

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Daniele Soares Gomes

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE
AMOSTRAS LÍQUIDAS PROVENIENTES DO PROCESSO DE
HIDROMETALURGIA DO ZINCO, VIA ESPECTROSCOPIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1.585

D. 860

DANIELE SOARES GOMES

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE
AMOSTRAS LÍQUIDAS PROVENIENTES DO PROCESSO DE
HIDROMETALURGIA DO ZINCO, VIA ESPECTROSCOPIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Orientadora: Prof^ª Dr. Renata Diniz

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

G633d
2023
D
Gomes, Daniele Soares.
Desenvolvimento de metodologia para a análise de amostras líquidas provenientes do processo de hidrometalurgia do zinco, via espectroscopia de fluorescência de raios-x [manuscrito] / Daniele Soares Gomes. 2023.
100 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Renata Diniz.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 98-100.

1. Química analítica – Teses. 2. Hidrometalurgia – Teses. 3. Zinco – Teses. 4. Lantânio – Teses. 5. Controle de qualidade – Teses. 6. Fluorescência de raio X – Teses. 7. Espectroscopia de fluorescência – Teses. 8. Adubos e fertilizantes – Teses. 9. Preparação de amostra (Química) – Teses. I. Diniz, Renata, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

The logo for the Chemistry Postgraduate Program at UFMG features a stylized green 'Q' with a molecular structure of red and white spheres. Below it, the text "química" is written in a lowercase, sans-serif font, with "pós-graduação-ufmg" in a smaller font underneath.

química
pós-graduação-ufmg

"Desenvolvimento de Metodologia para a Análise de Amostras Líquidas Provenientes do Processo de Hidrometalurgia do Zinco, via Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X"

Daniele Soares Gomes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Renata Diniz -
Orientadora UFMG

Profa. Adriana Nori de
Macedo UFMG

Profa. Mariana Ramos
de Almeida UFMG

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz, Professora do Magistério Superior**, em 20/12/2023, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adriana Nori de Macedo, Professora do Magistério Superior**, em 20/12/2023, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 20/12/2023, às 23:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A todas as mulheres que se dedicam à ciência e
à tecnologia no Brasil.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades concedidas ao longo de minha vida, por cada obstáculo superado, e pelos tantos desafios que ainda estão por vir, e constituem, todos, oportunidade de crescimento moral e intelectual.

À minha mãe, Erilda, pelas lições de vida que me marcaram desde a infância, e que ainda hoje são meu referencial perante as questões que a vida não dá respostas.

Ao meu irmão Jackson, pelo incentivo aos estudos, e pelos investimentos em minha educação.

À minha irmã, Jaqueline, pelo companheirismo, pelo exemplo de inteligência dedicação e garra, e pelas tantas portas pelas quais passou, e deixou abertas para mim.

Ao meu companheiro de vida Marcelo, que me fortalece, me compreende e me apoia em todas as minhas empreitadas.

Agradecimentos especiais à minha orientadora professora Dr. Renata, pela paciência e pela humanidade com que se doa ao trabalho, que guia seus alunos e orientandos, ajudando-os a superarem suas próprias limitações.

Agradecimentos especiais também à Multitécnica Industria, que proporciona um amplo campo para crescimento pessoal e coletivo, desenvolvimento e desafios.

“Sou daqueles que pensam que a Ciência tem uma grande beleza. Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico; ele também é uma criança colocada frente a frente com fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas.”

Marie Curie

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e a validação de um método para determinação de diversos elementos em amostras líquidas por Espectroscopia de Florescência de Raios X para controle de um processo industrial. O método foi otimizado de forma a eliminar as principais interferências previstas, e utiliza uma diluição de 10 vezes aliada à adição de lantânio como absorvedor pesado, para corrigir efeitos de absorção e ganho interelementares, viabilizando a construção de curvas de calibração independentes de matriz. Os padrões foram preparados diretamente a partir de sais e compostos puros dos analitos, e não foi necessário realizar correções matemáticas. A técnica se mostrou muito eficiente para os materiais estudados, e de muito fácil execução, fornecendo resultados para sete elementos com um tempo de leitura de cerca de três minutos. O processo monitorado é um circuito hidrometalúrgico de recuperação e purificação de zinco a partir de um subproduto da produção de zinco metálico, que contribui para a economia circular, e aumenta a disponibilidade de zinco no mercado interno, fortalecendo assim a cadeia de produção de fertilizantes no Brasil.

Palavras chave: fluorescência de raios x, zinco, interferência de matriz, amostras líquidas, lantânio.

ABSTRACT

This work describes the development and validation of an analytical method for determining various elements in liquid samples by X ray Fluorescence Spectroscopy to control an industrial process. The method was optimized in order to eliminate the main expected interferences, and uses a 10-fold dilution combined with the addition of lanthanum as a heavy absorber, to correct inter-element absorption and enhancement effects, enabling the construction of matrix-independent calibration curves. The standards were prepared directly from pure salts and compounds of the analytes, and it was not necessary to do mathematical corrections. The technique proved to be very efficient for the materials studied, and very easy to execute, providing results for seven elements with a measuring time of around three minutes. The monitored process is a hydrometallurgical circuit for the recovery and purification of zinc from a by-product of the production of metallic zinc, which contributes to the circular economy, and increases the availability of zinc in the domestic market, thus strengthening the fertilizer production chain in Brazil.

Keywords: x ray fluorescence, zinc, matrix interference, liquid samples, lanthanum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Deficiência de zinco nas culturas mundiais – Principais áreas com problemas relatados. Adaptado da referência [01].....	18
Figura 2: Distribuição do consumo final de zinco em 2022. Adaptado de [11].....	21
Figura 3: Calibração para determinação quantitativa de magnésio.....	25
Figura 4: Espectro da radiação eletromagnética [31].....	28
Figura 5: Esquema de um espectrômetro de Florescência de Raios-X dispersivo em comprimento de onda. Adaptado de [30].....	29
Figura 6: Condição para difração de raios X, exemplo de aplicação da lei de Bragg. Fonte [25].	30
Figura 7: Separação dos componentes da luz branca por difração em um prisma. Adaptado de [Y2].	31
Figura 8: Espectro de XRF obtido para análise qualitativa.....	32
Figura 9: Tubo de raios-x. A) Desenho esquemático da estrutura interna de um tubo. Adaptado de [25] B) Fotografia de um tubo de Raios X. Adaptado de [3Y].....	33
Figura 10: Espectro de raios X típico de um elemento pesado, mostrando o espectro contínuo e os espectros de linhas características K, L e M. Adaptado de [23].....	34
Figura 11: Efeito da A) corrente do tubo de raios X (mA), B) potencial (kV), C) número atômico alvo (Z) no espectro contínuo de raios X. Adaptado de [23].	35
Figura 12: 1) Espectro sem filtro, de uma amostra contendo Ag e Cd, utilizando um tubo de ródio. 2) Remoção das linhas do tubo por meio do uso de um filtro de latão de 0,30mm. Adaptado de [30].	36
Figura 13: Comparação da resolução das linhas $K\alpha$ dos elementos lantanídeos em uma matriz de óxido de alumínio por cristais analisadores LiF(200) (2d 4,028 Å) (A) e LiF(220) (2d 2,848 Å) (B). [23]...	38
Figura 14: Curvas de coeficiente de expansão térmica linear para alguns cristais de analisadores comuns. [23].....	39
Figura 15: Comparação das taxas de contagem obtidas individualmente do contador proporcional de fluxo e do contador de cintilação, comparadas com as taxas de contagem obtidas dos mesmos contadores em série. Adaptado de [25].	41
Figura 16: A) Representa a saída do amplificador em uma grade de altura de pulso versus tempo e mostra três grupos de pulsos: ruído de alta intensidade e baixa amplitude; Si $K\alpha$ de intensidade intermediária e amplitude intermediária; e Fe $K\beta$ de baixa intensidade e alta amplitude. B) Mostra a curva de distribuição diferencial da altura do pulso, que utiliza sinais selecionados a partir da janela. Adaptado de [23].	42
Figura 17: Três principais interações dos raios X com a matéria. Adaptado de [30].....	43
Figura 18: Representação esquemática do mecanismo de fluorescência de raios X de um átomo de ferro levando à emissão de um raio X Fe $K\alpha$. A) Fóton incidente chega ao átomo e elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, B) Elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo raios X característicos. Adaptado de [32].	44
Figura 19: Linhas analíticas utilizadas na WD-XRF [25].....	46
Figura 20: Espalhamento modificado (Compton) de um fóton de raio X por um átomo de magnésio. Adaptado de [23].	48
Figura 21: Varredura de comprimento de onda de parte do espectro espalhado, excitado com um tubo de raios X com ânodo de molibdênio. As linhas $K\alpha$ e $K\beta$ do molibdênio são causadas pelo espalhamento Rayleigh das linhas do tubo, já os picos Compton são causados pelo espalhamento inelástico [32].	49
Figura 22: Curva de absorção de raios X para urânio. Adaptado de [23]	50
Figura 23: Percurso da radiação em uma amostra. Adaptado de [30].....	52

Figura 24: Geometria de excitação na análise de fluorescência de raios X, mostrando a relação entre o cone de raios X primários (DEF) do tubo que excita a amostra e um cone de radiação secundária (fluorescente) (BGH) que entra no espectrômetro.	53
Figura 25: Exemplo do efeito de fluorescência secundária. Adaptado de [30]	53
Figura 26: A) Efeito da rugosidade de marcas de moagem paralelas na intensidade de linhas de analito de vários comprimentos de onda medidas a partir de superfícies sólidas planas. B) Efeito da rugosidade e direção das marcas de moagem paralelas na intensidade das linhas de analito de comprimentos de onda longos (Si Ka) e curtos (Sn Ka) medidas a partir de superfícies sólidas planas. As marcas de moagem para as curvas A eram paralelas, para as curvas B perpendiculares ao plano definido pelos raios centrais dos feixes de raios X primário e secundário.....	56
Figura 27: Correção da interferência de sobreposição das linhas de Ródio sobre Cd K α em uma amostra isenta de cádmio, cristal LIF200, detecor SC e colimador de 150 μ m. A) Resultado de uma leitura sem filtro, mostrando as linhas proeminentes do tubo de Ródio, e com realce da posição esperada para a linha analítica Cd K α na linha tracejada; B) Resultado de uma leitura com uso do filtro Brass, .	61
Figura 28: Comparação entre as intensidades medidas em diversos elementos para uma mesma amostra após sucessivas leituras: em laranja leitura inicial, em azul após sucessivas leituras e filtração.	63
Figura 29: Testes para correção do efeito de matriz	64
Figura 30: Componentes da montagem de uma cubeta para a leitura de amostras líquidas	67
Figura 31: Etapas para montagem de uma cubeta para análise de soluções. 1) colocação do filme plástico; 2) Posicionamento da peça externa; 3) encaixe das peças; 4) Cubeta montada.....	68
Figura 32: Curva de calibração para Zinco.	72
Figura 33: Curva de calibração para Cádmio.....	73
Figura 34: Curva de calibração para Cobre.....	73
Figura 35: Curva de calibração para Ferro.....	74
Figura 36: Curva de calibração para Níquel.....	74
Figura 37: Curva de calibração para Cobalto.....	75
Figura 38: Curva de calibração para Manganês	75
Figura 39: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Zinco	76
Figura 40: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cádmio	76
Figura 41: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cobre.....	77
Figura 42: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Ferro.....	77
Figura 43: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Níquel.....	78
Figura 44: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cobalto.....	78
Figura 45: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Manganês	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Avaliação do histórico de resultados para conhecimento da matriz	59
Tabela 2 - Condições instrumentais	65
Tabela 3 - Tempos de leitura e correção de drift.....	65
Tabela 4 - Condições de preparo das soluções aquosas intermediárias, provenientes de sais e metais puros.....	69
Tabela 5 - Concentração das soluções intermediárias.....	69
Tabela 6 - Condições de preparo dos padrões de calibração.....	70
Tabela 7 - Concentrações das soluções de calibração	71
Tabela 8 - Resultados de comparação interlaboratorial para Zn em amostra 017224.....	80
Tabela 9 - Resultados de comparação interlaboratorial para Cd em amostra 017224.	80
Tabela 10 - Resultados de comparação interlaboratorial para Cu em amostra 017224.	80
Tabela 11 - Resultados de comparação interlaboratorial para Fe em amostra 017224.	81
Tabela 12 - Resultados de comparação interlaboratorial para Ni em amostra 017224.	81
Tabela 13 - Resultados de comparação interlaboratorial para Co em amostra 017224.	81
Tabela 14 - Resultados de comparação interlaboratorial para Mn em amostra 017224.....	81
Tabela 15 - Resultados do teste de recuperação.....	83
Tabela 16 - Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta	84
Tabela 17 - Zinco: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração baixa.....	85
Tabela 18 - Cobre: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração baixa.....	86
Tabela 19 - Cobre: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta	87
Tabela 20 - Cádmio: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta.....	87
Tabela 21 - Cádmio: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração intermediária.....	88
Tabela 22 - Cádmio: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração baixa	89
Tabela 23 - Ferro: Estimativa de exatidão.....	90
Tabela 24 - Níquel: Estimativa de exatidão.....	90
Tabela 25 - Cobalto: Estimativa de exatidão.....	91
Tabela 26 - Manganês: Estimativa de exatidão.....	91
Tabela 27 - Estimativa da precisão.....	92
Tabela 28 - Teste de robustez - Balão de 25 mL e micropipeta de 2,5 mL	93
Tabela 29 - Teste de robustez - Balão de 50 mL e micropipeta de 5 mL	93
Tabela 30 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e micropipeta de 10 mL	93
Tabela 31 - Teste de robustez - Balão de 200 mL e micropipeta de 10mL - pipetada 2 vezes	94
Tabela 32 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL	94
Tabela 33 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL com exclusão de valor anômalo	95
Tabela 34 - Resultados do teste dos limites de detecção e quantificação.	96

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
1.1. Importância nutricional do Zinco para plantas, animais e saúde humana.....	14
1.2. Distribuição do zinco na natureza e os impactos na agricultura e na saúde das plantas.....	16
1.3. Estratégias para superar a deficiência de zinco: Da biofortificação genética à utilização sustentável de fertilizantes.....	19
1.4. Zinco: Da indústria, à inovação sustentável	20
1.5. Avanços na análise instrumental: Fluorescência de raios x para controle de qualidade em processos industriais	23
2. Objetivos	27
3. Revisão bibliográfica - Fluorescência de raios X dispersiva em comprimento de onda.....	28
3.1. Instrumentação.....	29
3.1.1. Tubo de Raios X	33
3.1.2. Filtros	35
3.1.3. Cristais monocromadores.....	36
3.1.4. Detectores.....	39
3.1.5. Seletor de altura de pulso	42
3.2. Interações dos Raios X com a amostra.....	43
3.3. Fluorescência	44
3.4. Espalhamento	47
3.4.1. Espalhamento Rayleigh	47
3.4.2. Espalhamento Compton	47
3.5. Bordas de Absorção	49
3.6. Interferências.....	51
3.6.1. Interferência de matriz	51
3.6.2. Efeitos de atenuação e aumento de absorção.....	52
3.6.3. Interferência mineralógica	55
3.6.4. Interferência espectral	57
4. Metodologia	59
4.1. Levantamento das características das amostras e das condições instrumentais requeridas	59
4.2. Correção da interferência de matriz	63
4.3. Configuração do instrumento	65
4.4. Preparo da amostra.....	66
4.5. Construção da curva de calibração	68
5. Resultados e Discussão.....	72

5.1. Curvas de calibração.....	72
5.2. Identidade, seletividade e especificidade.....	79
5.3. Acurácia	82
5.3.1. Exatidão (trueness).....	82
5.3.2. Precisão	92
5.3.2.1. Precisão – Repetibilidade.....	92
5.4. Robustez.....	93
5.5. Limite de detecção e limite de quantificação	95
6. Conclusões.....	97
REFERÊNCIAS	98

1. Introdução

1.1. Importância nutricional do Zinco para plantas, animais e saúde humana

O zinco é um oligoelemento, necessário em concentrações pequenas mas críticas para o crescimento normal e saudável de plantas, animais e humanos. Nos humanos o zinco se liga a mais de 900 proteínas, além de estar presente em mais de 300 enzimas envolvidas em processos metabólicos chave. Como resultado deste amplo envolvimento do zinco no metabolismo, sua deficiência pode ter muitos efeitos diferentes na saúde e no desenvolvimento humano inclusive no desenvolvimento neurocomportamental [01].

