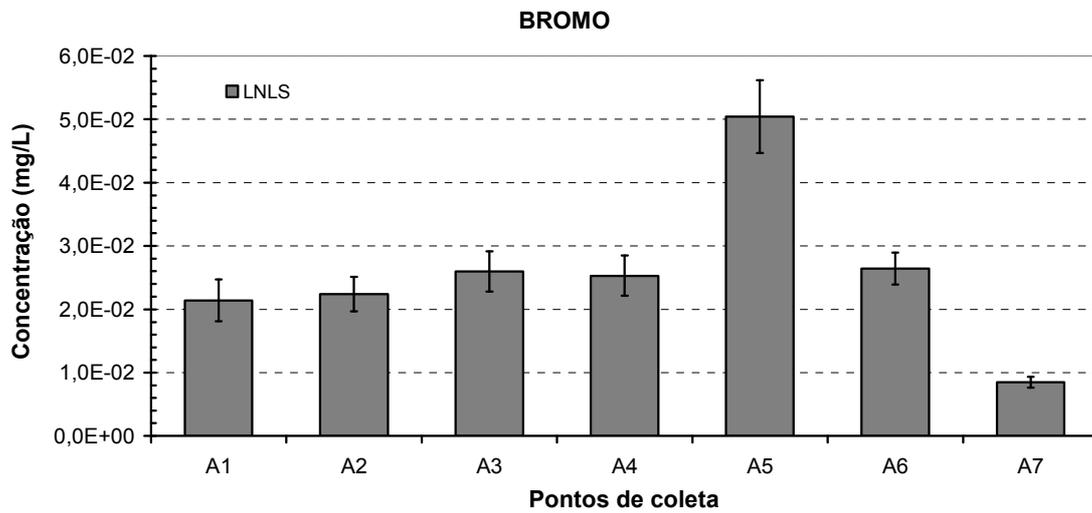


Figura 5.14 – Concentrações do Br na fase dissolvida.

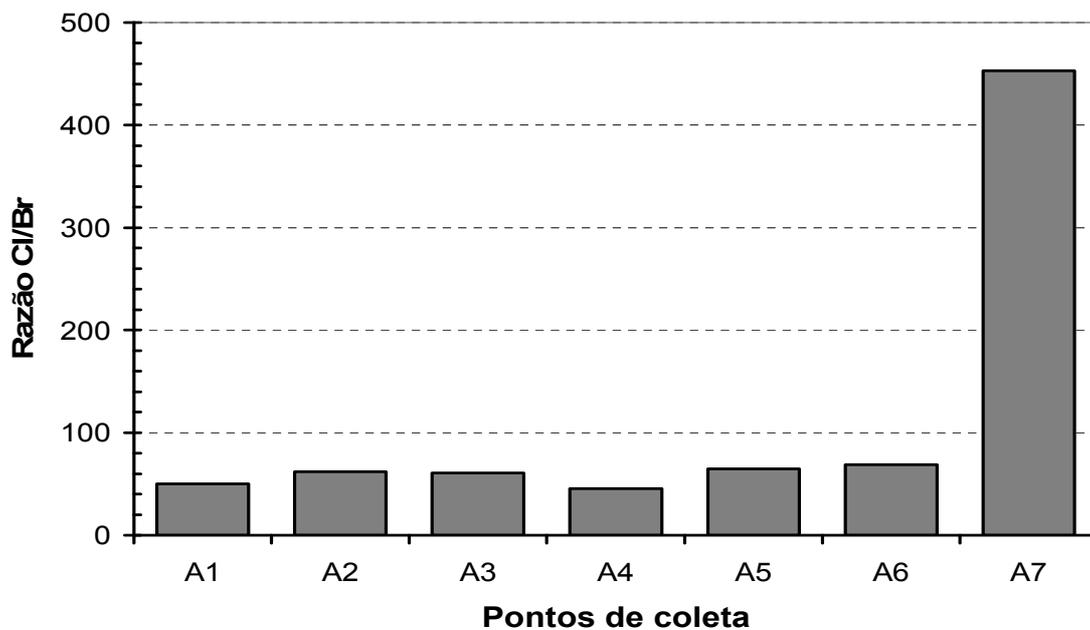


Figura 5.15 – Razão Cl/Br na fase dissolvida.

As concentrações de K são apresentadas na figura 5.16. Pode-se observar que ambos os sistemas de TXRF apresentaram resultados equivalentes. As concentrações de K em todos os pontos de coletas variaram num intervalo de 800-1600 μgL^{-1} . Estes valores estão de acordo com os valores apresentados na literatura para águas de rios (COSTA *et al.*, 2006).

Todos os pontos de coletas apresentaram concentrações superiores aos LD (188 μgL^{-1} e 528 μgL^{-1} para os sistemas de TXRF do LNLS e LIN, respectivamente).

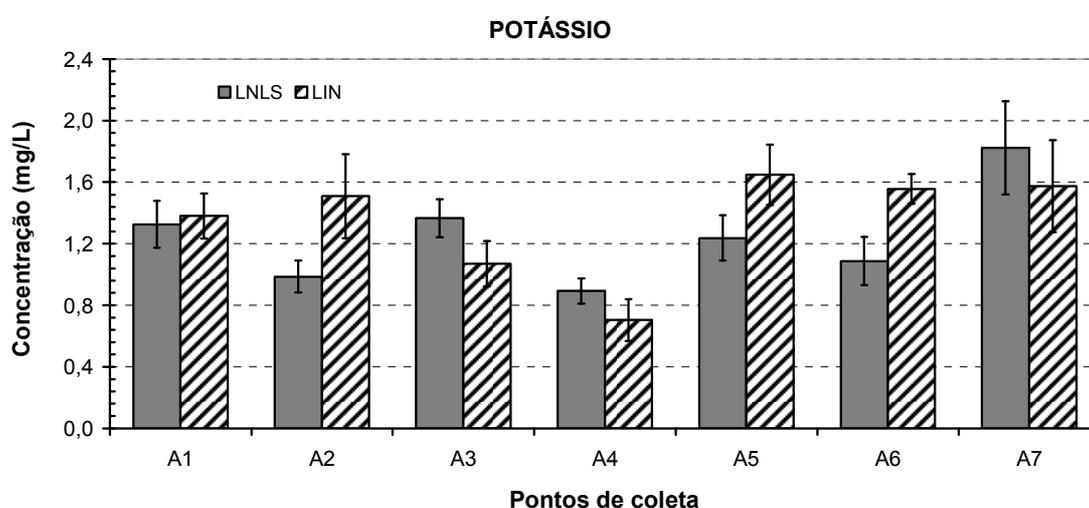


Figura 5.16 – Concentrações do K na fase dissolvida.

As concentrações do elemento Ca (figura 5.17) foram as maiores em relação a todos os elementos medidos. Ca normalmente pode ser encontrado na forma de Ca^{2+} na fase dissolvida e tem origem natural (lixiviação de rochas e solo). Todos os pontos de coletas apresentaram concentrações superiores aos LD (94 μgL^{-1} para o sistema de TXRF do LNLS e 321 μgL^{-1} para o sistema do LIN).

Sua concentração média foi de aproximadamente $4,0 \pm 0,2 \text{ mgL}^{-1}$ variando num intervalo de 2,0 a $5,0 \text{ mgL}^{-1}$. Além disso, sua distribuição ao longo dos pontos de coleta seguiu um comportamento similar ao elemento K.

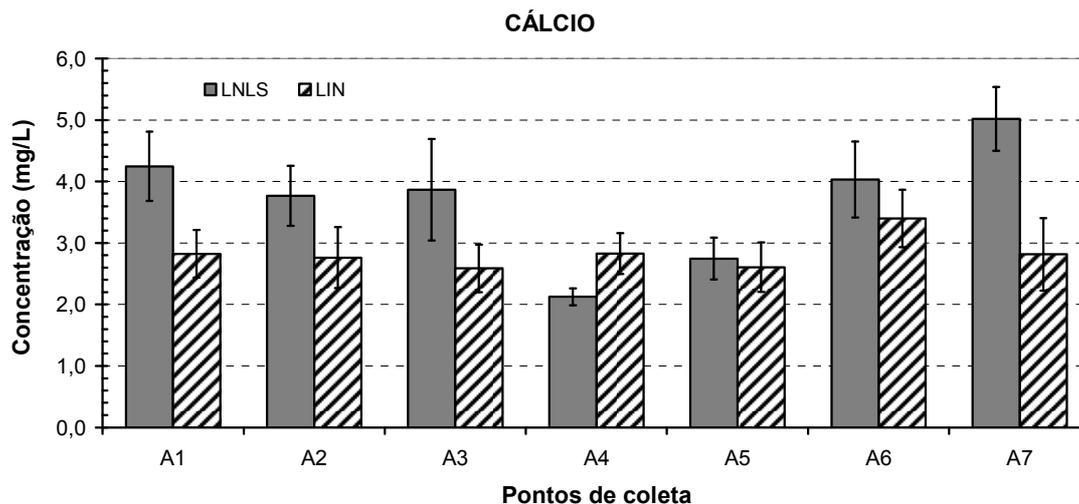


Figura 5.17 – Concentrações do Ca na fase dissolvida.

A figura 5.18 mostra as concentrações de Sr. Pode-se observar, comparando os resultados do Ca (figura 5.17) com o Sr, que o comportamento nas amostras analisadas, destes dois elementos, foi bastante similar. Ambos, também, apresentam afinidades químicas por pertencerem à mesma família química (metais alcalinos terrosos – coluna 2A).

Como o Ca, o Sr tem origem na estrutura geológica das nascentes e da área por onde os rios correm. As concentrações média foram de aproximadamente $37 \pm 11 \mu\text{gL}^{-1}$.

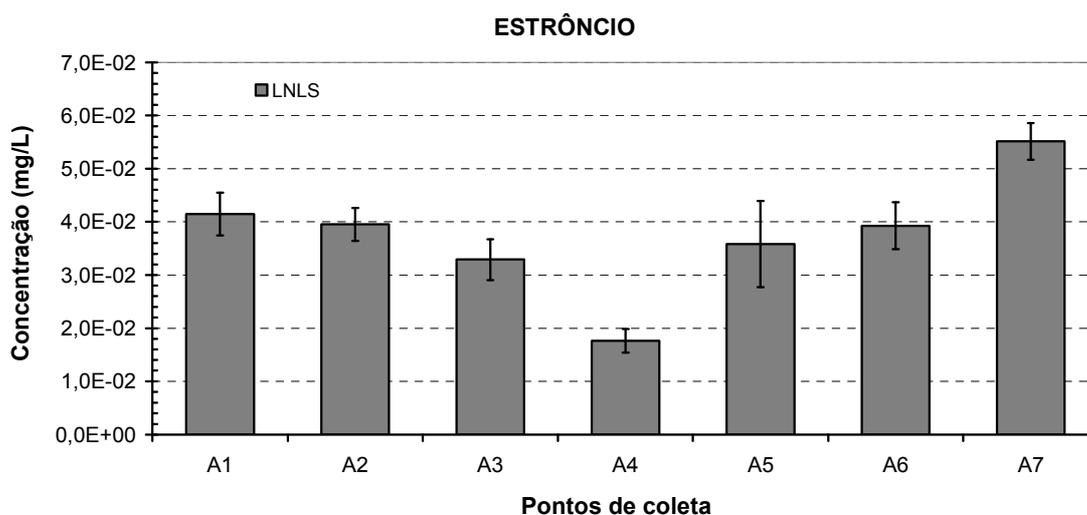


Figura 5.18 – Concentrações do Sr da fase dissolvida usando o sistema de TXRF do LNLS.

A figura 5.19 mostra as concentrações de Fe obtidas na análise das amostras de águas. As concentrações variaram de 117-150 μgL^{-1} usando o sistema de TXRF do LNLS e 80-138 μgL^{-1} usando o sistema de TXRF do LIN.

As concentrações obtidas em todos os pontos de coletas foram superiores aos LD (5,9 μgL^{-1} para o sistema de TXRF do LNLS e 26 μgL^{-1} para o sistema do LIN). Apesar da dispersão dos resultados entre os dois sistemas de TXRF, observa-se que, considerando as incertezas associadas em cada ponto de medida, houve uniformidade entre os resultados obtidos pelos dois sistemas.

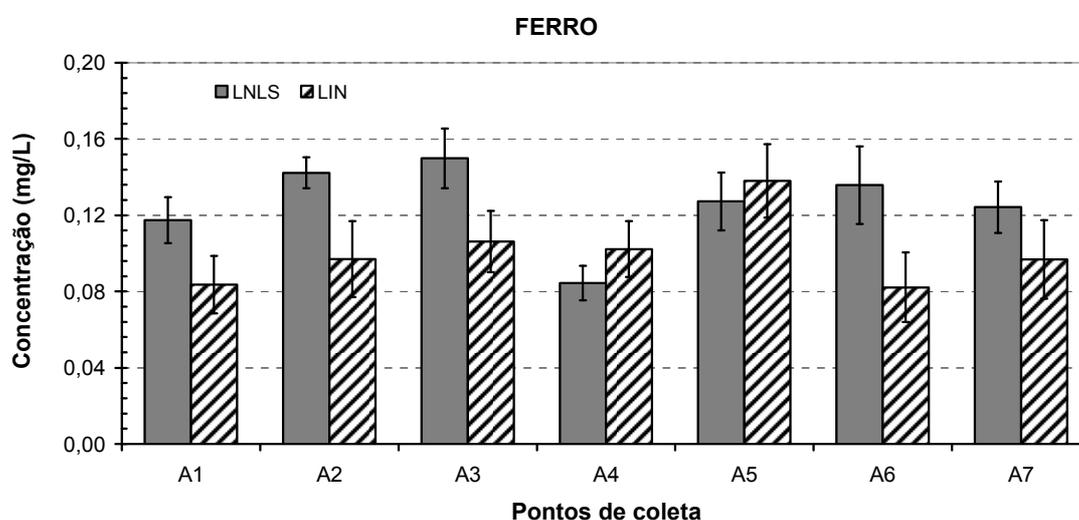


Figura 5.19 – Concentrações do Fe na fase dissolvida.

A figura 5.20 mostra os resultados obtidos para as concentrações de Cu. Pode-se observar que este elemento apresentou as maiores concentrações no ponto de coleta A1. O ponto A1 fica próximo a nascente do Rio Batalha. Entretanto, comparando esse ponto em relação aos outros pontos de coleta, observa-se que as concentrações médias no ponto A1 (20 μgL^{-1}) são aproximadamente quatro vezes superiores as concentrações médias encontradas nos outros pontos de coleta. Este resultado sugere a existência de uma fonte pontual de incremento de Cu devido às atividades antropogênicas. Na região de coleta das amostras de água é comum a comunidade desviar o curso dos riachos para obter água em suas residências. Portanto, é possível que antes do ponto de coleta A1 exista algum mecanismo de captação de água que a estivesse contaminando com Cu. Os

LD para o Cu foram de $3,7 \mu\text{gL}^{-1}$ para o sistema de TXRF do LNLS e $24 \mu\text{gL}^{-1}$ para o sistema de TXRF do LIN. Assim, apenas o ponto A1 apresentou valores superiores ao LD para os dois sistemas de TXRF. Por outro lado, os pontos A2, A3, A5 e A7 ficaram muito próximos dos LD do sistema de TXRF do LNLS. Na literatura as concentrações de Cu em águas de rios podem ser encontradas num intervalo de $1,0 - 20 \mu\text{gL}^{-1}$ (COSTA *et al.*, 2006; ALONSO *et al.*, 2004).

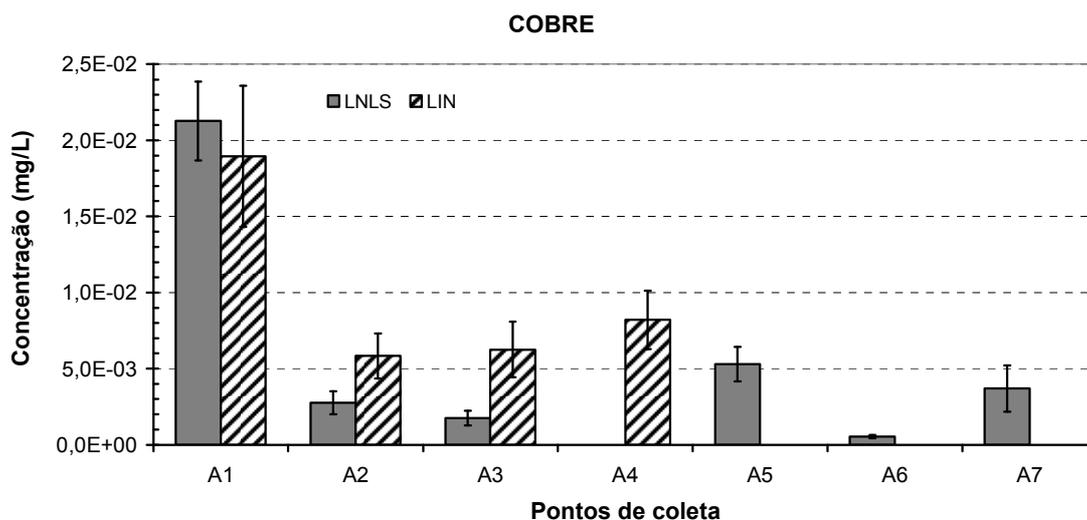


Figura 5.20 – Concentrações de Cu da fase dissolvida.