A deficiência grave de zinco foi definida no início do século XX como uma condição caracterizada por baixa estatura, hipogonadismo (que pode levar a problemas de fertilidade), função imunológica prejudicada, doenças de pele, disfunção cognitiva e anorexia. Embora a deficiência grave de zinco seja rara, sua deficiência leve a moderada é muito comum em todo o mundo [02]. Cerca de um terço da população mundial é afetada pela deficiência de zinco, e em países subdesenvolvidos a deficiência desse micronutriente é citada como o quinto maior fator de risco para a saúde humana [03].

O corpo adulto contém cerca de 2 a 3 g de zinco [04]. Com base nas diretrizes dos Estados Unidos da América de 1989, as doses diárias de zinco recomendadas são de 5 mg/dia para bebês, 10 mg/dia para crianças, 15 mg/dia para adolescentes, adultos e mulheres grávidas e 16-19 mg/dia para mulheres lactantes [05]. O zinco é normalmente obtido a partir de carne vermelha e outras proteínas animais, que possuem alto teor de zinco, presente sob formas que facilitam sua absorção. Outras fontes de zinco são os frutos do mar, laticínios, cereais e nozes. A maioria dos vegetais (incluindo milho e arroz) não são fontes com alto valor nutricional de zinco devido à presença de fitato, um componente das plantas que se coordena ao zinco e inibe sua absorção. Dietas pobres em proteína animal e ricas em fitato contribuem para a alta incidência de deficiência de zinco em muitos países em desenvolvimento. Outra causa da deficiência primária humana de zinco está associada ao baixo teor deste mineral nos solos das regiões de pasto, onde os animais alimentam-se com vegetais deficientes do nutriente [05].

A deficiência de zinco também afeta os animais, prejudicando o seu crescimento, a absorção de nutrientes e seu bem-estar geral. Alguns sintomas característicos da deficiência de zinco incluem desordens nos ossos, articulações, pele, esterilidade e cicatrização lenta. Em forma

severa tem sido reconhecida como causa de morte de animais em vários países, com reflexos importantes na economia [06].

As primeiras evidências de que a deficiência de zinco pode ocorrer naturalmente nos animais domésticos foram obtidas na criação de porcos, para os quais o fornecimento de ração com teor adequado do nutriente promoveu a cicatrização de feridas da pele e significativo ganho de peso. A adição de zinco na dieta das aves aumenta a eficiência da alimentação e previne o desenvolvimento de defeitos ósseos, dermatoses e penas encrespadas. Também no gado leiteiro diferentes distúrbios, como pruridos, pelo engordurado, pele rugosa, redução na produtividade de leite e diminuição na fertilidade, têm sido atribuídos à deficiência de zinco [06].

Nas plantas o zinco atua como constituinte estrutural ou cofator regulador de uma ampla gama de enzimas e proteínas, em muitas vias bioquímicas importantes. Algumas destas vias estão relacionadas, por exemplo, com o metabolismo dos hidratos de carbono, tanto na fotossíntese como na conversão de açúcares em amido, no metabolismo das proteínas, metabolismo das auxinas (regulador de crescimento), formação de pólen, manutenção da integridade das membranas biológicas e resistência à infecção por certos agentes patogênicos [07].

Plantas que se desenvolvem em solos sem adequado teor de zinco disponível são sujeitas a diversas doenças [06]. A deficiência de zinco nas plantas retarda a fotossíntese e o metabolismo do nitrogênio; reduz a floração e o desenvolvimento dos frutos; prolonga os períodos de crescimento, resultando em atraso na maturidade; reduzindo assim o rendimento e a qualidade dos produtos. Esse problema é comum em solos e culturas ao redor do mundo, causando perdas significativas na produtividade e na qualidade nutricional [07].

Os níveis naturais de zinco nas plantas, animais e seres humanos em uma determinada região, estão intimamente ligados à quantidade desse elemento nos solos das áreas de cultivo [03]. Muitos produtos alimentares são derivados diretamente de plantas, incluindo alimentos básicos como arroz, trigo e milho, mas o teor de zinco dos produtos alimentares de origem animal também pode ser afetado pelas relações solo-planta do zinco. As plantas deficientes em zinco geralmente têm baixas concentrações do nutriente nos tecidos e, portanto, além da redução do rendimento das colheitas, estes produtos proporcionam menor contribuição como fonte de zinco para a dieta humana e animal [01].

1.2. Distribuição do zinco na natureza e os impactos na agricultura e na saúde das plantas

O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros). Os principais minerais de zinco são a blenda ou esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita ($ZnCO_3$), calamina ou hemimorfita ($2ZnO.SiO_2.H_2O$), wurtzita (Zn,Fe)S, franklinita (Zn,Mn) Fe_2O_4 , hidrozincita [$2ZnO_3.3Zn(OH)_2$] e zincita (ZnO), com destaque no caso do Brasil para os minérios calamina, willemita e esfalerita [08].

Na litosfera a abundância do zinco é de cerca de 80 mg.Kg^{-1} , sendo seu teor um pouco maior em rochas básicas do que nas intermediárias. A geoquímica do zinco é influenciada principalmente pela similaridade de raio iônico entre o zinco divalente ($0,83 \text{ \AA}$) e outros metais, especialmente o ferro III (raio iônico $0,83 \text{ \AA}$). Nos compostos oxigenados e nos sulfetos, o zinco realiza trocas com o ferro, cobalto e manganês [06].

O zinco é muito móvel durante os processos de intemperismo e seus compostos facilmente solúveis são precipitados pela reação com carbonatos, ou são sorvidos por minerais e compostos orgânicos, especialmente na presença de sulfetos. Alguns dos compostos mais comuns são cloreto de zinco, óxido de zinco, sulfato de zinco e sulfeto de zinco, assim, o zinco tem potencial para formar uma variedade de compostos com grupos orgânicos e inorgânicos [09].

Os níveis de zinco do solo natural dependem da natureza da rocha original, do conteúdo de matéria orgânica, da textura e composição do solo e do pH. Embora o caráter da rocha matriz não seja o fator determinante do teor de zinco, os solos derivados de rochas básicas são sempre mais ricos desse elemento do que os desenvolvidos sobre rochas intermediárias. Os solos arenosos, podzóis permeáveis e lateritas são mais facilmente empobrecidos de zinco do que os argilosos ou os que possuem elevada fração fina [06].

A mobilidade do zinco no solo influencia sua disponibilidade para as plantas e também está relacionada a maior ou menor probabilidade de acumular-se ou dispersar-se em determinada região [06]. Embora o zinco seja muito móvel na maioria dos solos, as frações argilosas e a matéria orgânica são capazes de reter fortemente o zinco, especialmente em regimes de pH neutro e alcalino [09]. O zinco é imóvel em solos de pH elevado e muito móvel em solos ácidos de pH igual ou inferior a 5. No último caso, muito frequentemente, cerca da metade do zinco existente no solo encontra-se na forma trocável [06]. Aparentemente, existem dois mecanismos

diferentes de sorção de zinco: um em meio ácido relacionado a sítios de troca catiônica, e outro em meio alcalino que é considerado quimissorção e é altamente influenciado por ligantes orgânicos. Além disso, os hidróxidos de Al, Fe e Mn exercem influência na ligação do zinco em alguns solos [09].

Uma proporção muito pequena do teor total de zinco de um solo está presente na solução do solo. A concentração de zinco solúvel nos solos varia de 4 a 270 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), o que é muito baixo comparado com concentrações totais médias em torno de 50 a 80 mg kg^{-1} . Porém, em solos muito ácidos, são encontradas concentrações solúveis de 7.137 $\mu\text{g L}^{-1}$, indicando que a solubilidade é fortemente influenciada pelo pH do solo [01].

O pH do solo governa a especiação do zinco em solução. Em valores de pH abaixo de 7,7 predomina o Zn^{2+} , mas acima de pH 7,7 o ZnOH^+ é a espécie principal, e acima de pH 9,11 a espécie neutra $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é dominante. Em pH 5 a atividade do Zn^{2+} é 10^{-4} M (6,5 mg L^{-1}) mas em pH 8 diminui para 10^{-10} M (0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$) [01]. Durante a intemperização das rochas ácidas, como por exemplo do granito, parte do zinco é arrastada. Por outro lado, ele não é facilmente dissolvido do calcário junto com o qual se deposita frequentemente. Solos calcários com pH relativamente alto fixam o zinco por adsorção ou precipitação. Nesse ambiente, o zinco é também fixado pelos fosfatos [06].

A ocorrência natural de solos com excesso de zinco nos níveis de toxidez não é comum. Existem apenas em algumas espécies de solos turfosos, nas vizinhanças de depósitos de minérios de zinco, e contêm 400 mg.Kg^{-1} , ou mais, de zinco trocável [06]. Entretanto devido a ação antropogênica, o destino do zinco gerado por diversas fontes (por exemplo, deposição atmosférica, fertilizantes, pesticidas, lodo de esgoto, lixiviação de materiais galvanizados, estrume, resíduos, escórias e cinzas) tem levado a ocorrência de elevados níveis de zinco no solo [09].

Toda esta dinâmica leva a uma distribuição heterogênea de zinco no solo, resultando na distinção dos solos em três grupos, de acordo com o teor de zinco. O primeiro grupo consiste nos solos com teor extremamente elevado de zinco, atingindo até 10.000 mg.Kg^{-1} . Esses solos ocorrem na vizinhança de depósitos de zinco, que podem assim ser facilmente detectados pelo conteúdo excepcionalmente alto de zinco nos solos e nas plantas; conectando os pontos com igual conteúdo de zinco, os depósitos podem ser delimitados e mapeados. O segundo grupo corresponde aos solos que contêm cerca de 20 a 120 mg.Kg^{-1} de zinco (conteúdo normal de

zinco). O terceiro grupo engloba os solos com teor muito baixo de zinco. Observou-se a existência de solos com conteúdo extremamente baixo, em torno de 1 mg.Kg^{-1} [06].

Assim, ao longo da litosfera terrestre há regiões com maior ou menor disponibilidade deste nutriente para as plantas. A deficiência de zinco tem sido observada em várias partes do mundo para um grande número de culturas anuais, como representa a Figura 1. Essa deficiência pode resultar, tanto em menor produtividade nas lavouras, quanto na produção de alimentos menos saudáveis e nutritivos [01].

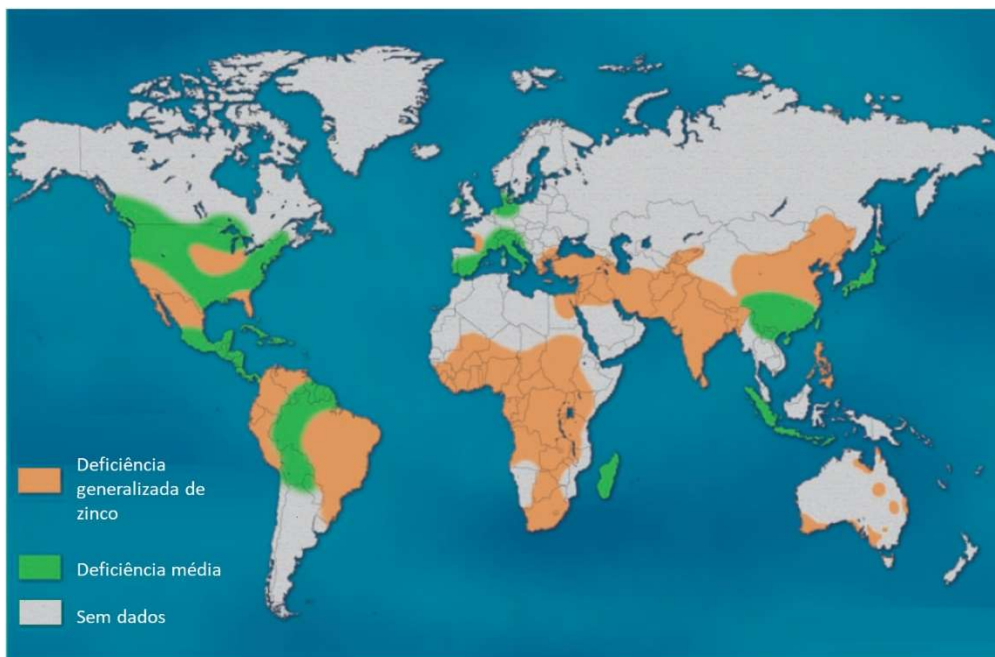


Figura 1: Deficiência de zinco nas culturas mundiais – Principais áreas com problemas relatados. Adaptado da referência [01]

A deficiência de zinco é amplamente observada em solos sul-americanos, especialmente nos Latossolos e Argissolos altamente intemperizados, que possuem baixos teores totais deste elemento. A deficiência é agravada pelo alto pH do solo causado pela aplicação excessiva de calcário: conforme o pH do solo aumenta acima de 5,5, o zinco é adsorvido em óxidos hidratados de Al, Fe e Mn. A deficiência de fósforo também é muito comum nos Latossolos e Argissolos da América do Sul e é comum a fertilização para aplicação do fósforo visando alcançar bons rendimentos nas culturas, porém elevados níveis de fósforo resultaram no

aumento da absorção e retenção de zinco nas raízes, diminuindo sua translocação para as folhas, o que também pode levar à deficiência de zinco nas culturas desenvolvidas nestes solos [10].