V.4.1 - Comparação dos Resultados obtidos com a Legislação Brasileira

Para comparação dos dados obtidos com a análise das águas dos rios PEPB, utilizou-se os padrões da Resolução CONAMA n^o 357, de 17 de março de 2005. Este documento dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Adotou-se como enquadramento dos rios como classe 1 (águas doces). As águas dessa classe são destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

A comparação entre os valores médios das concentrações elementares através da análise das amostras de águas superficiais de rios do PEPB (fase dissolvida) usando os sistemas de TXRF do LIN e do LNLS com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 – Classe 1, discriminadas pelos Rios Quinho, Batalha e a estação da CEDAE, mostra que as amostras de água analisadas estão dentro dos padrões CONAMA; exceto para o Cu no ponto A1. A comparação foi realizada apenas para três elementos (Cl, Fe e Cu). Os elementos S, K, Ca, Br e Sr não possuem limites CONAMA.

Apenas o elemento Cu apresentou valores superiores aos limites CONAMA (ponto A1). O limite do CONAMA para o Cu é da ordem de $9,0 \mu\text{gL}^{-1}$. O valor encontrado no ponto A1 (Rio Batalha) foi de aproximadamente $20 \mu\text{gL}^{-1}$, ou seja, quase o dobro do estabelecido na Legislação Brasileira. Este resultado reforça a hipótese que existe uma fonte pontual antropogênica de Cu antes do ponto de coleta A1.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para o sistema portátil de TXRF.

VI.1- CONCLUSÕES

De forma geral, pode-se concluir que o sistema portátil de TXRF desenvolvido no LIN foi eficiente, mostrando que é possível produzir fluorescência de raios X por reflexão com um sistema de baixo custo utilizando um tubo de raios X de baixa potência e um detector compacto de Si-PIN. O sistema de TXRF apresentou simplicidade na montagem e um tamanho bastante reduzido. A utilização do guia de onda foi eficiente, simplificou e facilitou a obtenção da condição de reflexão total.

A partir de alguns testes com o sistema de TXRF do LIN foi possível chegar a algumas conclusões acerca das condições de operação e de reflexão total do sistema.

VI.1.1 - Condições de Operação do Sistema de TXRF

No teste de repetibilidade, o sistema apresentou a partir dos resultados obtidos pequena dispersão ao redor dos valores médios ($CV = 2,0\%$). Assim, tem-se um indicativo que o sistema pode operar de forma bastante estável.

No teste de variação angular o ângulo de reflexão total foi obtido sem muita dificuldade, mesmo usando um dispositivo manual para a variação angular. A curva de reflexão total foi obtida com sucesso num intervalo de $0,0-0,8$ graus. Pode-se observar o comportamento da intensidade do feixe de XRF na condição de reflexão total como descrito na literatura. O ângulo crítico foi de $0,20 \pm 0,05$ graus.

As amostras monoelementares e multielementares foram medidas nas condições de Reflexão total e fora da reflexão total sem dificuldades. Em todos os espectros de fluorescência de raios X foi possível observar claramente a diminuição da contribuição das linhas L do ânodo de ouro e o espectro contínuo na linha de base.

VI.1.2- Validação do Sistema para Análise Quantitativa

A curva do limite de detecção (LD) do sistema foi levantada experimentalmente e obteve-se um resultado bastante bom quando comparado com o sistema de TXRF do LNLS. O sistema de TXRF desenvolvido no LIN apresentou limites de detecção num intervalo de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ para a maioria dos elementos com $18 \leq Z \leq 31$.

Estes resultados podem ser considerados para o sistema de TXRF do LIN muito bons. Comparando com os LD do sistema de TXRF do LNLS; os LD obtidos com o sistema de TXRF do LIN são superiores por apenas uma ordem de grandeza. Além disso, em várias aplicações estes LD ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$) já são suficientes para análises analíticas.

Para avaliar a precisão e acurácia, usou-se uma amostra certificada (Bovine liver – Standard Reference Material – 1577b). Foi realizada uma intercomparação entre os dois sistemas de TXRF (LNLS e LIN). As concentrações determinadas com o sistema de TXRF no LNLS apresentaram CV no intervalo de 8-14%. Por outro lado, o sistema desenvolvido no LIN apresentou CV no intervalo de 10-21%.

O sistema de TXRF do LIN fornece uma dispersão ao redor do valor médio de aproximadamente de 16%. Por outro lado, quando se compara a acurácia dos dois sistemas de TXRF pode-se observar que o sistema de TXRF do LNLS apresentou um erro relativo médio da ordem de 7 % enquanto o sistema de TXRF do LIN um erro relativo médio de aproximadamente 10 %.

De forma geral, ambos os sistemas apresentaram boa acurácia sendo que o sistema do LIN mostrou uma maior dispersão em relação aos valores médios.

VI.1.3 – Aplicação do Sistema na Área Ambiental

O sistema de TXRF mostrou-se muito eficiente na análise multielementar para determinação de elementos em nível de traços em amostras de águas superficiais de dois rios (fase dissolvida) do Parque Estadual da Pedra Branca (PEPB). As amostras foram obtidas de sete pontos de coletas: três pontos no Rio Quininho e quatro no Rio Batalha. Foi possível obter os espectros de fluorescência de Raios X na condição de reflexão total dos seguintes elementos: Cl, K, Ca, Fe, Cu e Zn.

Os resultados quantitativos foram comparados com a Legislação Brasileira (Resolução CONAMA nº 357/2005). O ponto A1 (Rio Batalha) apresentou concentrações médias de cobre de aproximadamente o dobro da Legislação CONAMA. Este resultado sugere uma fonte pontual de origem antropogênica próximo ao ponto de coleta.

VI.2 - SUGESTÕES

A seguir são apresentadas algumas sugestões de trabalhos que podem dar prosseguimento ou complementar este estudo:

- a) Desenvolver estudos usando simulação Monte Carlo para verificar a contribuição de cada um dos fatores que influenciam a intensificação do feixe de raios X na saída do guia de onda;
- b) Estender as aplicações do sistema de TXRF a outros tipos de amostras: geológicas, biológicas e ambientais;
- c) Dar continuidade e ampliar o estudo na análise das águas fluviais no Parque Estadual da Pedra Branca usando o sistema de TXRF,
- d) Desenvolver a automatização do sistema de TXRF e utilizar um tubo com ânodo de Mo (17,4 keV) para analisar amostras com elementos com Z maiores do que 30 (Zn);
- e) Realizar um ensaio de intercomparação do sistema de TXRF com outras técnicas analíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, Y., HARIMOTO, R., KIKUGAWA, T., *et al.*, 2012, “Transition in the use of cobalt-blue colorant in the New Kingdom of Egypt”, **J. Archaeol. Sci.**, v.39, n. 6, pp. 1793–1808.

ALONSO, E., SANTOS, A., CALLEJÓN, M., *et al.*, 2004, “Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiamar river basin”, **Chemosphere**, v. 56, n. 6, pp. 561-570.

ALOV, N. V., 2011, “Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis: Physical Foundations and Analytical Application (A Review)”, **Inorganic Materials**, v. 47, n. 14, pp. 1487–1499.

ALOV, N.V., OSKOLOK, K.V., 2003, “Formation of Binary and Ternary Metal Deposits on Glass–Ceramic Carbon Electrode Surfaces: Electron-Probe X-Ray Microanalysis, Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Study”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 58, n. 4, pp. 735–740.

ANJOS, M. J. , 2000, **Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANJOS, M. J., LOPES, R. T., JESUS, E. F. O., ASSIS, J. T., *et al.*, 2000, “Quantitative Analysis of Metal in Soil Using X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, pp. 1189-1194.

ANJOS, M. J., LOPES, R. T., JESUS, E. F. O., *et al.*, 2002a, “Elemental Concentration Analysis in Soil Contaminated with Recyclable Urban Garbage by Tube-Excited Energy-Dispersive X-ray Fluorescence”. **Radiation Physics And Chemistry (Oxford)**, v. 65, pp. 495-500.

ANJOS, M. J.; LOPES, R. T., JESUS, E. F. O., *et al.*, 2002b, “Quantitative Determination of metals in Radish Using X-Ray Fluorescence”, **X-Ray Spectrometry**, v. 31, n. 2, pp. 120-123.

ANTOSZ, F. J., XIANG, Y., DIAZ, A. R., *et al.*, 2012, ‘The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry”, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 62, pp. 17– 22.

ARAÚJO, U. B., 2008, **Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARDID, M., FERRERO, J.L., JUANES, D., *et al.*, 2004, “Comparison of Total Reflection X-Ray Fluorescence, Static and Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers for Art and Archeometry Studies”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 59, n. 10–11, pp. 1581–1586.

AZEVEDO, R. L., ASFORA, V. K., RIBEIRO, G. B., *et al.*, 2012, “Archeometric studies in the Franciscan Convent of “Santo Antônio” (Recife, PE)”, **Appl. Radiat. Isot.**, v. 70, n. 10, pp. 2460–2465.

BENNUN, L., SANHUEZA V., 2010, “A Procedure for the Improvement in the Determination of a TXRF Spectrometer Sensitivity Curve”, **Analytical Sciences**, v. 26, pp. 331-335.