Solos deficientes em zinco podem ser identificados por testes de solo ou pela análise das plantas cultivadas neles (geralmente folhas). Os resultados obtidos a partir da análise do solo e/ou das plantas podem ser comparados com os valores críticos mais baixos para o zinco em tipos de solo locais para culturas específicas, e pode ser tomada uma decisão sobre se são ou não necessárias aplicações de fertilizantes de zinco no solo ou nas culturas [01].

1.3. Estratégias para superar a deficiência de zinco: Da biofortificação genética à utilização sustentável de fertilizantes

Uma abordagem alternativa para o problema do tratamento da deficiência de zinco é selecionar e/ou criar culturas que sejam “eficientes em zinco” e capazes de tolerar baixas concentrações disponíveis deste nutriente no solo. Esta abordagem consiste em combinar a planta com o solo, em vez de modificar o solo para se adequar à planta. Existem cultivares de arroz e trigo eficientes em zinco que são amplamente cultivadas em áreas de solos com baixo teor de zinco. No entanto, o cultivo contínuo de solos com níveis marginais de zinco disponível com culturas eficientes em zinco, irá esgotar o fornecimento de zinco para níveis abaixo dos quais, mesmo estas variedades tolerantes podem suportar, assim a fertilização acaba sendo eventualmente necessária para repor o zinco retirado pelas culturas [01].

Vários compostos diferentes de zinco são utilizados como fertilizantes, mas o sulfato de zinco é de longe o mais utilizado. O sulfato de zinco é mais frequentemente espalhado (ou pulverizado como uma solução) uniformemente sobre o canteiro e incorporado na camada superficial do solo pelo cultivo antes da sementeira. Uma aplicação entre 20-30 kg ha⁻¹ de sulfato de zinco terá frequentemente um efeito de melhoria no estado de zinco do solo, que durará cerca de cinco anos antes de ser necessária outra aplicação. No entanto, isto irá variar em diferentes áreas. Alguns solos mais deficientes, como aqueles com elevado teor de carbonato de cálcio, podem demandar aplicações maiores e mais frequentes de fertilizantes de zinco [01].

A aplicação do fertilizante de zinco abaixo e ao lado da semente na sementeira também é frequentemente utilizada em sistemas de produção agrícola mais intensivos. Neste caso, são utilizadas taxas de aplicação mais baixas devido à proximidade da faixa de fertilizante com as

raízes em desenvolvimento. Pulverizações foliares de sulfato de zinco, nitrato de zinco ou formas coordenadas de zinco são usadas principalmente em árvores frutíferas e plantações, mas também podem ser usadas para salvar culturas agrícolas anuais e reduzir a perda de rendimento [01].

Em todos os casos de tratamento de solos deficientes em zinco, recomenda-se a realização de testes regulares ao solo ou às plantas para determinar quando são necessárias aplicações adicionais de fertilizantes de zinco e para garantir que o zinco não se acumule no solo em níveis indesejavelmente elevados [01].

Estudos na área de biofortificação se preocupam em minimizar a carência de zinco em regiões mais pobres, onde a suplementação deste elemento na dieta humana é inacessível para grande parte da população, devido ao seu elevado custo. Este campo da ciência já demonstrou por diversos trabalhos que é possível diminuir a carência humana de zinco, por meio da seleção de espécies vegetais, principalmente nos grãos de cereais, com maior capacidade de acumulação de zinco nas partes comestíveis (biofortificação genética). Um campo especial, a biofortificação agrônômica, mostra ainda a obtenção de bons resultados, realizando a aplicação de fertilizantes no solo e por via foliar na produção dos vegetais, comprovando o ciclo do zinco para a alimentação humana estreitamente relacionado com a qualidade dos solos [07].

Embora a via de melhoramento de plantas seja provavelmente a abordagem mais rentável a longo prazo, a utilização de fertilizantes segue necessária para melhorar a densidade de zinco nas dietas enquanto os programas de melhoramento de plantas seguem em desenvolvimento. Assim, além de garantir que os rendimentos das culturas não sejam restringidos pela deficiência, os fertilizantes à base de zinco também são utilizados, quando necessário, para aumentar a densidade de zinco dos alimentos básicos, sendo necessário, entretanto, monitorar as concentrações de zinco nos grãos de cereais e no solo, para garantir que o enriquecimento dos grãos ocorra sem a acumulação de zinco nos solos a níveis possivelmente prejudiciais [01].

1.4. Zinco: Da indústria, à inovação sustentável

O zinco é hoje o quarto metal mais utilizado no mundo, depois do ferro, alumínio e cobre. Como possui fortes propriedades anticorrosivas, a procura por zinco é impulsionada principalmente pela produção de aço galvanizado, que é amplamente utilizado em muitos

setores industriais, assim, metade do zinco produzido atualmente é utilizado na fabricação de revestimentos anticorrosivos pelo método de galvanização por imersão a quente, conforme dados apresentados na Figura 2. Aproximadamente um terço da produção de zinco é utilizada para a produção de ligas, se dividindo entre ligas fundidas de zinco (aproximadamente 17%), bem como utilização de zinco como aditivo de outras ligas, principalmente em latões e bronzes (aproximadamente 17%). A produção de compostos químicos representa apenas cerca de 6% da destinação do zinco, incluindo o mais importante em termos de volume que se trata da produção de óxido de zinco, e em escala menor, a produção de outros compostos como sulfatos de zinco, utilizados na agricultura. Uma parcela semelhante (6%) é empregada na produção de produtos semiacabados de zinco, dos quais os ânodos de zinco utilizados na proteção eletroquímica contra corrosão e as chapas laminadas de zinco com adição de titânio são os mais relevantes [11].

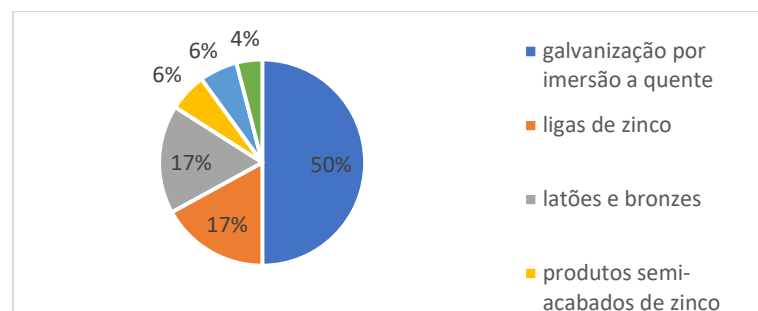


Figura 2: Distribuição do consumo final de zinco em 2022. Adaptado de [11]

No ano de 2019, a produção global de concentrado de zinco atingiu aproximadamente 13,5 milhões de toneladas. É importante ressaltar que a participação do Brasil nesse mercado ainda é consideravelmente reduzida em contraste com as principais nações produtoras, tais como China, Peru, Austrália, Índia e Estados Unidos. Tal grupo de países é responsável, coletivamente, por aproximadamente 65% da produção total mundial, o equivalente a 8,43 milhões de toneladas [12]. Em 2022 a Nexa Resources, maior produtora brasileira de zinco, reportou uma produção correspondente a 4% da produção mundial do metal [13].

Como resultado disso, e em decorrência também do fato de uma pequena parcela do zinco produzido ser destinada para fabricação de compostos químicos, o Brasil ainda é dependente de fontes externas de sulfato de zinco. A importação brasileira de Sulfato de Zinco no primeiro

semestre de 2019 foi de 3,2 mil toneladas, sendo que a China foi o principal exportador, e o único país a exportar o sulfato monohidratado, produto destinado à fabricação de fertilizantes [14]. Assim, o desenvolvimento de novas rotas para fabricação de insumos para produção de sulfato de zinco tem papel importante no aumento de produção nacional desse insumo, essencial para a fabricação de fertilizantes.

A necessidade de adotar práticas sustentáveis de reciclagem surge em resposta à crescente preocupação com a escassez de recursos naturais e a acumulação de resíduos sólidos. Para alcançar um modelo de produção sustentável é preciso priorizar modelos circulares, em que os materiais são continuamente reciclados e reintegrados no ciclo produtivo. Essa abordagem tem sido amplamente adotada na pesquisa e na indústria, devido ao seu potencial para reduzir a dependência de matérias-primas primárias e mitigar os impactos ambientais. A economia circular na reciclagem do zinco promove a conservação de recursos naturais, reduzindo a necessidade de extração de minerais primários. Além disso, o reaproveitamento de zinco permite que esse metal seja reintroduzido em ciclos produtivos, evitando a emissão de poluentes prejudiciais ao meio ambiente [15].

Uma inovação tecnológica desenvolvida pela Nexa Resources transforma o resíduo de cimento, proveniente da metalurgia do zinco, em quatro novos produtos: zinco, cobre, cádmio e chumbo. Essa tecnologia tem como objetivo eliminar um passivo ambiental acumulado ao longo dos anos de operação da unidade de Três Marias. Para viabilizar a produção dos novos materiais pelo processamento do cimento, a Nexa Resources estabeleceu uma parceria com a Multitécnica Industrial, empresa atuante no setor de fertilizantes e nutrição animal, que, em conjunto com a Eletro Mineral Industrial, instalou uma planta industrial em Sete Lagoas (MG) para realizar o beneficiamento do material [16].

A transferência de tecnologia entre as empresas envolvidas foi proporcionada pelos laboratórios internos da Nexa Resources. Desde maio de 2015, a nova fábrica recebe o cimento, que possui um índice de aproveitamento de metais de 95%. Essa iniciativa também permitiu uma economia de R\$ 2.600.000,00 na construção de um novo pátio de depósito para o resíduo, uma vez que este é reaproveitado [16].

Ao longo do percurso industrial é promovida a separação do zinco dos demais elementos, gerando, por um lado, sólidos constituídos de concentrados de metais extraídos, como cobre e chumbo, por outro, soluções de sulfato de zinco cada vez mais purificadas [17]. O controle do processo requer a realização de análises de vários elementos em tempo curto, para ajuste da

alimentação dos reatores e controle das reações realizadas, em matrizes que se modificam muito conforme o ponto de monitoramento.

1.5. Avanços na análise instrumental: Fluorescência de raios x para controle de qualidade em processos industriais

A indústria emprega diversos processos físicos, químicos e biológicos para promover a transformação de materiais, propiciando grande avanço tecnológico e gerando produtos essenciais para a melhoria da qualidade de vida da sociedade moderna [18]. A eficiência de tais processos e a qualidade dos produtos gerados dependem de uma série de parâmetros a serem monitorados e ajustados durante as etapas de fabricação. Este monitoramento geralmente envolve a realização de inspeções em amostras de matéria-prima, produtos intermediários coletados durante o percurso do processo de fabricação e produtos acabados, a fim de prover informações que darão subsídio para a tomada de decisão [19].

Assim, a implementação de laboratórios de controle de qualidade, equipados e preparados para atender às demandas analíticas necessárias para a certificação da conformidade do produto final frente a requisitos técnicos, requisitos legais e requisitos comerciais é uma demanda consolidada há algumas décadas na indústria química [19]. Estes laboratórios devem, portanto, ser capazes de fornecer resultados com precisão e exatidão adequados, e o tempo decorrido desde a coleta da amostra até a obtenção dos resultados deve ser curto o suficiente para permitir o acompanhamento apropriado do processo ao qual o controle está relacionado [20].

Os métodos clássicos de análise, como os gravimétricos e titrimétricos, são amplamente utilizados nos laboratórios químicos, graças à sua implementação de baixo custo. Entretanto, estas técnicas frequentemente têm cedido espaço para métodos instrumentais, que apesar de envolverem elevado custo inicial para a aquisição de equipamentos, destacam-se por permitirem o processamento de um maior volume de amostras em um intervalo de tempo reduzido, além de serem menos afetados por interferência do analista, e requererem equipe reduzida para a execução das análises. Adicionalmente, eles têm proporcionado limites de detecção cada vez mais baixos [20]. Em muitos casos os métodos instrumentais de análise permitem ainda a redução da geração de efluentes laboratoriais e a eliminação do uso de substâncias tóxicas utilizadas em análises clássicas, minimizando os impactos ambientais da atividade [21].

Diversos aspectos técnicos e financeiros devem ser avaliados para nortear a escolha de uma técnica de análise instrumental, dentre os quais destacam-se as características físico-químicas do analito de interesse, a matriz e o estado físico da amostra, o tempo de resposta requerido, o custo de implementação da técnica analítica e o custo por análise [21]. Desta forma, as técnicas de caráter versátil e multielementar apresentam grandes vantagens em comparação às técnicas restritas a um analito ou um tipo de matriz.

Neste sentido, a espectroscopia de fluorescência de raios X destaca-se como uma técnica de grande utilidade para laboratórios de controle de qualidade, pois permite a identificação e quantificação de uma ampla variedade de elementos químicos de forma sequencial ou simultânea. Ela pode ser aplicada a uma variedade de materiais, como ligas metálicas, pigmentos, rochas, cerâmicas, petroquímicos, efluentes industriais, entre outros, e permite a apresentação de amostras para leitura sob diferentes formas, como sólidos, líquidos ou até mesmo gases, sem a necessidade de um tratamento exaustivo para a preparação das amostras, resultando em tempos de análise geralmente curtos. Além disso, as análises por fluorescência de raios X possuem alta reprodutibilidade e robustez [22].

Na fluorescência de raios X dispersiva em comprimento de ondas (WD-XRF), a amostra é irradiada por um feixe de raios X primários, gerados em um tubo de raios X, o que leva à ionização de átomos dos diversos elementos químicos presentes na amostra, por meio da ejeção de elétrons das camadas mais internas. Para recuperar a estabilidade atômica, ocorrem imediatamente transições eletrônicas dos orbitais externos para preencher as lacunas criadas pela ionização. Essas transições são acompanhadas pela emissão simultânea de raios X fluorescentes (ou secundários), com comprimentos de onda característicos desses elementos (base da análise qualitativa) e intensidades relacionadas à sua concentração (base da análise quantitativa). As linhas espectrais são separadas espacialmente por difração de cristal antes da detecção, proporcionando grande seletividade [W, X].

Na análise quantitativa é realizada a leitura da intensidade da linha espectral dos elementos de interesse em diversos padrões de concentração conhecida. Para cada elemento analisado é plotada uma curva do tipo intensidade x concentração, conforme mostrado na Figura 3, sendo realizada em seguida a regressão linear para obter-se a equação da curva. Realiza-se então a leitura da amostra, em condições idênticas àsquelas de leitura dos padrões, onde, utilizando-se a intensidade medida e a equação da curva, obtém-se a concentração do elemento analisado [25].

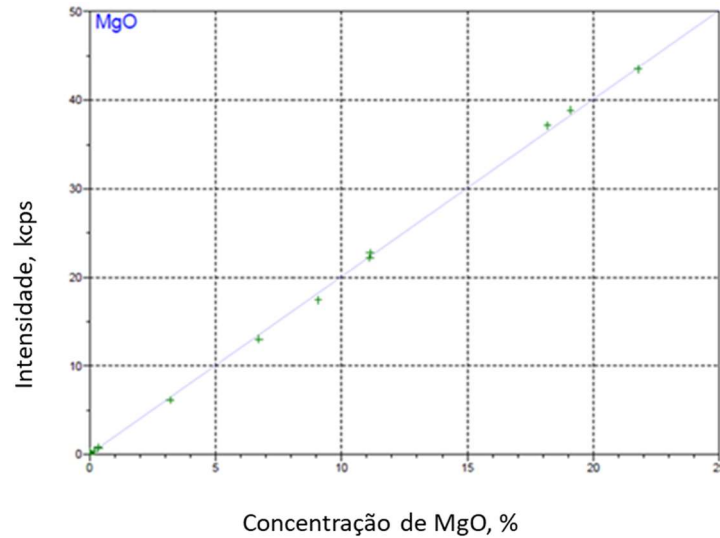


Figura 3: Calibração para determinação quantitativa de magnésio.

Na prática a relação entre intensidade e concentração somente é linear dentro de uma limitada faixa de concentração, e na maioria dos casos, a intensidade da linha emitida é dependente não apenas da concentração do elemento excitado, mas também da influência de outros elementos constituintes da amostra. Estes são os chamados efeitos de matriz, que precisam ser corrigidos para garantir a acurácia dos resultados [25].

Dentre os efeitos de matriz existem aqueles devido a interações inter-elementares (absorção e ganho), e aqueles devido a efeitos físicos (tamanho das partículas, efeitos de superfície e efeitos devidos ao estado químico). Na prática é comum mais de um efeito de matriz ocorrer ao mesmo tempo, e um dos principais desafios para o desenvolvimento de novos métodos é a eliminação de cada uma das interações matriciais ou pelo menos a sua redução a proporções insignificantes [25]. Um dos métodos mais tradicionais para correção de efeitos de matriz consiste na confecção de curvas de calibração específicas por matriz, combinada ou não com o uso de correções matemáticas, abordagem esta que possui limitações quanto à obtenção de padrões de qualidade e que dificulta a exploração do potencial da técnica analítica como método universal [Y, Z].

A determinação e quantificação de elementos em amostras líquidas é um tema de grande interesse em muitos campos. Os procedimentos analíticos mais utilizados para sua determinação são geralmente baseados em voltametria de redissolução anódica (ASV), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica com plasma

indutivamente acoplado (ICP-AES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A maioria das técnicas de fluorescência de raios X (XRF) também atendem ao recurso desejado de capacidade multielementar, mas seu uso tem sido restrito principalmente à análise de amostras sólidas [23].

A análise direta de soluções por XRF é pouco explorada para análise de amostras líquidas, uma vez que neste tipo de sistema o fenômeno de espalhamento dos raios X é elevado, o que causa uma redução na relação entre a intensidade do analito e do *background* e eleva os limites de detecção alcançados, colocando a técnica em desvantagem quando comparada com outras espectroscopias bem consolidadas para análises de sistemas em solução, como ICP e Absorção Atômica. Para contornar este problema, as principais estratégias apontadas pela literatura para análise de sistemas líquidos via XRF envolvem dispendiosas etapas de pré-concentração das amostras [29].

Assim, o desenvolvimento de metodologias para análise de amostras líquidas via XRF sem a realização de pré-concentração do material e com exatidão e precisão satisfatória para diferentes matrizes, representa um desafio de grande potencial para a química analítica instrumental, principalmente no contexto de controle de qualidade de processos industriais.

No presente trabalho, a técnica de fluorescência de raios X foi estudada como uma solução para a realização de análises em amostras líquidas coletadas ao longo do processo de hidrometalurgia do cimento de zinco, sendo desenvolvida uma metodologia capaz de fornecer resposta analítica rápida e confiável, a um custo relativamente baixo.

2. Objetivos

O presente trabalho se propõe ao desenvolvimento de metodologia para realização do controle de qualidade em amostras líquidas provenientes do processo de hidrometalurgia do zinco, utilizando a técnica de Espectroscopia de Florescência de Raios X.

O método precisa eliminar as principais interferências previstas, e ser capaz de abranger amostras de diferentes matrizes. Além disso é essencial que a metodologia seja de fácil execução e baixo tempo de resposta.

3. Revisão bibliográfica - Fluorescência de raios X dispersiva em comprimento de onda

Os raios X são a radiação eletromagnética de comprimento de onda mais curto que o ultravioleta, e mais longo que os raios-gama, conforme pode ser observado na ilustração do espectro eletromagnético, na Figura 4. Da ordem de 0,01 a 10 nm, os raios X possuem energia suficiente para interagir com os elétrons das camadas mais internas dos átomos. Essa radiação é produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou por transições de elétrons nas órbitas internas dos átomos [30].

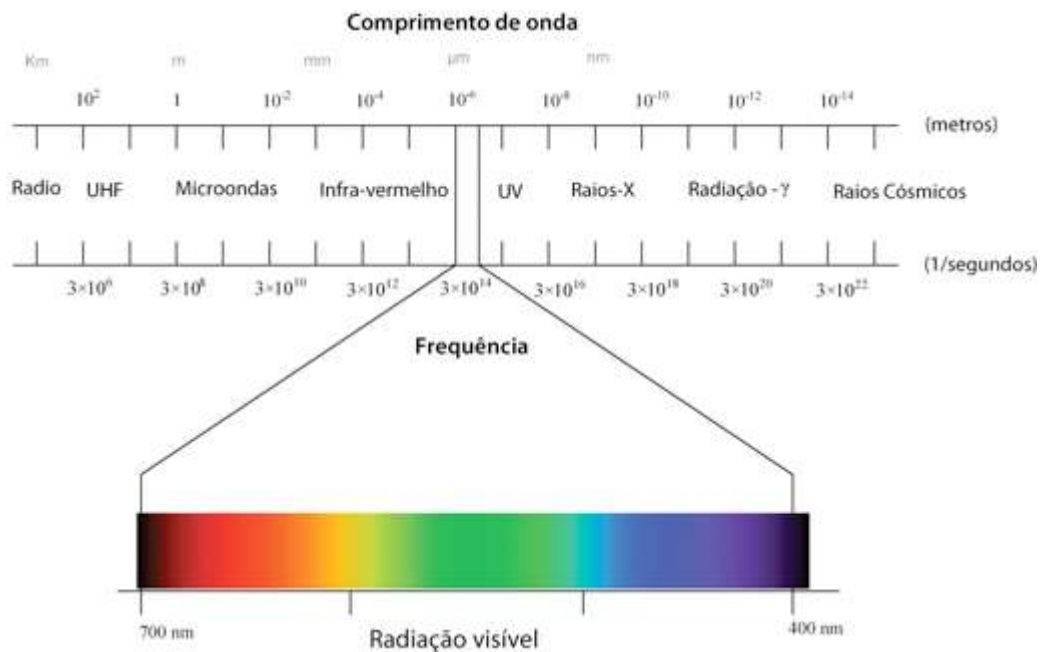


Figura 4: Espectro da radiação eletromagnética [31]

Desde os anos 1960, diversos equipamentos foram desenvolvidos explorando o uso de Raios X na química analítica. Dentre eles temos os difratômetros de Raios X, que fornecem informações estruturais sobre a composição de uma amostra cristalina. Esta metodologia não é o objeto de estudo do presente trabalho. O presente trabalho trata dos espectrômetros de Fluorescência de Raios X, que são capazes de fornecer dados quantitativos e qualitativos a respeito da composição de uma amostra, mas não distinguem a forma mineralógica ou a forma de ligação de cada elemento analisado. Esta distinção se faz importante pois é muito comum as duas técnicas serem confundidas.

Dentro da fluorescência de raios X há os espectrômetros dispersivos em energia (ED-XRF) e os espectrômetros dispersivos em comprimento de onda (WD-XRF). Ambos os equipamentos

compartilham princípios semelhantes, mas se diferem principalmente quanto à forma de separação e detecção do sinal analítico. O presente trabalho refere-se especialmente a determinações realizadas utilizando espectrômetros de Florescência de Raios X dispersivos em comprimento de onda (WD-XRF).

3.1. Instrumentação

Os principais componentes dos espectrômetros WD-XRF são o tubo de raios X, os filtros de radiação primária, os colimadores, os cristais monocromadores e os detectores, representados na Figura 5 [30].



Figura 5: Esquema de um espectrômetro de Florescência de Raios-X dispersivo em comprimento de onda. Adaptado de [30]

A espectroscopia por fluorescência de raios X inicia-se na exposição da amostra a um feixe de raios X primário gerado no tubo de raios X. A partir da irradiação dos raios X sobre a superfície da amostra, os elementos nela presentes são excitados por efeito fotoelétrico, e passam a emitir radiação característica, chamada de radiação secundária.

O feixe secundário policromático (com radiações de diversos comprimentos de onda diferentes) é emitido em todas as direções, então o sistema colimador atua de forma a promover

a incidência de feixes paralelos sobre a superfície do cristal monocromador. O cristal promove a difração do feixe secundário de raios X de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

onde n é a ordem de difração; λ é o comprimento de onda; d é a distância entre os planos do cristal; θ é o ângulo de difração.

Observa-se pela equação da lei de Bragg, ilustrada na Figura 6, que existe para um dado cristal uma relação entre o comprimento de onda da radiação espalhada e o ângulo θ ; em outras palavras, para um determinado cristal, a radiação de um dado comprimento de onda difratará em um ângulo específico [25].

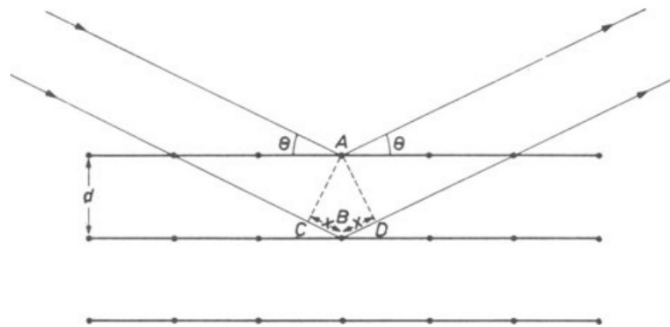


Figura 6: Condição para difração de raios X, exemplo de aplicação da lei de Bragg. Fonte [25].

A finalidade do monocromador é, portanto, separar todos os comprimentos de onda das radiações emergentes da amostra em posições pré-determinadas, de forma semelhante a um prisma, conforme representa a Figura 7 [25].

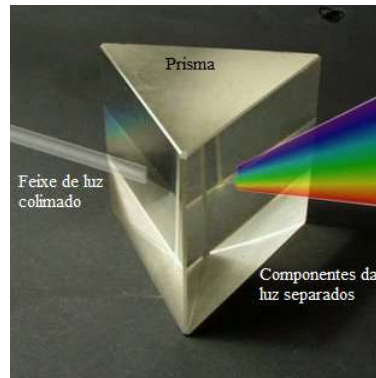


Figura 7: Separação dos componentes da luz branca por difração em um prisma. Adaptado de [Y2].

As raias, assim separadas, são recebidas por um detector, que se posiciona em um ângulo específico para a linha analítica do elemento químico de interesse, captando essa radiação e convertendo-a em sinais elétricos, que são submetidos à elaboração eletrônica, constituída de: ampliação, formação e discriminação. Em seguida os sinais são direcionados para um registrador gráfico onde é obtido o espectro geral da amostra (análise qualitativa), ou a um sistema de contagem de pulsos para ser medida a intensidade de cada raia (análise quantitativa) [25].

Na análise qualitativa é possível identificar os elementos presentes na amostra. Embora não se obtenha uma medida eficiente do teor de cada elemento na amostra, é uma ferramenta muito importante para o planejamento de uma análise quantitativa, principalmente quando se lida com um material desconhecido [25].

Para obter-se o espectro da amostra para identificação elementar, programa-se o instrumento para realizar a varredura de uma faixa do espectro que se deseja investigar. O detector movimenta-se lentamente, a pequenos intervalos de ângulos, captando a cada parada a intensidade da radiação fluorescente, e registrando-a em um sistema gráfico conforme exemplificado na Figura 8 [25].

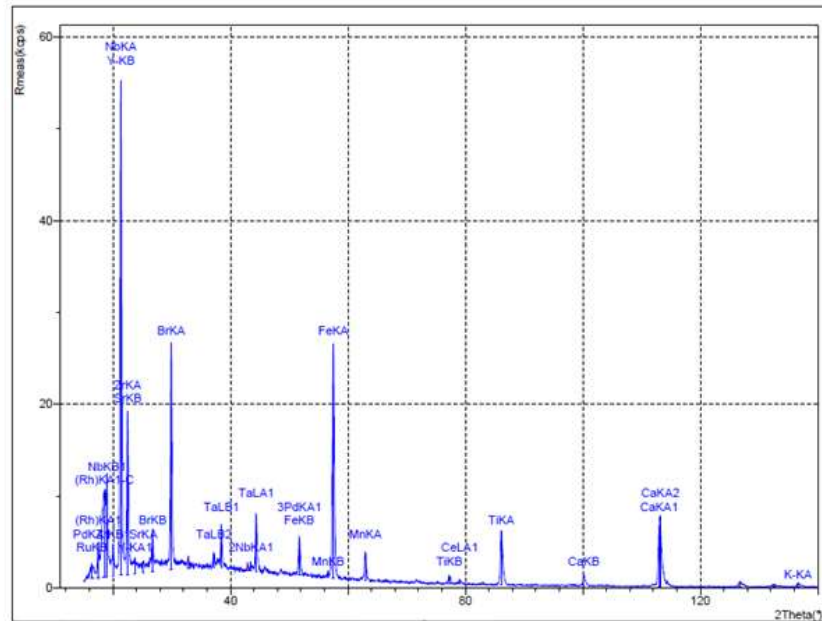


Figura 8: Espectro de XRF obtido para análise qualitativa

Os picos obtidos são atribuídos às linhas analíticas dos diversos elementos químicos presentes, de acordo com a lei de Bragg. A confirmação da presença de um elemento é feita a partir da constatação de suas linhas $K\alpha$, e $K\beta$, ou $L\alpha$ e $L\beta$, sendo que a linha β posiciona-se sempre em ângulos menores que a mesma linha do tipo α para cada elemento [25].

Na análise quantitativa é realizada a leitura da intensidade dos elementos de interesse em diversos padrões de concentração conhecida. Para cada elemento analisado é plotada uma curva do tipo intensidade x concentração, conforme mostrado na Figura 3, sendo realizada em seguida a regressão linear, para obter-se a equação da curva. Realiza-se então a leitura da amostra, em condições idênticas àsquelas de leitura dos padrões. Utilizando-se a intensidade medida, e a equação da curva, obtém-se a concentração do elemento analisado [25].