BERNASCONI, G., TAJANI, A., 1996, **Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) Software**, Package: Documentation Version 1.2. International Atomic Energy Agency, Vienna.

BERTUCCI, M., BONIZZONI, L., LUDWIG, N., *et al.*, 2010, “A New Model for X-Ray Fluorescence Autoabsorption Analysis of Pigment Layers”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 135-141.

BOER, D. K. G., 1991, “Glancing incidence X-ray fluorescence of layered materials”, **Phys. Rev. B**, v. 44, pp. 498–511.

BOHLEN, A. v., BRINK-KLOKE, H., ALTHOFF, C., 2003, “Element Determination in Medieval Soil Samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis”, **Anal. Chim. Acta**, v. 480, n. 2, pp. 327–335.

BOHLEN, A. von., 2009, “Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry - Tools for micro- and surface analysis. A review”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, pp.821-832.

BONIZZONI, L., GALLI, A., GONDOLA, M., *et al.*, 2013, “Comparison between XRF, TXRF, and PXRF analyses for provenance classification of archaeological bricks”, **X-Ray Spectrometry**, v. 42, pp. 262–267.

BORGESE L., ZACCO A., BONTEMPI E., *et al.*, 2010, “Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy, metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug”, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 52, pp. 787–790.

BORGESE L., ZACCO, A., PAL, S., *et al.*, 2011, “A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: the case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy)”, **TALANTA**, v. 84, pp. 192-198.

BORGESE, L., ZACCO, A., BONTEMPI, E., *et al.*, 2009, “Total Reflection of X-Ray Fluorescence (TXRF): a Mature Technique for Environmental Chemical Nanoscale Metrology”, **Measurement Science and Technology**, v. 20, pp. 084027 (7pp.).

BUSTAMANTE A., CESAREO R., BRUNETTI, A., *et al.*, 2013, “Analysis of Pre-Columbian from Cupisnique, one of the Oldest Culture from Perú, Using A Portable X-Ray Fluorescence Equipment”, **Applied Physics A**, v. 113, pp. 1065-1067.

BUTLER, O., EVANS H., FISHER, A., HILL, S., *et al.*, 2010, “Atomic Spectrometry Updates: A 25-year Retrospective”, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, pp. 1546-1566.

BUZANICH, G., WOBRAUSCHEK, P., STRELI, C., *et al.*, 2010, “Part II (Portable ART Analyzer) – Development of a XRF Spectrometer Adapted for the Study of Artwork in the Kunsthistorisches Museum, Vienna”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 98-102.

CALZA C. F., 2007, **Desenvolvimento de Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X com Aplicações em Arqueometria**, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CALZA, C., ANJOS, M. J., SOUZA, S. M. F. M., *et al.*, 2008, “X-Ray Microfluorescence with Synchrotron Radiation Applied in the Analysis of Pigments from Ancient Egypt”, **Applied Physics A**, v. 90, pp. 75-79.

CALZA, C., OLIVEIRA, D. F., ROCHA, H. S., *et al.*, 2010a, “Analysis of the Painting “Gioventú” (Eliseu Visconti) using EDXRF and Computed Radiography”, **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, pp. 861-865.

CALZA, C., PEDREIRA, A., LOPES, R. T., 2009, “Analysis of Paintings from the Nineteenth Century Brazilian Painter Rodolfo Amoedo using EDXRF Portable System”, **X-Ray Spectrometry**, v. 38, pp. 327-332.

CALZA, C., PEREIRA, M. O., PEDREIRA, A., *et al.*, 2010b, “Characterization of Brazilian Artists’ Palette from the XIX Century using EDXRF Portable System”, **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, pp. 866-870.

CARIATI, F., FERMO, P., GILARDONI, S., *et al.*, 2003, “A New Approach for Archaeological Ceramics Analysis using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **Spectrochim. Acta, Part B**, v. 58, n. 2, pp. 177–184.

CARVALHO, M. L., PLÓREK, A. K. S., 2010, Editorial, **X-Ray Spectrometry**, v. 39, pp. 77.

CESAREO, R., ASSIS, J. T., ROLDÁN, C., *et al.*, 2013, “Multilayered samples reconstructed by measuring Ka/Kb or La/Lb X-ray intensity ratios by EDXRF”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 312, pp. 15–22.

CESAREO, R., BUSTAMANTE, A., FABIAN, J., *et al.*, 2010, “Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of a Pre-Columbian Funerary Gold Mask from the Museum of Sicán, Peru”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 122-126.

CESAREO, R., BUSTAMANTE, A., FABIAN, J., *et al.*, 2011, “Portable Equipment for a non-destructive Analysis of Pre-Columbian Metal Artifacts from the Royal Tombs of Sipán by Energy-dispersive Fluorescence Spectrometry”, **X-Ray Spectrometry**, v. 40, pp. 37-46.

COSTA, A. C. M., 2003, **Análise da Poluição Ambiental produzida por Metais Pesados em Águas Superficiais da Baía de Sepetiba usando SRTXRF**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

COSTA, A. C. M., ANJOS, M. J., LOPES, R. T., *et al.*, 2005, “Multi-element Analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry using Synchrotron Radiation”, **X-Ray Spectrometry**, v. 34, pp. 183-188.

COSTA, A. C. M., CASTRO, C. R. F., ANJOS, M. J., *et al.*, 2006, “Multielement Determination in river-water of Sepetiba Bay tributaries (Brazil) by Total Reflection X-Ray Fluorescence using Synchrotron Radiation”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 269, pp. 703-706.

CURRIE, L. A., 1968, “Limits for Quantitative Detection and Quantitative Determination”, **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 3, pp. 586-593.

DHARA, S., MISRA, N.L., MUDHER, K.D.S., *et al.*, 2007, “Bulk Determination of Uranium and Thorium in Presence of Each Other by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 62, n. 1, pp. 82–85.

DONAIS, M. K., DUNCAN, B. GEORGE, D., *et al.*, 2010, “Comparisons of Ancient Mortars and Hydraulic Cements through *in situ* Analyses by portable X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 146-153.

EGOROV, A.I., KABINA, L.P, KONDUROV, I.A., *et al.*, 1992, “Determination of Heavy Metals in Environmental Water by Total Reflection X-Ray Fluorescence Method Using Optimised Roentgen Optics Cut-Off Filter”, **Adv. X-Ray Anal.**, v. 35, pp. 959–963.

EGOROV, V. K., KONDRATIEV, O. S., ZUEV, A. P., 2000, “The Modification of TXRF Method by Use of X-Ray Slitless Colimator”, **JCPDS -International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis**, v. 43, pp. 406-417.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PALÁCIO, S. M., MÓDENES, A. N., *et al.*, 2010, “Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 283, pp. 465-470.

FALKENBERG, G., PEPPONI, G., STRELI, C., *et al.*, 2003, “Comparison of Conventional and Total Reflection Excitation Geometry for Fluorescence X-Ray Absorption Spectroscopy on Droplet Samples”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, pp. 2239-2244.

FIGI, R., NAGEL, O., TUCHSCHMID, M., LIENEMANN P., *et al.*, 2010, “Quantitative Analysis of Heavy Metals in Automotive Brake Linings: A Comparison between Wet-Chemistry Based Analysis and *in-situ* Screening with a Handheld X-Ray Fluorescence Spectrometer”, **Analytica Chimica Acta**, v. 676 (1-2), pp. 46-52.

FOROUZAN, F., GLOVER, J. B., WILLIAMS, F., *et al.*, 2012, “Portable XRF analysis of zoomorphic figurines, “tokens,” and sling bullets from Chogha Gavaneh, Iran”, **Journal of Archaeological Science**, v. 39, n. 12, pp. 3534–3541.

FRANKEL, D., WEBB, J. M., 2012, “Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF Analysis, 2012”, **J. Archaeol. Sci.**, v. 29, n. 5, pp. 1380–1387.

FREITAS, R. P., CALZA, C. F., LIMA, T. A., *et al.*, 2010, “EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics”. **X-Ray Spectrometry**, v. 39, pp. 307-310.

GOODALE, N., BAILEY, D. G., JONES, G. T., *et al.*, 2012, “pXRF: a study of inter-instrument performance”, **Journal of Archaeological Science**, v. 39, n. 4, pp. 875-883.

GOREN Y., MOMMSEN, H., KLINGER, J., 2011, “Non-Destructive Provenance Study of Cuneiform Tablets Using Portable X-Ray Fluorescence (pXRF)”, **Journal of Archaeological Science**, v. 38(3), pp. 684-696.

GRIETEN E., CASADIO F., 2010, “X-Ray Fluorescence Portable Systems for the Rapid Assessment of Photographic Techniques in Notable Art Collections: Tha Alfred Stieglitz Collection”, **X-Ray Spectrometry**, v. 39(3), pp. 221-229.

GRUBER, X., KREGSAMER, P., WOBRAUSCHEK, P., *et al.*, 2006, “Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Austrian Wine”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 61, n. 10–11, pp. 1214–1218.