Na prática a relação entre intensidade e concentração somente é linear dentro de uma limitada faixa de concentração, e na maioria dos casos, a intensidade da linha emitida é dependente não apenas da concentração do elemento excitado, mas também da influência de outros elementos constituintes da amostra. Estes são os chamados efeitos de matriz, que são previsíveis e podem ser corrigidos por uma calibração cuidadosa e por computação [25].

3.1.1. Tubo de Raios X

A radiação é gerada no tubo de raios X, mostrado na Figura 9, que consiste em um recipiente metálico, oco, mantido sob vácuo constante. Internamente o tubo possui um filamento de tungstênio em uma extremidade, e um alvo metálico em outra (ânodo), sendo estabelecida entre eles uma diferença de potencial. Externamente o tubo é mantido sob constante refrigeração [25].

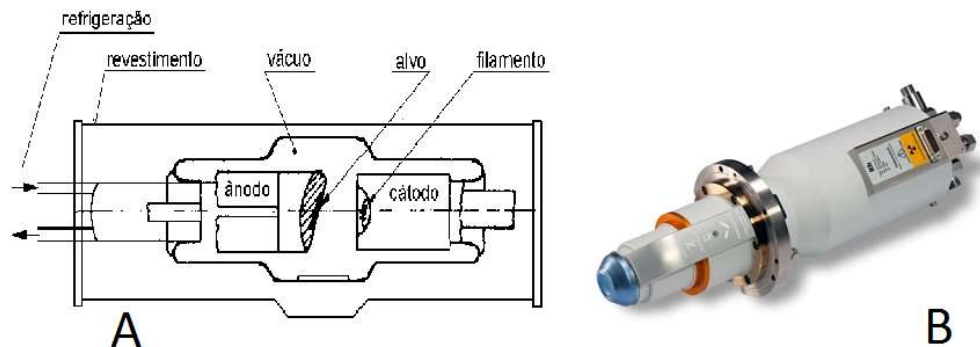


Figura 9: Tubo de raios-x. A) Desenho esquemático da estrutura interna de um tubo. Adaptado de [25] B) Fotografia de um tubo de Raios X. Adaptado de [3Y]

Ao acionar o tubo de raios X, uma corrente elétrica atravessa o filamento de tungstênio, aquecendo-o e promovendo a emissão termoeletrônica, ou seja, a projeção de elétrons. Os elétrons são atraídos pelo alvo metálico, ganhando energia cinética. Ao aproximarem-se do alvo os elétrons sofrem forte repulsão devido às nuvens eletrônicas do metal, sendo desacelerados. Neste processo ocorre a transformação da energia cinética dos elétrons ejetados, em outras formas de energia, entre elas raios X e calor. A obtenção de raios X é um processo de baixo rendimento, sendo que 99% da energia cinética original é transformado em calor, e deste fato decorre a necessidade da constante refrigeração do tubo.

O espectro contínuo gerado pelo tubo de raios X, também conhecido como Brehmsstrahlung, é caracterizado por uma faixa contínua de comprimentos de onda, análoga à luz branca, tendo um limite abrupto de comprimento de onda curto (λ_{\min}), aumentando até

uma intensidade máxima (λ_{max}) e depois diminuindo gradualmente de intensidade em comprimentos de onda mais longos, conforme ilustrado na Figura 10 [23].

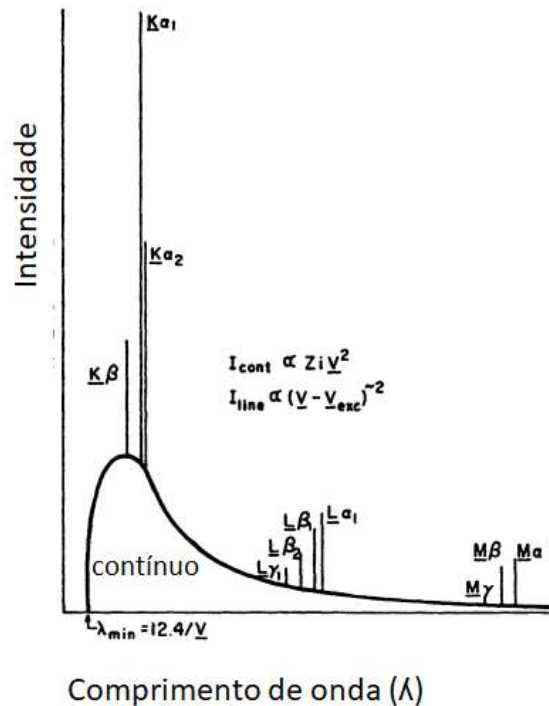


Figura 10: Espectro de raios X típico de um elemento pesado, mostrando o espectro contínuo e os espectros de linhas características K, L e M. Adaptado de [23].

O espectro contínuo depende do potencial aplicado (kV), da corrente aplicada (mA) e do material usado como ânodo, ou alvo (Z), conforme mostrado na Figura 11. Pode-se observar na Figura 11 B, que conforme a voltagem aumenta, tanto o comprimento de onda mínimo, quanto a posição da intensidade máxima, se deslocam para menores comprimentos de onda, já as alterações na corrente ou no material do alvo (Figuras 11 A e 11 C), não deslocam o comprimento de onda de maior intensidade [23].

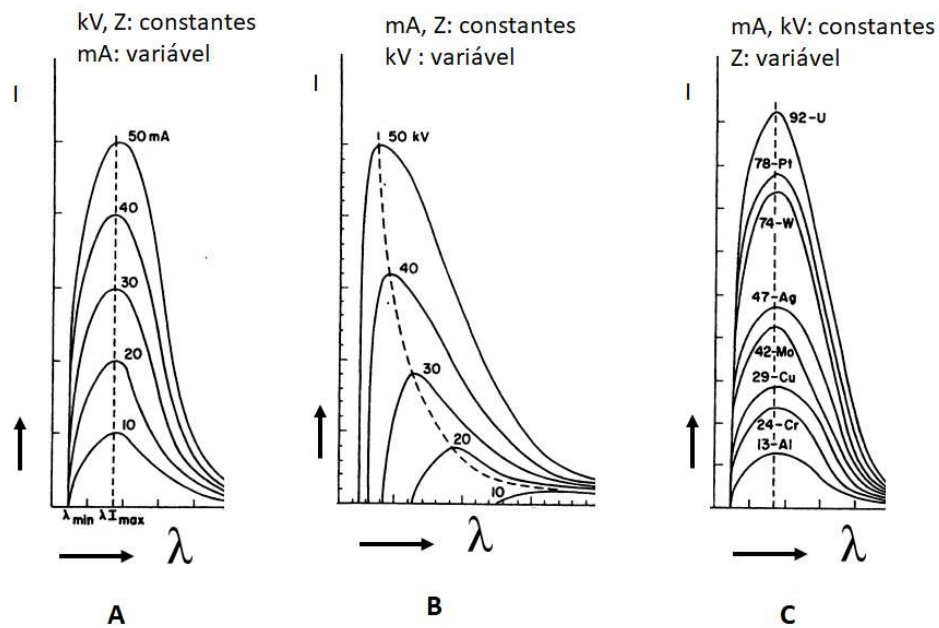


Figura 11: Efeito da A) corrente do tubo de raios X (mA), B) potencial (kV), C) número atômico alvo (Z) no espectro contínuo de raios X. Adaptado de [23].

Quando a energia do elétron é maior que um dado valor limite, um segundo tipo de espectro, descontínuo e com linhas bem finas, aparece sobreposto à curva do espectro contínuo. Tal espectro é decorrente do efeito fotoelétrico. Nele os picos são encontrados em comprimentos de onda precisamente definidos, que dependem do tipo de material constituinte do alvo [23].

3.1.2. Filtros

Há diversos tipos de filtros, compostos de elementos de maior ou menor número atômico, bem como de maior ou menor espessura, que podem ser posicionados entre o tubo e a amostra com diferentes finalidades. Alguns exemplos são o uso de um filtro de chumbo para absorver a radiação do tubo quando o equipamento está aguardando utilização entre uma análise e outra, para proteger a janela do tubo contra poeira. Outro uso é em análises de elementos cujos picos de interesse encontram-se próximos aos do característico do tubo, nestes casos os filtros conseguem remover em até 99% as linhas do elemento característico do tubo, o que pode solucionar problemas como a dosagem de Ag e Cd em equipamentos com tubo de ródio,

conforme ilustrado na Figura 12. Além disso os filtros atenuam as intensidades da radiação fluorescente, o que é útil na análise de elementos que em alta concentração saturariam os detetores, como por exemplo na análise de cobre em concentrado de cobre [30].

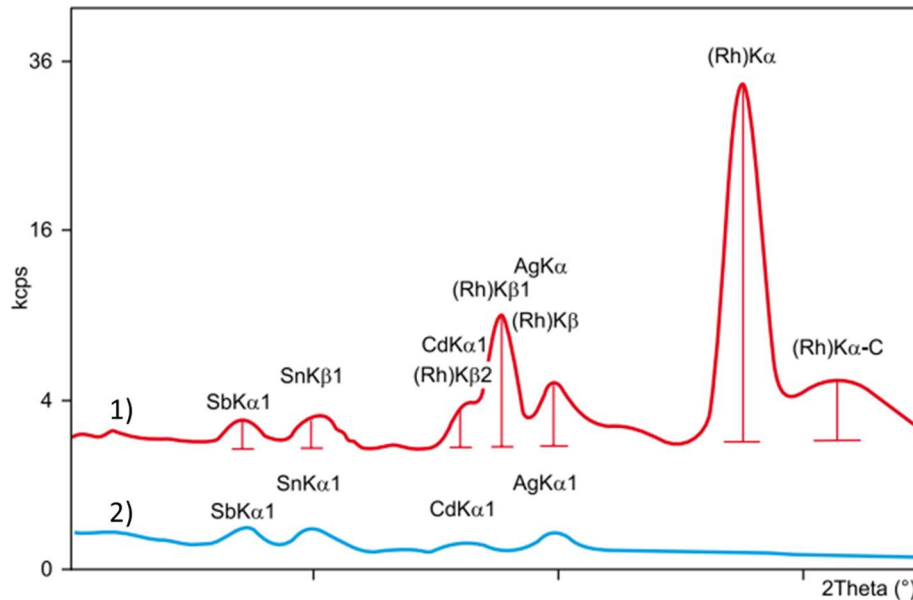


Figura 12: 1) Espectro sem filtro, de uma amostra contendo Ag e Cd, utilizando um tubo de ródio. 2) Remoção das linhas do tubo por meio do uso de um filtro de latão de 0,30mm.

Adaptado de [30].

3.1.3. Cristais monocromadores

Na WD-XRF a separação das linhas espectrais dos raios X emitidos pelos elementos presentes na amostra é realizada com o uso de cristais monocromadores, de modo que uma linha específica, de um analito específico, possa ser medida individualmente. Um cristal analisador consiste em uma barra fina de um material monocristalino especificado, cortado, ou clivado paralelamente a um conjunto específico de planos cristalográficos. O cristal pode ser usado plano ou curvo e a variedade de cristais disponível é grande [23].

Muitos cristais são usados em mais de um corte, cada um tendo um plano cristalográfico diferente, com diferentes índices de Miller (hkl) e espaçamento d paralelo à sua superfície refletora e, portanto, úteis em uma região de comprimento de onda diferente [23].

A escolha do cristal se baseia nas seguintes características: (1) região de comprimento de onda que inclua as linhas do analito a serem medidas; (2) resolução: alta dispersão angular e largura de pico difratada estreita; (3) alta intensidade difratada; (4) ausência de elementos interferentes, ou seja, elementos que possam emitir linhas características próprias do cristal; (5) alta estabilidade no ar e no vácuo e na exposição repetida e prolongada aos raios X; (6) baixo coeficiente térmico de expansão; e (7) boa resistência mecânica [23].

A região útil de um espectrômetro de fluorescência de raios X de cristal plano comercial padrão, é de aproximadamente 0,2 a 20 Å, em que o comprimento de onda mais longo que um cristal pode difratar é igual a duas vezes o espaçamento interplanar ($2d$) dos planos cristalinos paralelos à sua superfície. Da lei de Bragg, $\sin \theta = n\lambda/2d$, se $n\lambda > 2d$, então $\sin \theta > 1$, o que não é possível. Assim, para dispersão de comprimentos de onda longos, é necessário um espaçamento d longo. Os espaçamentos interplanares para cristais analisadores são geralmente dados em termos de $2d$, em vez de d , devido ao significado particular de $2d$ [23].

A resolução de um cristal é sua capacidade de distinguir duas linhas espectrais que tenham comprimentos de onda muito próximos. Ela é o efeito combinado da dispersão angular, ou seja, da separação das duas linhas em 2θ , e da divergência, ou seja, da amplitude das linhas difratadas em 2θ . Interpretando a equação de Bragg vemos que a dispersão angular aumenta à medida que $2d$ diminui e à medida que a ordem n e o ângulo de difração θ aumentam [23].

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}$$

Para um dado comprimento de onda, a melhor dispersão ocorre em um ângulo θ maior, com um cristal tendo $2d$ apenas ligeiramente maior que o comprimento de onda. A resolução é pior em pequenos ângulos θ . A Figura 13 mostra como as linhas $K\alpha$ de elementos lantanídeos são resolvidas muito melhor pelo LiF(220) ($2d$ 2,848 Å) do que pelo LiF(200) ($2d$ 4,028 Å) [23].

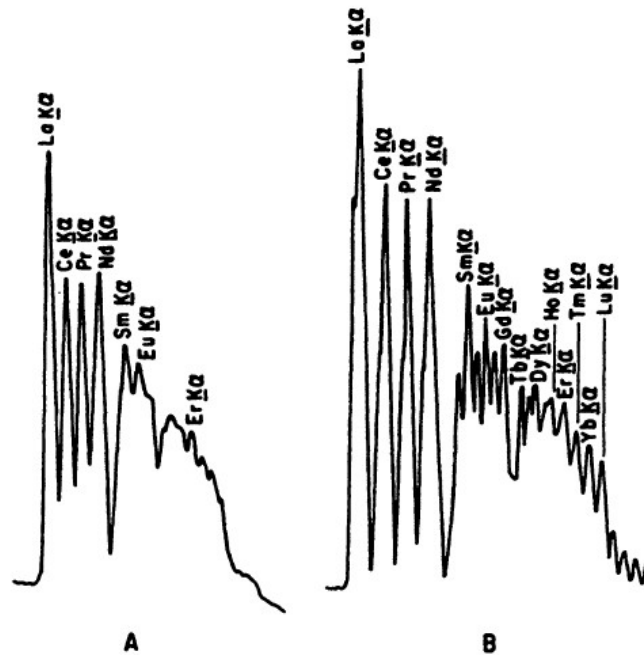


Figura 13: Comparação da resolução das linhas $K\alpha$ dos elementos lantanídeos em uma matriz de óxido de alumínio por cristais analisadores LiF(200) ($2d$ 4,028 Å) (A) e LiF(220) ($2d$ 2,848 Å) (B). [23]

A intensidade difratada é determinada pelo cristal e pelo plano (hkl), mas varia também com o comprimento de onda e o acabamento da superfície do cristal. Em geral, superfícies polidas são preferíveis para comprimentos de onda longos e superfícies foscas para comprimentos de onda curtos. A segunda ordem tem intensidade muito menor que a primeira e está ausente em alguns cristais [23].

Em um cristal monocromador, os elementos que o compõem são excitados pelos raios X incidentes para emitir seus próprios espectros característicos. Esta radiação dispersa e emitida, emana em todas as direções, aumenta o *background* contínuo, reduzindo as relações pico-ruído das linhas dos analito medidas, e pode causar interferência se o seletor de altura de pulso for usado [23].

Os cristais devem ser estáveis ao ar e mecanicamente fortes. A maioria deles é, mas há exceções, como por exemplo o PET que é muito macio e frágil, como a parafina, e tende a deteriorar-se com o tempo e com a exposição prolongada aos raios X [23].

Um aumento na temperatura aumenta os espaçamentos $2d$ no cristal, fazendo com que 2θ diminua com conseqüente mudança no pico difratado e erro no comprimento de onda e/ou intensidade medidos. A Figura 14 mostra o efeito da variação de temperatura sobre o ângulo 2θ para vários cristais comuns [23].

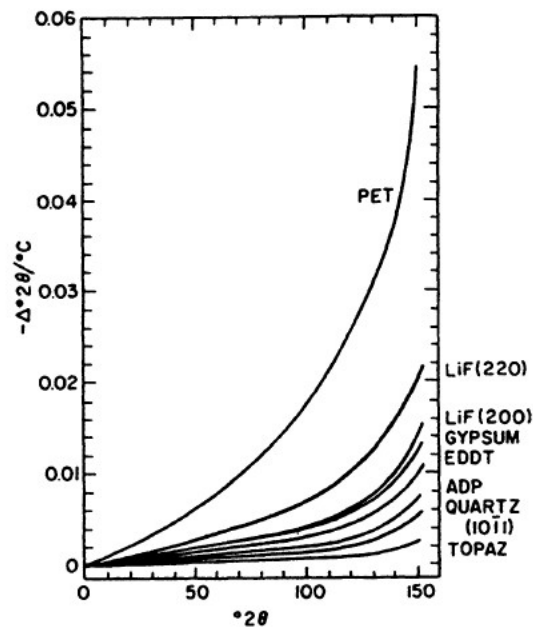


Figura 14: Curvas de coeficiente de expansão térmica linear para alguns cristais de analisadores comuns. [23]

3.1.4. Detectores

O propósito da detecção é converter os raios X em uma forma de energia que possa ser medida e integrada durante um período finito de tempo. Existem inúmeras maneiras de fazer isso e cada método depende da capacidade dos raios X de ionizar a matéria. A diferença fundamental entre as várias classes de detectores, é o destino subsequente dos elétrons que são produzidos pelo processo de ionização [25].

A forma mais simples de detectar Raios X é através de chapas fotográficas, onde o haleto de prata é convertido em prata metálica pela ação ionizante da radiação. A nível de radiografias,

é a melhor forma de visualização, mas para fins analíticos, seria impreciso, caro e demorado. A Espectrografia óptica e a difração de raios X utilizaram chapas fotográficas durante muitos anos, e com o tempo outros detectores foram então desenvolvidos [25].

Os detectores captam a radiação fluorescente e conseguem distinguir diferentes radiações características pelas suas energias. Assim, em ED-XRF o detector capta todo o espectro simultaneamente, enquanto em WD-XRF, o detector capta as linhas características que foram separadas pelo cristal analisador [25].

Os detectores usados em WD-XRF são o cintilador (SC) e o contador proporcional (FL). O primeiro faz uso de um estágio duplo, iniciando com a conversão de parte dos Raios X absorvidos em luz, através de um cristal de iodeto de sódio e fósforo ativado com tálio. Numa segunda fase, um tubo fotomultiplicador transforma essa energia em pulsos eletrônicos. A alta eficiência e extrema rapidez do cintilador são contrabalançadas por baixa resolução e ruído inerente à fotomultiplicadora, não sendo possível usar esse detector para elementos de número atômico inferior a 20 [25].

O contador proporcional pode ser de dois tipos: selado e de fluxo. O contador selado contém um volume fixo de gás, enquanto o de fluxo, por ter uma janela muito mais fina (1, 2 ou 6 μm), permite que o gás escape em poucos meses. Para contornar esse problema, um fluxo constante de gás é mantido durante o funcionamento do equipamento. O gás de preenchimento dos contadores proporcionais é um gás inerte, e quando um fóton entra no detector e colide com o gás, um elétron pode ser deslocado e formar um par iônico; o número de pares gerados é proporcional à energia do fóton. Os pares eletrônicos são acelerados por uma diferença de potencial aplicada à mistura gasosa, em direção ao anodo, ocasionando novas colisões. Esse efeito de avalanche é denominado "gas amplification" e é moderado pela presença de um outro gás, como o metano. A colisão de elétrons com átomos causa a emissão de uma radiação ultravioleta, que é medida por uma pré-amplificadora, como nos detectores SC, mas como as perdas são menores nesse sistema, a resolução do FL é melhor do que a do SC. O argônio é o gás inerte mais comumente usado, na proporção 90%Ar-10%CH₄. Comercialmente, esta mistura é conhecida como Argometa ou Mistura P-10. Outros gases nobres, como xenônio e criptônio, de custo muito mais elevado, porém de maior eficiência, são usados em contadores selados [25].

A escolha do detector a ser usado depende da região a ser investigada. O FL é ideal para medir maiores comprimentos de onda, o que significa números atômicos menores, ao contrário

do SC, complementando-se os dois. A Figura 15 mostra a comparação do desempenho dos detectores SC e FL, em função do número atômico, e exemplifica como o uso dos dois detectores em série é vantajosa [25].

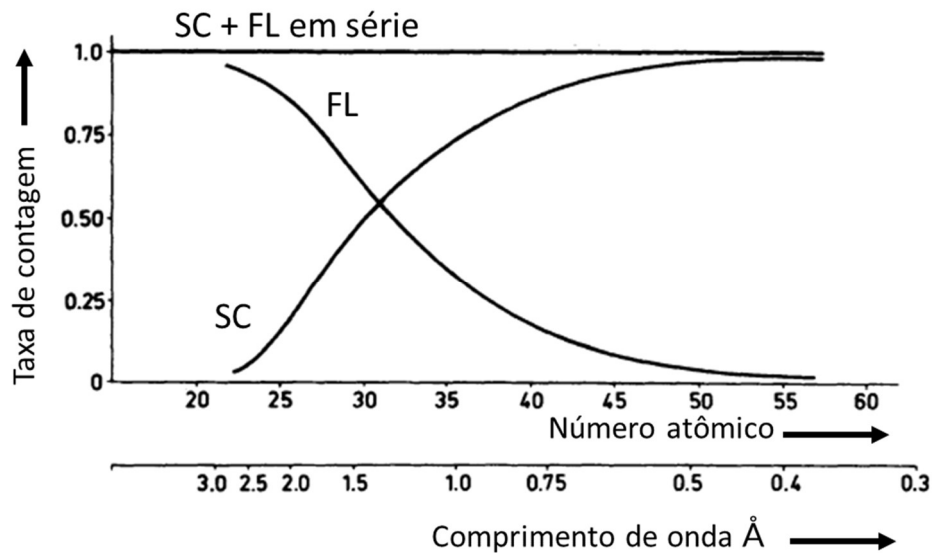


Figura 15: Comparação das taxas de contagem obtidas individualmente do contador proporcional de fluxo e do contador de cintilação, comparadas com as taxas de contagem obtidas dos mesmos contadores em série. Adaptado de [25].

As saídas dos detectores de raios X consistem em séries de pulsos de corrente elétrica, um pulso para cada fóton detectado, distribuídos aleatoriamente no tempo, com amplitude média proporcional à energia do fóton. Os pulsos produzidos pelos detectores são ainda muito pequenos para fins de processamento e devem ser amplificados. Isso é conseguido com um pré-amplificador, colocado próximo à saída do detetor, e com um amplificador que aumenta bastante o ganho. De forma geral, a amplitude final dos pulsos é fruto de três fatores: energia dos fótons de Raios X incidentes, ganho do detetor e ganho do amplificador. Os componentes de leitura eletrônica contam esses pulsos ou medem sua taxa de produção para fins analíticos [25].

3.1.5. Seletor de altura de pulso

Mesmo para raios X estritamente monocromáticos, os pulsos não têm todos a mesma altura, mas têm uma distribuição gaussiana em torno de uma altura média proporcional à energia do fóton. Para feixes de raios X incidentes contendo mais de um comprimento de onda, ou seja, mais de uma linha espectral, a saída do detector contém um pico de distribuição de altura de pulso para cada comprimento de onda e outro pico de escape para cada comprimento de onda menor que a borda de absorção do gás detector, ou do iodo no caso do detector de cintilação. Além dos pulsos que surgem dos comprimentos de onda espectrais incidentes discretos, a saída do detector também contém pulsos que surgem do *background* e, especialmente em contadores de cintilação, pulsos que surgem no próprio detector. A Figura 16 proporciona uma boa visualização da distribuição de altura de pulso [23].

Um discriminador passa todos os pulsos com altura maior que um mínimo predefinido e rejeita todos os pulsos inferiores. Um seletor de altura de pulso, ou analisador de altura de pulso, passa para o medidor de vazão e escalonador todos os pulsos com altura maior que um nível predefinido, mas menor que um segundo nível predefinido, e rejeita todos os pulsos fora desta janela ou canal [23].

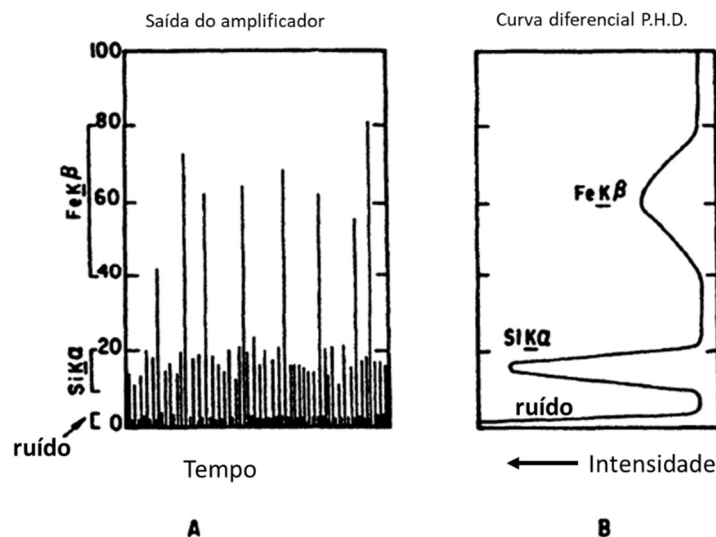


Figura 16: A) Representa a saída do amplificador em uma grade de altura de pulso versus tempo e mostra três grupos de pulsos: ruído de alta intensidade e baixa amplitude; Si Kα de intensidade intermediária e amplitude intermediária; e Fe Kβ de baixa intensidade e alta amplitude. B) Mostra a curva de distribuição diferencial da altura do pulso, que utiliza sinais selecionados a partir da janela. Adaptado de [23].

No ajuste da distribuição de pulsos, pode-se aumentar ou diminuir o tamanho da janela de forma a incluir ou não as contagens devidas à alta energia dos fótons incidentes, ionizando o gás e produzindo uma linha alfa do gás do detetor, conhecida como o “escape peak” [23].

3.2. Interações dos Raios X com a amostra

Quando um feixe de raios X passa através de uma amostra de espessura finita (x), a intensidade do feixe transmitido (I) está relacionada à intensidade do feixe incidente (I_0) pela conhecida Lei de Lambert-Beer, onde μ é o coeficiente de atenuação linear, na energia dos raios X em consideração [30]:

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

Uma porção do feixe é transmitida sem sofrer alterações em sua energia ou direção, mas outra fração é desviada ou transformada por diferentes interações, conforme exemplificado na Figura 17. Todos os fenômenos descritos ocorrem simultaneamente, mas a intensidade de cada um é alterada em função do número atômico médio, da espessura, da densidade e da estrutura cristalina da substância, bem como da energia do feixe de raios X incidente [30].

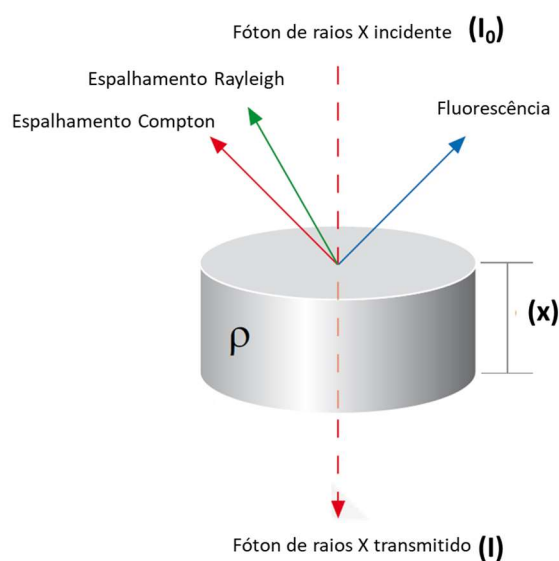


Figura 17: Três principais interações dos raios X com a matéria. Adaptado de [30]

Para a espectrometria de raios X, é mais conveniente substituir μ pelo coeficiente de atenuação de massa, igual a μ/ρ (onde ρ é a densidade da amostra). O coeficiente de atenuação de massa é, portanto, a atenuação da área unitária por unidade de massa da amostra e a equação de atenuação torna-se [30]:

$$I = I_0 \exp [-(\mu/\rho) \rho x]$$

3.3. Fluorescência

Dentre as interações do feixe incidente com a amostra, a fluorescência é o efeito dominante, e é também aquele que fornece as linhas analíticas para a técnica abordada no presente trabalho. Ela ocorre quando um feixe de raios X de energia igual, ou superior à energia de ligação de um elétron ao átomo, incide sobre tal elétron, ejetando-o. Geralmente são ejetados elétrons das camadas mais internas, que são menos energéticas. A lacuna deixada pelo elétron ejetado leva o átomo a uma situação instável, de forma que elétrons de camadas mais energéticas e externas migram para a camada defasada. A diferença de energia entre as duas camadas envolvidas, é emitida na forma de raios X. Esta energia é característica para cada átomo, o que viabiliza a identificação elementar. O efeito fotoelétrico é exemplificado na Figura 18 [32].