GUERRA, M., MANSO, M., LONGELIN, S., *et al.*, 2012, “Performance of three different Si X-ray detectors for portable XRF spectrometers in cultural heritage applications”, **Journal of Instrumentation**, v. 7, pp. 1-10 (C10004)

HOCQUET, F., DEL CASTILHO, H. C., XICOTENCATI, A. C., *et al.*, 2011, “Elemental 2D Imaging of Painting with a Mobile EDXRF System”, **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 399 (9), pp. 3109-3116.

HOLYNSKA, B., OLKO, M., OSTACHOWICZ, B., *et al.*, 1998, "Performance of Total Reflection and Grazing Emission X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Trace Metals in Drinking Water in Relation to other Analytical Techniques", **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 362, pp. 294-298.

HORNTRICH, C., KREGSAMER, P., WOBRAUSCHEK, P., *et al.*, 2011, "Considerations on the ideal sample shape for Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis", **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, pp. 815-821.

HÜHNERFUß, K., BOHLEN, A. v., KURTH, D., 2006, Characterization of Pigments and Colors Used in Ancient Egyptian Boat Models, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 61, n. 10–11, pp. 1224–1228.

JESUS, E. F. O., SIMABUCO, S. M., ANJOS, M. J., *et al.*, 2000, "Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Analysis of Trace Elements in *Nerium oleander* for Pollution Monitoring", **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, pp. 1181-1187.

KADENKIN, A., AMBERGER, M., FITTSCHEN, U. E. A., 2011, *et al.*, "Micro-homogeneity studies of boron carbide powders", **Microchim. Acta**, v. 173, pp. 183-188.

KAJIYA, E.A.M., CAMPOS, P.H.O.V., RIZZUTTO, M.A., *et al.*, 2014, "Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis", **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, pp. 373–377

KLOCKENKAMPER, R., 1997, **Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis**, New York, John Wiley & Sons, Inc.

KRASNOLUTSKII, V.P., BAKIROV, A. A., POLUYANOVA, G. I., *et al.*, 1997, "X-Ray Fluorescence and Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Ferroelectric Complex Oxide Films", **Zavod. Lab.**, v. 63, n. 12, pp. 24–26.

KRASNOLUTSKII, V.P., LOSEV, N.F., POLUYANOVA, G.I., 1995, "Application of Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis to Determine Trace Amounts of Elements in Coal", **Zavod. Lab.**, v. 61, n. 9, pp. 21–23.

KUMP, P., 1997, "Some Considerations on the Definition of the Limit of Detection in X-Ray Fluorescence Spectrometry", **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, pp. 405-408.

KUNIMURA S., KAWAI J., 2010, "Polychromatic excitation improves detection limits in total reflection X-ray fluorescence analysis compared with monochromatic excitation", **Analyst**, v. 135, pp. 1909–1911.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2007a, "Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer for Nanogram Cr Detection Limit", **Analytical Chemistry**, V.79, pp. 2593-2595.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2007b, "Trace Elemental Analysis of Commercial Bottled Drinking Water by Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer", **Analytical Sciences**, v. 23, pp. 1185-1188.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2008, "Handy Waveguide TXRF Spectrometer for Nanogram Sensitivity", **Bunseki Kagaku**, v. 57, n. 2, pp. 135-139.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2009a, "Application of a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer to a Trace Elemental Analysis of Wines", **Bunseki Kagaku**, v. 58, n. 12, pp. 1041-1045.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2009b, "An X-ray refractive lens comprising two sections cut from a gramophone record for a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer", **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, pp. 771-774.

KUNIMURA, S., KAWAI, J., 2013, "Trace elemental determination by portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer with low wattage X-ray tube", **X-Ray Spectrometry**, v. 42, pp. 171–173.

KUNIMURA, S., KUDO, S., NAGAI, H., *et al.*, 2013, “Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer with small vacuum chamber”, **Review of Scientific Instruments**, v.84, pp. 046108-1-046108-3

KUNIMURA, S., OHMORI, H., *et al.*, “A Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer with a Diamond-like Carbon Coated X-ray Reflector”, **Analyst**, v. 137, pp. 312-314.

KUNIMURA, S., WATANABE, D., KAWAI, J., 2008, “Analysis of Trace Elements in Soft Drink, Environmental Water, and Leaching Solution of Toy by Using Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **International Centre for Diffraction Data**, pp. 213-218.

KUNIMURA, S., WATANABE, D., KAWAI, J., 2009, “Optimization of a glancing angle for simultaneous trace elemental analysis by using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, pp. 288-290.

LAUWERS, D., HUTADO A. G., TANEVSKA, V., *et al.*, 2014, “Characterization of Portable Raman Spectrometer for *in situ* Analysis of Art Objects”, **Spectrochimica Acta Part A; Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, pp. 294-301.

LIMA, I, TAAM, P., COSTA, V., *et al.*, 2011, “Study of Strontium Ranelate Bone Issues by X-ray Microtomography”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, v. 652, pp. 779-782.

LINDEN, V. V. D., SCHALM, O., HOUBRAKEN, J., *et al.*, 2010, “Chemical Analysis of 16th to 19 th Century Limoges School “Painted Enamel” Objects in Three Museums of the Low Countries”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 112-121.

LIU, S., LI, Q. H., FU, Q., *et al.*, 2013, “Application of a portable XRF spectrometer for classification of potash glass beads unearthed from tombs of Han Dynasty in Guangxi, China”, **X-Ray Spectrometry**, v. 42, pp. 470–479.

LIU, Y., IMASHUKU, S., KAWAI, J., 2013, “Multi-Element Analysis by Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer”, **Analytical Sciences**, v. 29, pp. 793-797.

Maciço da Pedra Branca. Disponível on line em: <http://www.parquepedrabranca.com/p/macico-da-pedra-branca.html>. Acesso em: 24 abr. 2014.

MAGES, M., WOELFL, S., ÓVÁRI, M., *et al.*, 2003, “The Use of a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer for Field Investigation”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, pp. 2129-2138.

MAGES, M., WOELFL, S., ÓVÁRI, M., *et al.*, 2004, “The Use of a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer for Trace Element Determination in Freshwater Microcrustaceans (*Daphnia*)”, **Spectrochimica Acta Part B**, n. 59, pp. 1265-1271.

MAJEWSKA, U., BANAS, D., BRAZIEWICZ, J., *et al.*, 2006, “Improvement of a TXRF Setup to Obtain Detection Limit in the Low ppb Range”, **X Ray Spectrometry**, v. 35, pp. 323-328.

MARCÓ, L.M., HERNÁNDEZ-CARABALLO, E.A., 2004, “Direct Analysis of Biological Samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 59, n. 8, pp. 1077–1090.

MARGUÍ E., TAPIAS J.C., CASAS A., *et al.*, 2010, “Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry”, **Chemosphere**, v. 80, pp. 263–270.

MARQUES, A.F., QUCRALT, I., CARVALHO, M.L., *et al.*, 2003, “Total Reflection X-Ray Fluorescence and Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Runoff Water and Vegetation from Abandoned Mining of Pb–Zn Ores”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 58, n. 12, pp. 2191–2198.

MARTINEZ, T., LARTIGUE, J., AVILA-PEREZ, P., *et al.*, 2004, “Determination of Trace Elements in Blood Samples by TXRF”, **Analysis, J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 259, n. 3, pp. 511–514.

MERTENS, M., RITTMAYER, C., KOLBESEN, B.O., 2001, “Evaluation of the Protein Concentration in Enzymes via Determination of Sulfur by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Limitations of the Method”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 56, n. 11, pp. 2157–2164.

MILDE, D., NOVÁK, O., STUZKA, V., *et al.*, 2001, “Serum levels of selenium, manganese, copper, and iron in colorectal cancer patients”, **Biological Trace Element Research**, v. 79, pp. 107-114.

NAFIE L. A., 2013 “Recent Advances in Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy. Part VII⁺”, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, pp. 1629-1648.

NEIVA, A. C., MARCONDES, M. A., PINTO, H. P. F., *et al.*, 2014, “Analysis of photographs and photo-paintings by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy”, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, pp. 378–380

NIE, L. H., SANCHEZ S., NEWTON, K., *et al.*, 2011, “*In vivo* Quantification of Lead in Bone with Portable X-Ray Fluorescence System – Methodology and Feasibility”, **Phys. Med. Biol.**, v. 56(3), pp. N39-N51.

NINOMIYA, T., NOMURA, S., TANIGUCHI, K., *et al.*, 1995, Application of GIXF for Forensic Samples, **Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.**, v. 26, pp. 9–18.

NOMA T., IIDA, A., 1994, “Surface analysis of layered thin films using a synchrotron x-ray microbeam combined with a grazing-exit condition”, **Rev. Sci. Instrum.**, v. 65, pp. 837-844.

NOVIKOVA, N.N., ZHELUDEVA, S.I., STEPINA, N.D., *et al.*, 2006, “Arrangement of Trace Metal Contaminations in Thin Films of Liquid Crystals Studied by X-Ray

Standing Wave Technique”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 61, n. 10–11, pp. 1229–1235.

OJEDA, N., GREAVES, E.D., ALVARADO, J., *et al.*, 1993, “Determination of V, Fe, Ni and S in Petroleum Crude Oil by Total Reflection X-ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 48, n. 2, pp. 247–253.

OSTACHOWICZ, B., LANKOSZ, M., TOMIK, B., *et al.*, 2006, “Analysis of Some Chosen Elements of Cerebrospinal Fluid and Serum in Amyotrophic Lateral Sclerosis Patients by Total Reflection X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 61, n. 10–11, pp. 1210–1213.

ÓVÁRI, M., MAGES, M., WOELFL, S., *et al.*, 2004, “Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Element inlets from Mining Activities at the Upper Tisza Catchment area, Hungary”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, pp. 1173-1181.

PAGÈS-CAMAGNA S., LAVAL, E., VIGEARS, D., *et al.*, 2010, “Non-Destructive and in situ Analysis of Egyptian Wall Paintings by X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence Portable Systems”, **Appl. Phys. A**, v. 100(3), pp. 671-681.

PANTAZIS, T., PANTAZIS, J., HUBER, A. *et al.*, 2010, “The Historical Development of the Thermoelectrically Cooled X-Ray Detector and its Impact on the Portable and Hand-Held XRF Industries (February 2009)”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 90-97.

PÉREZ, C. A., RADTKE, M., SÁNCHEZ, J., *et al.*, 1999, “Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence at LNLS: beamline Instrumentation and Experiments”, **X-Ray Spectrometry**, v. 28, pp. 320-326.

PESCHEL, B.U., FITTSCHEN, U.E.A., PEPPONI G., *et al.*, 2005, “Direct Analysis of Al₂O₃ Powders by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 382, n. 8, pp. 1958–1964.

PRANGE, A., BÖDDEKER, H., KRAMER, K., 1993, “Determination of Trace Elements in River Water Using Total Reflection X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 48, n. 2, pp. 207–215.

PRANGE, A., BÖDDEKER, H., MICHAELIS, W., 1989, “Multi-Element Determination of Trace Elements in Whole Blood and Blood Serum by TXRF”, **Fresenius Z. Anal. Chem.**, v. 335, n. 8, pp. 914–918.

PRANGE, A., KRAMER, K., REUS, U., 1991, “Determination of Trace Element Impurities in Ultrapure Reagents by Total Reflection X-Ray Spectrometry”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 46, n. 10, pp. 1385–1393.

PRANGE, A., REUS, U., SCHWENKE, H., *et al.*, 1999, “Optimization of TXRF measurements by variable incident angles”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, pp. 1505-1511.

REITZ, J. R., MILFORD, F. J. CHRISTY, R. W. , 1982, **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. 3^a ed., Rio de Janeiro, Campus.

REUS, U., MARKERT, B., HOFFMEISTER, C., *et al.*, 1993, “Determination of Trace Metals in River Water and Suspended Solids by TXRF Spectrometry”, **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 347, n. 10–11, pp. 430–435.

RIEDER R, LADISICH W, WOBRAUSCHEK P, *et al.*, 1993, “A Multifunctional Vacuum Chamber for Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis in Various Excitation and Detection Geometries for Detection Limits in the Femtogram Range”, **Nuclear Instruments Methods in Physics Research A**, v. 327, pp. 594-599.

ROLDÁN, C., MURCIA-MASCARÓS, S., FERRERO, J., *et al.*, 2010, “Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art”, **X-Ray Spectrometry**, v. 39, pp. 243-250.

SALEH, F., BEHBEHANI, A., ASFAR, S., *et al.*, 2011, “Abnormal blood levels of

SCHMELING, M., 2004, “Characterization of Urban Air Pollution by Total Reflection X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 59, n. 8, pp. 1165–1171.

SCHMELING, M., KLOCKENKÄMPER, R., KLOCKOW, D., 1997, “Application of Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry to the Analysis of Airborne Particulate Matter”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 52, n. 7, pp. 985–994.

SCHNEIDER, B., 1989, “The Determination of Atmospheric Trace Metal Concentrations by Collection of Aerosol Particles on Sample Holders for Total Reflection X-ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 44, n. 5, pp. 519–524.

SERPA, R. F. B., JESUS, E. F. O., ANJOS, M. J., *et al.*, 2008, “Topographic Trace-Elemental Analysis in the Brain of Wistar Rats by X-ray Microfluorescence with Synchrotron Radiation”. **Analytical Sciences**, v. 24, pp. 839-842.

SHEPPARD, P. J., IRWIN, G. J., LIN, S. C., *et al.*, 2011, “Characterization of New Zealand Obsidian using PXRF”, **Journal of Archaeological Science**, v. 38(1), pp. 45-56.

SIL, J. L. R., MIRANDA D. R., MELO V. A., *et al.*, 2010, “SANDRA: A Portable XRF System for the Study of Mexican Cultural Heritage”, **X-Ray Spectrometry**, v. 39 (5), pp. 338-345.

SILVA, M. P. F., RODRIGUES, E., BRITO L., *et al.*, 2014, “Classification of Gasoline as with or without Dispersant and Detergent Additives using infrared Spectroscopy and Multivariate Classification”, **Fuel**, n. 116, pp. 151-157.

SIQUEIRA, K. P. F., SOARES, J. C., GRANADO E., *et al.*, 2014, “Synchrotron X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu) Ceramics obtained by Molten-Salt Synthesis”, **Journal of Solid State Chemistry**, n. 209, pp. 63-68.

SNICKT, G. V. D., JANSSENS, K., SCHALM, O., *et al.*, 2010, “James Ensor’s Pigment Use: Artistic and Material Evolution Studied by Means of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 103-111.

STOSNACH, H., 2005, “Environmental Trace-Element Analysis using a Benchtop Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer”, **Analytical Sciences**, v. 21. pp. 873-876.

STOSNACH, H., 2006, “On_Site Analysis of Heavy Metal Contaminated Areas by Means of Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF)”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 61, n. 10–11, pp. 1141–1145.

STRELI C, WOBRAUSCHEK P, UNFRIED E., *et al.*, 1993, “A New Spectrometer for Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Light Elements”, **Nuclear Instruments Methods in Physics Research A**, v. 334, pp. 425-429.

STRELI, C., 1996, **X-Ray Analysis with Synchrotron Radiation**, version 1.1, Atominstitut der Osterreichischen Universitaten, Vorlesungsskriptum, Germany.

TAN, C., CHEN, H., WU, T., 2011, “Classification models for detection of lung cancer based on nine element distribution of urine samples”, **Biological Trace Element Research**, v. 142, pp. 18-28.

TANTRAKARN, K., KATO, N., NAKAI, I., *et al.*, 2012, “The Application of a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer to the on-site Analysis of Glass Vessel Fragments from Southern Thailand”, **Archaeometry**, v. 54, n. 3, pp. 508-527.

TAYSI, S., AKCAY, F., USLU, C., *et al.*, 2003, “Trace elements and some extracellular antioxidant protein levels in serum of patients with laryngeal cancer”, **Biological Trace Element Research**, v. 91, pp. 11-18.

TEJEDA, S., ZARAZÚA, G., ÁVILA-PÉREZ, P., *et al.*, 2010, Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in water hyacinth from the Lerma River, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, pp. 483-488.

TIWARI, M. K., SAWHNEY, K. J.S., GOWRI SANKAR, B., *et al.*, 2004, A Simple and Precise Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer: Construction and its Applications”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, pp. 1141-1147.

VARGA, I., SZEKENI, A., SZOBOSZLAI, N., *et al.*, 2005, “Determination of Trace Elements in Human Liver Biopsy Samples by ICP-MS and TXRF: Hepatic Steatosis and Nickel Accumulation”, **Anal. Bioanal. Chem**, v. 383, n. 3, pp. 476–482.

WAGNER, A., BOMAN, J., 2003, “Biomonitoring of Trace elements in Muscle and Liver Tissue of Freshwater Fish”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 58, n. 12, pp. 2215–2226.

WALDSCHLAEGER, U., 2006, “Recent and Future Developments in Low Power Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, pp. 1115-1118.

WALDSCHLAGER, U., 2000, “The Analytical possibilities of a Portable TXRF-Spectrometer”, **Advances in X-Ray Analysis**, v. 43, pp. 418-423.

WEST, M., ELLIS, A. T., POTTS, P. J., *et al.*, 2010, “Atomic Spectrometry Update - X-Ray Fluorescence Spectrometry”, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, pp. 1503-1545

WOBRAUSCHEK, W. P., STRELI C., KREGSAMER P., *et al.*, 2008, “Total reflection X-ray fluorescence attachment module modified for analysis in vacuum”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, pp. 1404–1407.

WOBRAUSCHEK, P., 2007, “Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis – A Review”, **X-Ray Spectrometry**, v. 36, pp. 289-300.