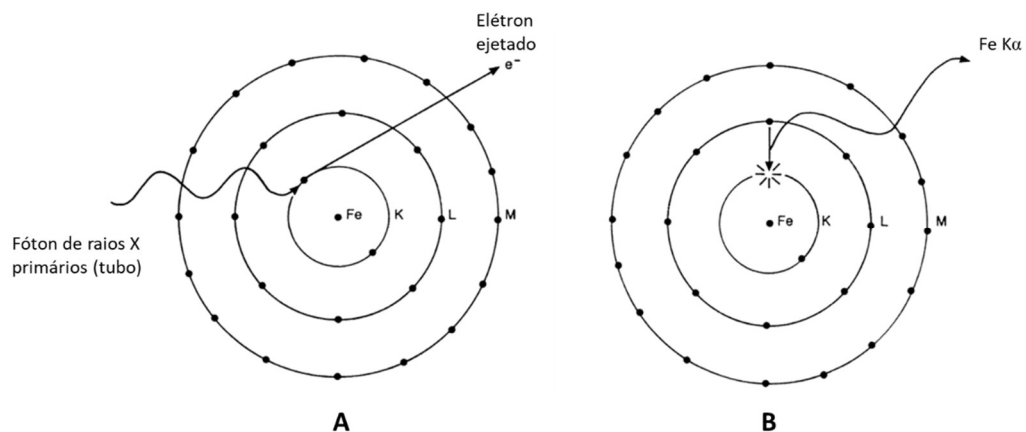


Figura 18: Representação esquemática do mecanismo de fluorescência de raios X de um átomo de ferro levando à emissão de um raio X Fe K α . A) Fóton incidente chega ao átomo e elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, B) Elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo raios X característicos. Adaptado de [32].

A convenção mais comumente usada para identificar as linhas de raios X é a notação de Siegbahn. Apesar de esta notação não ser sistemática nem completa, é a mais amplamente aceita para designar linhas de emissão em aplicações analíticas. A notação de Siegbahn baseou-se na intensidade relativa das linhas observadas nos espectros de raios X e foi formulada numa época em que as transições orbitais dos elétrons correspondentes não eram totalmente compreendidas. São identificadas três séries de linhas analiticamente importantes: a série K, a série L e a série M. Cada série corresponde a uma emissão de raios X derivada de uma transição necessária para preencher uma vaga nas camadas K, L ou M, respectivamente. Dentro de cada série, as linhas de raios X são subclassificadas de acordo com a intensidade relativa observada, sendo as linhas $L\alpha$ mais intensas que as linhas $L\beta$, que são mais intensas que as linhas $L\gamma$. A divisão dessas linhas, por sua vez, é então denotada por um subscrito adicional 1, 2, 3, etc. A notação completa para uma linha individual é, por exemplo: $K\alpha_1$, $L\beta_3$, etc, embora quando as linhas de raios X são correlacionadas com as suas respectivas transições orbitais eletrônicas, este esquema parece ser bastante arbitrário. Um diagrama com os tipos de linhas mais comuns é apresentado na Figura 19 [25]. A seleção de linhas para análise quantitativa por WD-XRF é muito mais simples do que para espectroscopia de emissão óptica, por exemplo. Os principais critérios são os seguintes: (1) Seleção de uma linha de emissão na região de 1 a 20 keV (12 a 0,6 Å), uma vez que esta é a faixa na qual as linhas podem ser excitadas e detectadas de forma mais eficiente usando instrumentação convencional; (2) Dentro de uma série de linhas K, L ou M, escolhe-se a linha de emissão mais intensa. Assim, na análise XRF, a $K\alpha_{1,2}$ normalmente seria selecionada para os elementos sódio a molibdênio e as linhas $L\alpha_{1,2}$ para elementos como bário, elementos de terras raras, chumbo, tório e urânio; (3) Ocasionalmente, deve-se levar em conta qualquer interferência grave de sobreposição espectral (por exemplo, Ti em Ba) que torne desejável a seleção de uma linha secundária para análise [25].

A seleção de linhas para análise quantitativa por WD-XRF é muito mais simples do que para espectroscopia de emissão óptica, por exemplo. Os principais critérios são os seguintes: (1) Seleção de uma linha de emissão na região de 1 a 20 keV (12 a 0,6 Å), uma vez que esta é a faixa na qual as linhas podem ser excitadas e detectadas de forma mais eficiente usando instrumentação convencional; (2) Dentro de uma série de linhas K, L ou M, escolhe-se a linha de emissão mais intensa. Assim, na análise XRF, a $K\alpha_{1,2}$ normalmente seria selecionada para os elementos sódio a molibdênio e as linhas $L\alpha_{1,2}$ para elementos como bário, elementos de terras raras, chumbo, tório e urânio; (3) Ocasionalmente, deve-se levar em conta qualquer

interferência grave de sobreposição espectral (por exemplo, Ti em Ba) que torne desejável a seleção de uma linha secundária para análise [25].

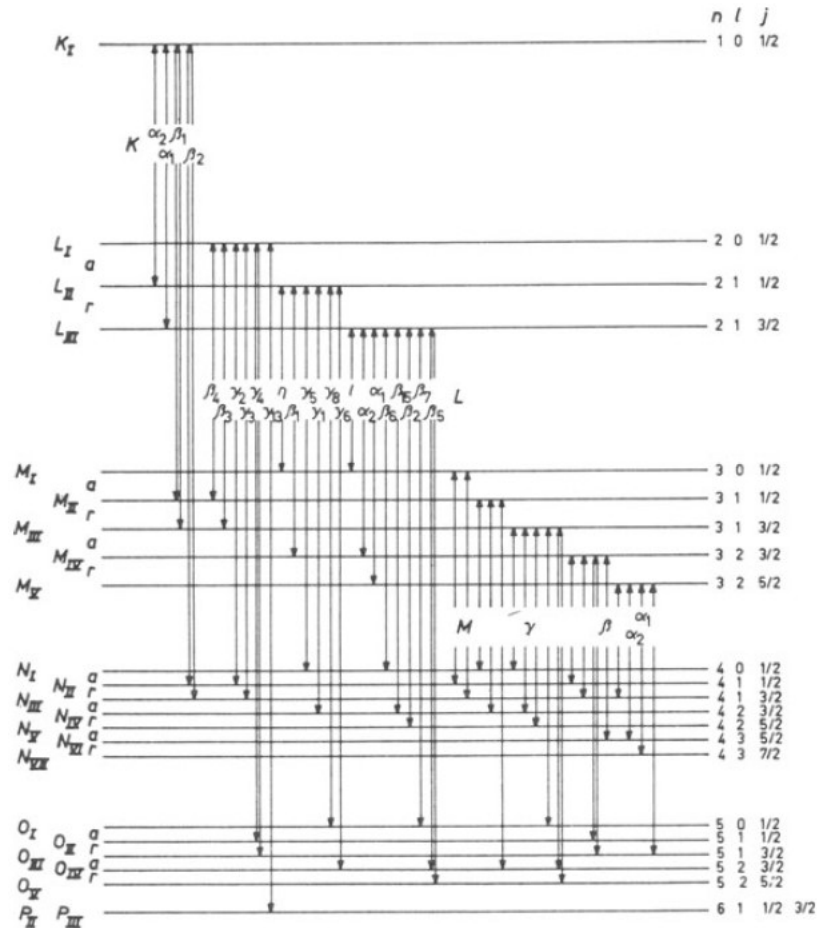


Figura 19: Linhas analíticas utilizadas na WD-XRF [25].

A seleção de linhas para análise quantitativa por WD-XRF é muito mais simples do que para espectroscopia de emissão óptica, por exemplo. Os principais critérios são os seguintes: (1) Seleção de uma linha de emissão na região de 1 a 20 keV (12 a 0,6 Å), uma vez que esta é a faixa na qual as linhas podem ser excitadas e detectadas de forma mais eficiente usando instrumentação convencional; (2) Dentro de uma série de linhas K, L ou M, escolhe-se a linha de emissão mais intensa. Assim, na análise XRF, a $K\alpha_{1,2}$ normalmente seria selecionada para os elementos sódio a molibdênio e as linhas $L\alpha_{1,2}$ para elementos como bário, elementos de terras raras, chumbo, tório e urânio; (3) Ocasionalmente, deve-se levar em conta qualquer

interferência grave de sobreposição espectral (por exemplo, Ti em Ba) que torne desejável a seleção de uma linha secundária para análise [25].

3.4. Espalhamento

3.4.1. Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh, também conhecido como espalhamento elástico ou coerente, resulta da interação da radiação com elétrons orbitais internos que estão tão fortemente ligados ao núcleo, que a excitação dos elétrons não é possível. A radiação absorvida é assim irradiada novamente pelo átomo com sua energia não modificada, mas com uma correlação angular alterada em relação ao fóton incidente. A importância analítica deste efeito é que uma pequena fração de todo o espectro do tubo de raios X será espalhada a partir da amostra para o sistema de detecção, junto com os raios X característicos decorrentes da absorção fotoelétrica dentro da própria amostra. Assim, o espectro das amostras fluorescentes com um tubo de ródio por exemplo, conterà tanto as linhas dispersas do tubo de ródio quanto o contínuo [23].

Elementos de alto número atômico têm maior proporção de elétrons firmemente ligados a um núcleo de alta carga positiva e serão, portanto, mais eficientes na promoção da espalhamento Rayleigh do que elementos mais leves. Da mesma forma, uma radiação proveniente do tubo de menor energia tem maior probabilidade de cair abaixo do limite para excitar os elétrons orbitais internos e, portanto, também será espalhada com maior facilidade [23].

3.4.2. Espalhamento Compton

O espalhamento Compton, também conhecido como espalhamento inelástico ou incoerente, resulta da interação da radiação com os elétrons externos de um átomo, mais fracamente ligados. Seu mecanismo é mostrado na Figura 20, em que o fóton de raios X incidente colide com um elétron fracamente ligado na órbita externa de um átomo. O elétron recua sob o impacto, deixando o átomo e levando embora parte da energia do fóton, que é desviada com a

correspondente perda de energia, ou aumento no comprimento de onda. A soma das energias do fóton espalhado e do elétron recuado é igual à energia do fóton incidente. O fenômeno é descrito pelas leis de conservação de energia e momento. Os elétrons Compton têm a direção e velocidade previstas, e para os raios X a mudança no comprimento de onda também é prevista [23].

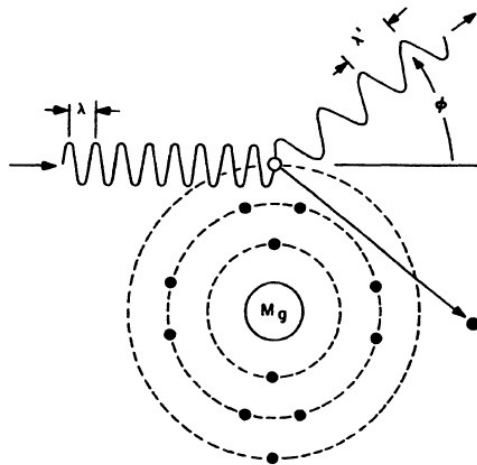


Figura 20: Espalhamento modificado (Compton) de um fóton de raio X por um átomo de magnésio. Adaptado de [23].

A consequência analítica do espalhamento Compton é que um pico modificado de qualquer linha, característica ou contínua do tubo de raios X pode ser espalhada da amostra para o detector, como mostrado na Figura 21 [23].

A razão de intensidade de dispersão modificada/não modificada aumenta à medida que: 1) a energia dos fótons de raios X aumenta (diminui o comprimento de onda); 2) a ligação dos elétrons orbitais atômicos no dispersor diminui, ou seja, o número atômico diminui; e 3) ângulo entre raios X não dispersos e dispersos aumenta. A dispersão modificada predomina quando a energia dos fótons de raios X excede em muito a energia de ligação do elétron orbital. Quando a energia de ligação se aproxima ou excede a energia dos raios X, predomina a dispersão não modificada [23].

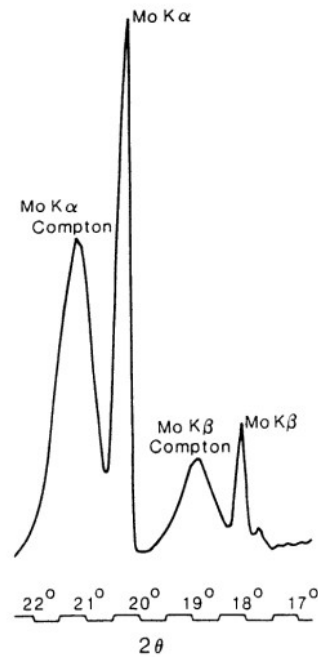


Figura 21: Varredura de comprimento de onda de parte do espectro espalhado, excitado com um tubo de raios X com ânodo de molibdênio. As linhas Ka e KB do molibdênio são causadas pelo espalhamento Rayleigh das linhas do tubo, já os picos Compton são causados pelo espalhamento inelástico [32].

3.5. Bordas de Absorção

A Figura 22 mostra a curva de absorção de raios X para urânio, onde temos o coeficiente de absorção de massa do urânio μ/ρ , ou seja, o poder de atenuação do urânio em função do comprimento de onda dos raios X. Em menores comprimentos de onda a energia do fóton aumenta, e a penetração dos raios X também aumenta, assim o poder de atenuação do absorvedor (no caso o urânio) diminui, exceto em algumas discontinuidades chamadas de bordas de absorção [23].

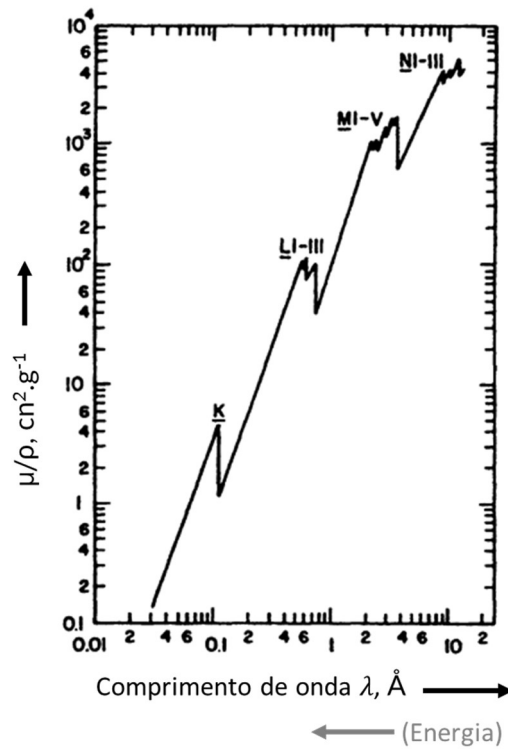


Figura 22: Curva de absorção de raios X para urânio. Adaptado de [23]

A borda de absorção é o comprimento de onda mais longo dos raios X (energia mínima do fóton) que pode ejetar um elétron de um orbital especificado em um átomo de um determinado elemento, e que pode gerar uma série específica de linhas de raios X característicos de tal elemento [23].