WOBRAUSCHEK, P., AIGINGER, H., 1986, “Analytical Application of Total Reflection and Polarized X-Rays”, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 324, n. 8, pp. 865-874.

WOBRAUSCHEK, P., GÖRGL, R., KREGSAMER, P., *et al.*, 1997, “Analysis of Ni on Si-wafer surfaces using synchrotron radiation excited total reflection X-ray fluorescence analysis”, **Spectrochim. Acta, Part B**, v. 52, n. 7, pp. 901-906.

WOBRAUSCHEK, P., KREGSAMER, P., STRELI C., *et al.*, 1991, “Instrumental developments in total reflection x-ray fluorescence analysis for K-lines from oxygen to the rare earth elements - X-Ray Spectrometry”, **X-Ray Spectrometry**, v. 20(1), pp. 23-28.

YONEDA, Y., HORIUCHI, T., 1971, “Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis”, **Review of Scientific Instruments**, v. 42, pp. 1060-1070.

YONEHARA, T., ORITA, D., NAKANO, K., *et al.*, 2010, “Development of a Transportable μ -XRF Spectrometer with Polycapillary Half Lens”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 78-82.

YUN, W. B., BLOCH, J. M., 1990, “X-Ray near Total External Fluorescence Method: Experiment and Analysis”, **Journal of Applied Physics**, v. 68(4), pp. 1421-1428.

ZAICHICK, S., ZAICHICK, V., 2010, “Method and Portable Facility for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescent Analysis of Zinc Content in Needle-Biopsy Specimens of Prostate”, **X-Ray Spectrometry**, v.39, pp. 83-89.

ZARKADAS, Ch., KARYDAS, A.G., PARADELLIS, T., 2001a, “Applicability of Direct Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis in the Case of Human Blood Serum Samples”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 56, n. 11, pp. 2219–2228.

ZARKADAS, Ch., KARYDAS, A.G., PARADELLIS, T., 2001b, “Determination of Uranium in Human Urine by Total Reflection X-Ray Fluorescence”, **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 56, n. 12, pp. 2505–2511.

APÊNDICE A

As figuras A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5 mostram, respectivamente, os espectros de XRF de amostras monoelementares de S, Fe, Cu, Ga, e Rb, (todas da grade *ICP Standard* com $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ MERCK), medidas pelo sistema de TXRF do LIN, em condição de reflexão total e fora da condição de reflexão total. Pode-se observar nestas figuras a contribuição, bastante evidente, das linhas L do ânodo do tubo de raios X (Au) e do espectro contínuo, principalmente, nos espectros de XRF fora da condição de TXRF. Por outro lado, nos espectros na condição de reflexão total as contribuições das linhas L do Au são bem reduzidas e pode-se observar uma linha de base com pouca influência do espectro contínuo.

A Figura A-6 mostra os espectros de XRF da amostra certificada de fígado bovino obtida com os sistemas de TXRF do LNLS e do LIN.

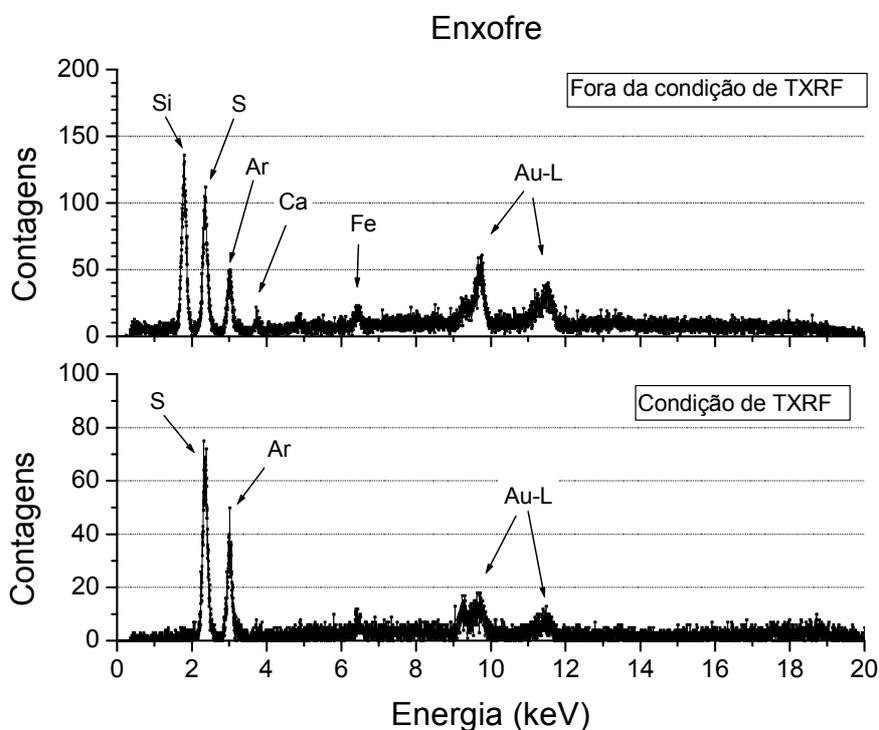


Figura A-1 – Espectros de XRF de S obtidos fora da condição de TXRF e na condição TXRF.

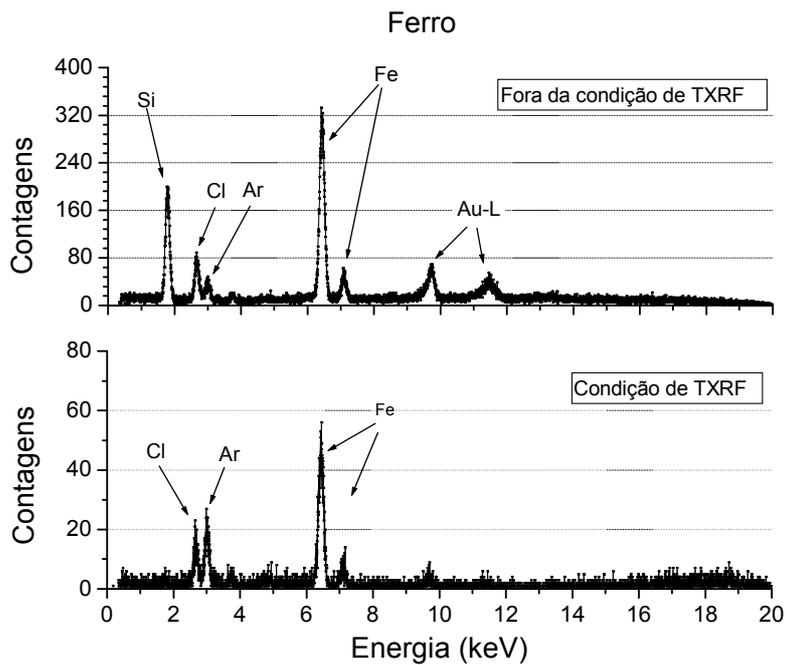


Figura A-2 - Espectros de XRF de Fe obtidos fora da condição de TXRF e na condição TXRF.

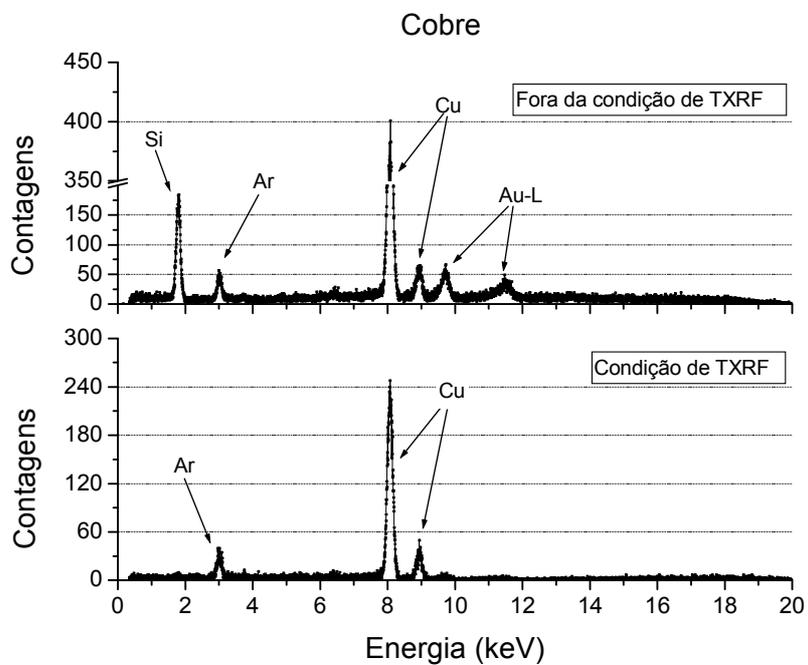


Figura A-3 - Espectros de XRF de Cu obtidos fora da condição de TXRF e na condição TXRF.

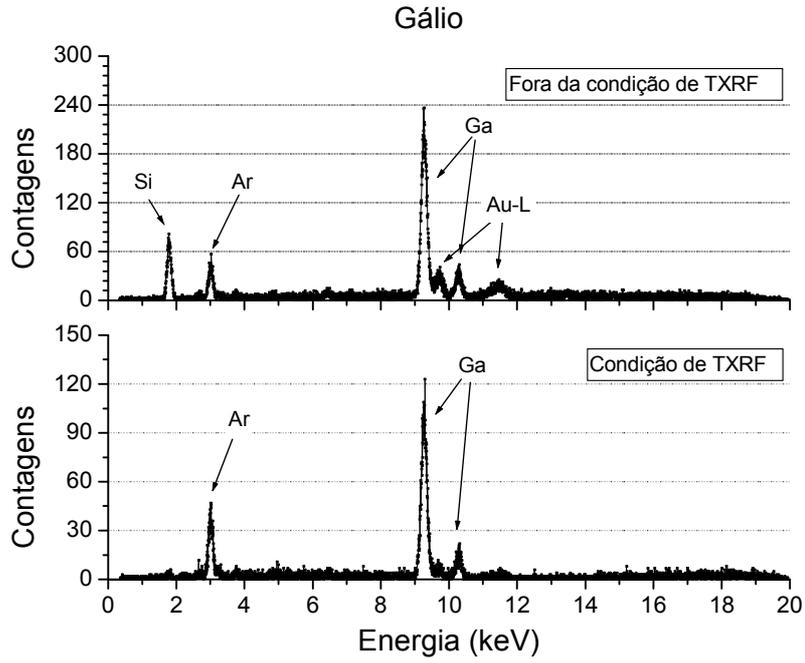


Figura A-4 - Espectros de XRF de Ga obtidos fora da condição de TXRF e na condição TXRF.

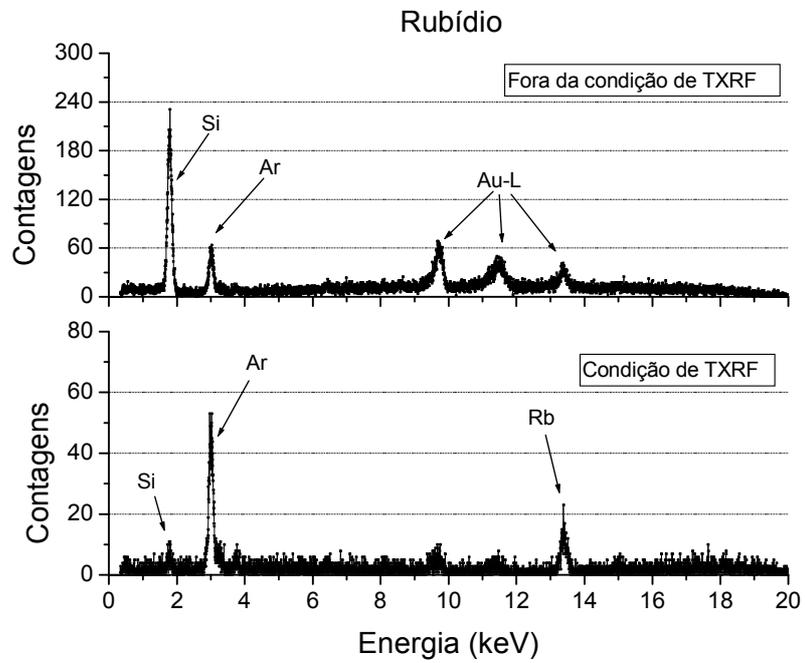


Figura A-5 - Espectros de XRF de Rb obtidos fora da condição de TXRF e na condição TXRF.

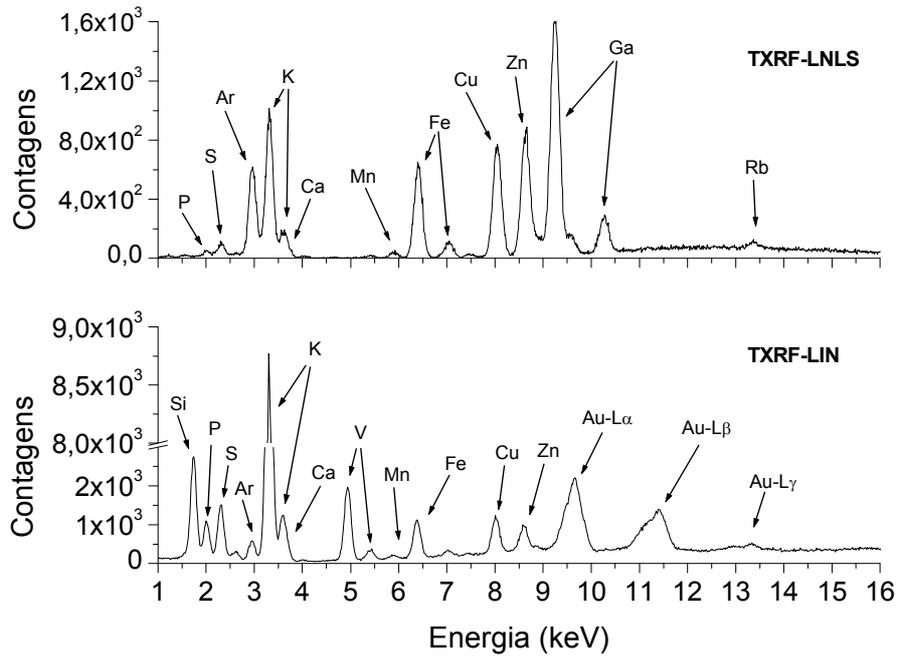


Figura A-6 - Espectros de XRF da amostra certificada de fígado bovino obtidos usando o sistema de TXRF do LNLS e do LIN.

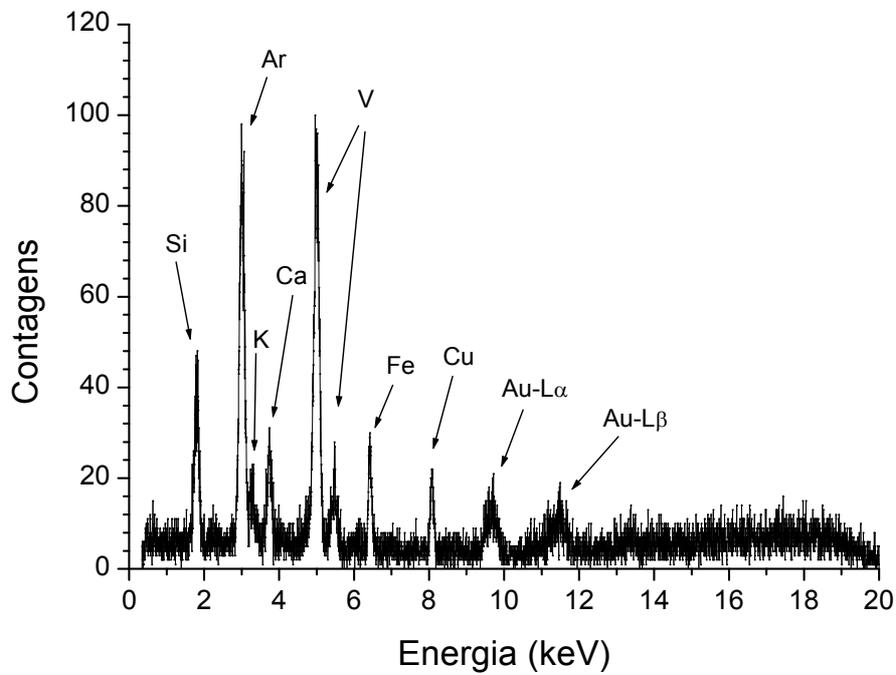


Figura A-7 - Espectros de XRF de uma amostra de água de rio obtidos usando o sistema de TXRF do LIN.

APÊNDICE B

Tabela B.1 – Sensibilidades relativas obtidas por interpolação dos resultados experimentais para as linhas K das amostras medidas no LNLS e no sistema de TXRF do LIN.

Elementos	Z	Sensibilidade relativa	
		LNLS	LIN
S	16	2,14E-02	3,90E-02
Cl	17	2,80E-02	9,85E-02
K	19	5,10E-02	3,39E-01
Ca	20	7,01E-02	5,03E-01
Sc	21	9,69E-02	6,74E-01
Ti	22	1,34E-01	8,40E-01
V	23	1,84E-01	1,00
Cr	24	2,50E-01	1,16
Mn	25	3,35E-01	1,33
Fe	26	4,38E-01	1,54
Co	27	5,58E-01	1,78
Ni	28	6,88E-01	2,09
Cu	29	8,15E-01	2,47
Zn	30	9,25E-01	2,93
Ga	31	1,00E+00	3,42
Ge	32	1,02E+00	-
As	33	9,86E-01	-
Se	34	8,89E-01	-
Br	35	7,47E-01	-
Rb	37	4,17E-01	-
Sr	38	2,74E-01	-