Quando o comprimento de onda dos Raios X primários é maior que o comprimento de onda da borda de absorção K, os fótons não têm energia suficiente para expelir elétrons da camada K do átomo, conseqüentemente, as linhas K não aparecem. Conforme o comprimento de onda da radiação primária diminui, os fótons se tornam mais energéticos, e o coeficiente de absorção diminui, ou seja, o poder de penetração da radiação primária aumenta. Exatamente no comprimento de onda da borda de absorção K os fótons têm a energia requerida para expelir elétrons da camada K, e o coeficiente de absorção aumenta abruptamente, os fótons absorvidos ejetam elétrons da camada K e as linhas K surgem. Este processo é a absorção fotoelétrica, e os elétrons são fotoelétrons. Esse fenômeno é mais eficiente quando a energia do raios-X incidente está um pouco acima da energia mínima indicada na borda de absorção [23].

Quando o comprimento de onda dos Raios X primários é muito inferior àquele indicado na borda de absorção, os fótons têm muito mais energia que o requerido para ejetar os elétrons da camada K, podendo se tornar tão energéticos ao ponto de não serem mais absorvidos, penetrando o átomo a uma profundidade tal que a radiação K não pode mais surgir. Assim, à medida que λ se torna progressivamente mais curto, a emissão da linha diminui. Essas observações acerca da linha K, são igualmente válidas para as demais linhas (L e M) [23].

3.6. Interferências

3.6.1. Interferência de matriz

A matriz consiste em toda a amostra, exceto o analito específico em consideração. Assim, num sistema multielementar, a matriz da mesma amostra é diferente para cada analito. O termo matriz se aplica à amostra medida no espectrômetro, por exemplo, se uma liga for dissolvida e analisada como uma solução, pode-se considerar a própria liga como consistindo de certos analitos em uma determinada matriz, mas é a matriz da solução que tem significado analítico. Nesses casos, as matrizes de liga e solução podem ser referidas como matrizes original e de amostra, respectivamente. O mesmo se aplica se for adicionado um padrão interno; a matriz tratada é a que realmente deve ser considerada [23].

Os efeitos da matriz na intensidade da linha do analito podem ser classificados em duas categorias: aqueles decorrentes da composição química da matriz (efeitos de atenuação e ganho de absorção) e aqueles decorrentes das características físicas da amostra (textura superficial, efeitos de tamanho da partícula e heterogeneidade) [23].

Em geral, quanto mais profundamente a radiação de excitação penetra na amostra e, quanto maior for a profundidade da amostra, os efeitos de ganho e de atenuação tornam-se mais severos e os efeitos do tamanho das partículas e da textura da superfície são minimizados [23].

3.6.2. Efeitos de atenuação e aumento de absorção

Para alcançar os átomos no interior de uma amostra, os raios X provenientes do tubo devem primeiro passar pelos átomos que estão acima deles, e após produção dos raios-X característicos, essa radiação fluorescente também deve passar por esses átomos de forma semelhante até sair da amostra em direção ao detector, assim esses átomos sobrejacentes absorverão uma parte da radiação recebida e uma parte da radiação fluorescente, conforme ilustra a Figura 23. A absorção depende de quais elementos estão presentes e de suas concentrações, e pode levar a interferências graves afetando a exatidão das análises [23].

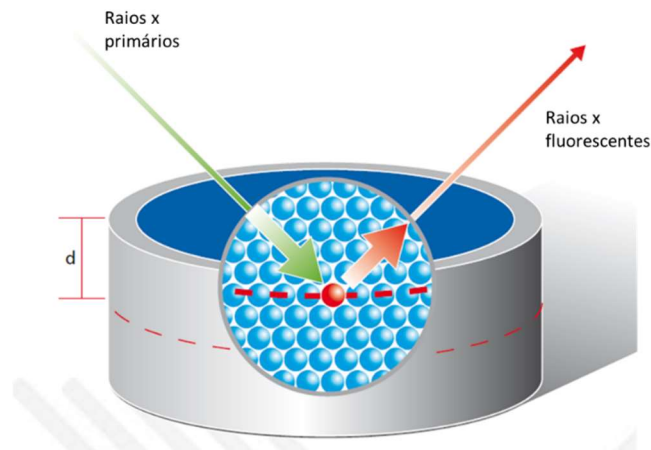


Figura 23: Percurso da radiação em uma amostra. Adaptado de [30]

As interferências podem ocorrer em função de alguns fenômenos principais: 1) Atenuação do feixe primário de raios X à medida que ele atravessa o comprimento do caminho AB para alcançar a camada DE na Figura 24. Este efeito é conhecido como absorção primária; 2) Atenuação da radiação fluorescente de cada elemento à medida que atravessa a amostra ao longo do caminho BC (absorção secundária); 3) Fluorescência secundária, ocorre quando a linha fluorescente de um elemento genérico “A” possui energia um pouco superior da borda de absorção da linha de outro elemento genérico “B” presente na amostra. Existe, portanto, a possibilidade de que uma fração significativa dos raios X fluorescentes de “A” sofram absorção ao longo do caminho BC pelos átomos de “B”, causando fluorescência de “B”. A taxa de contagem aparente de “B” será assim aumentada por este processo e a de “A” será diminuída, como ilustra a Figura 25; 4) Os resultados da fluorescência terciária, formam uma extensão dos

fenômenos de fluorescência secundária, em que o feixe de fluorescência secundária excita um terceiro elemento na amostra [23].

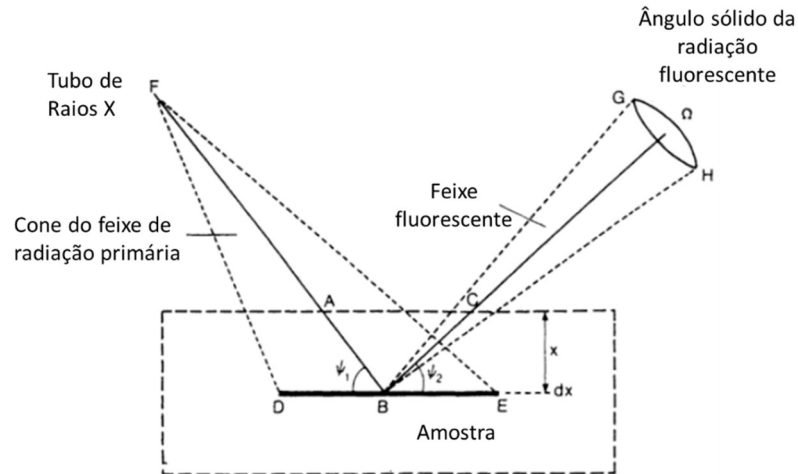


Figura 24: Geometria de excitação na análise de fluorescência de raios X, mostrando a relação entre o cone de raios X primários (DEF) do tubo que excita a amostra e um cone de radiação secundária (fluorescente) (BGH) que entra no espectrômetro.

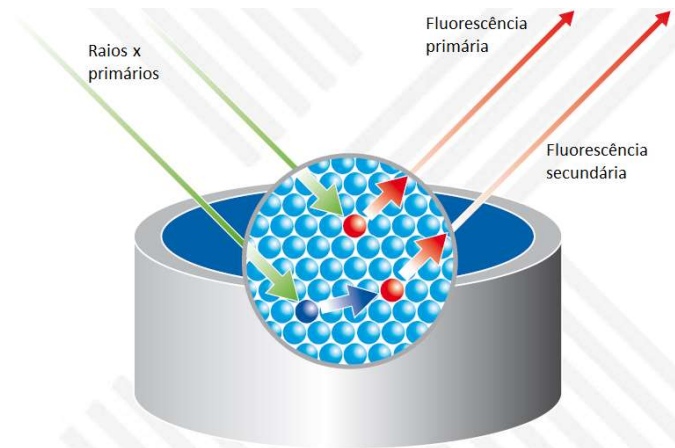


Figura 25: Exemplo do efeito de fluorescência secundária. Adaptado de [30]

Existe uma ampla variedade de métodos e técnicas de análise com diferentes abordagens para eliminar, minimizar, contornar ou corrigir os efeitos de ganho e absorção. A maioria desses métodos envolve o uso de padrões de calibração, com exceção do método da adição padrão, e os

dados de intensidade são convertidos em concentração analítica pelo uso de curvas de calibração ou relações matemáticas derivadas de medições em padrões. Os muitos métodos analíticos espectrométricos de raios X podem ser classificados em oito categorias com respeito à sua abordagem básica para a redução dos efeitos de ganho e absorção [23].

1. Métodos padrão de calibração: A intensidade da linha de analito das amostras é comparada com a dos padrões que têm a mesma forma das amostras e, tanto quanto possível, a mesma concentração de analito e matriz. Para obter resultados precisos, os padrões devem ser semelhantes às amostras em termos de forma física, concentração de analitos, composição da matriz e características físicas. Caso a curva de calibração não seja linear ou o intervalo linear seja limitado, pode ser necessário o uso de grande quantidade de padrões com matriz semelhante às amostras, o que pode aumentar a complexidade e os custos da análise [23].

2. Padronização Interna: O método do padrão de calibração é melhorado pela adição quantitativa a todas as amostras de um elemento de padrão interno com características de excitação, absorção e ganho semelhantes às do analito na matriz específica. A função de calibração utiliza a intensidade obtida pela relação de intensidade das linhas do analito e do padrão interno. O método é limitado a concentrações de analito de até 25% devido à necessidade de adicionar o padrão interno em uma concentração equivalente à faixa de concentração esperada do analito [23].

3. Padronização com Raios X provenientes de espalhamento Compton: A intensidade dos raios X primários espalhados pela amostra é usada para corrigir os efeitos de ganho e absorção [23].

4. Métodos de diluição: A matriz de todas as amostras é nivelada ou diluída em uma composição tal que o efeito da matriz seja determinado pelo diluente. A diluição nivelará os coeficientes de absorção das amostras e padrões para um valor comum, corrigindo assim os efeitos de ganho e absorção. Isso permite que as intensidades das linhas analíticas das amostras diluídas sejam substancialmente proporcionais às concentrações dos analitos, conferindo linearidade às curvas de calibração. A diluição pode ser feita adicionando-se um absorvedor pesado ou seja, um elemento de elevado número atômico, que tem altos coeficientes de absorção e ajuda a minimizar os efeitos que a variação da concentração dos elementos na amostra exerce sobre as intensidades das linhas analíticas [23].

5. Métodos de Filme Fino: As amostras são preparadas de forma tão fina, que os efeitos de ganho e absorção caem substancialmente. tanto a composição quanto a espessura do filme são variáveis e podem influenciar os resultados da análise, requerendo uma calibração adequada e controles de qualidade para garantir resultados precisos [23].

6. Métodos de adição padrão e diluição: A concentração do analito é alterada quantitativamente na própria amostra. A amostra, submetida a uma ou mais concentrações ou diluições quantitativas do analito, fornece seus próprios padrões em sua própria matriz [23].

7. Correção Experimental: Várias técnicas experimentais especiais foram desenvolvidas para minimizar, contornar ou compensar os efeitos de aumento da absorção [23].

8. Correção Matemática: Os efeitos de ganho e absorção são corrigidos matematicamente pelo uso de parâmetros derivados experimentalmente. Nestes casos a concentração do analito é derivada matematicamente da medida experimental por uma das seis abordagens básicas: 1) métodos geométricos; 2) métodos de correção empírica; 3) métodos de correção de absorção; 4) métodos de coeficiente de influência; 5) método de ângulo de “takeoff” variável; 6) método dos parâmetros fundamentais; e 7) método de regressão múltipla [23].

3.6.3. Interferência mineralógica

O pó ou sólido policristalino é considerado homogêneo ou heterogêneo conforme todas as partículas (grãos ou cristais) tenham a mesma composição química ou o material seja uma mistura de partículas com duas ou mais composições. Diz-se que um pó ou sólido tem tamanho de partícula uniforme ou não uniforme, dependendo se todas as partículas têm o mesmo tamanho ou se o material é uma mistura de partículas de tamanhos diferentes. A distribuição do tamanho das partículas é uma curva que mostra os números relativos de partículas de cada tamanho presentes [25].

A intensidade medida da linha do analito pode ser afetada pela textura da superfície de uma amostra sólida massiva, mesmo que a composição e o tamanho das partículas sejam uniformes. A intensidade é afetada não apenas pela rugosidade do acabamento superficial, como também pela orientação das marcas de desbaste ou polimento em relação às direções dos feixes de raios

X primário e secundário. Esses efeitos são mostrados na x e na Figura 26, respectivamente. A textura da superfície pode ter um ou mais dos três efeitos principais: 1) Os comprimentos do caminho dos raios X primários e da linha do analito dentro da amostra podem variar de ponto a ponto; 2) Pode haver efeitos de proteção e sombreamento, isto é, a topografia da superfície pode impedir que os raios X primários cheguem e que os raios X da linha do analito deixem certos pontos na superfície; 3) Finalmente, a topografia de superfície extremamente grosseira pode realmente influenciar a distância efetiva entre o alvo do tubo de raios X e a amostra [25].

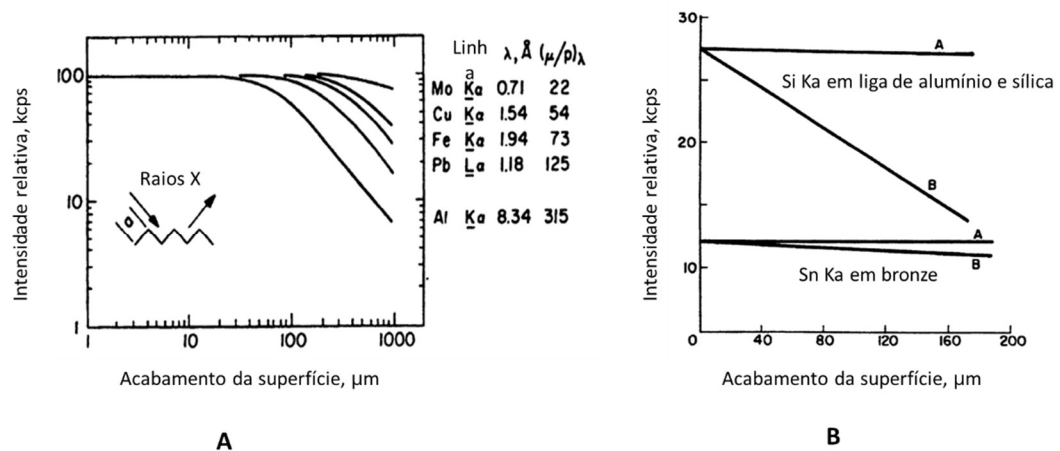


Figura 26: A) Efeito da rugosidade de marcas de moagem paralelas na intensidade de linhas de analito de vários comprimentos de onda medidas a partir de superfícies sólidas planas. B) Efeito da rugosidade e direção das marcas de moagem paralelas na intensidade das linhas de analito de comprimentos de onda longos (Si Ka) e curtos (Sn Ka) medidas a partir de superfícies sólidas planas. As marcas de moagem para as curvas A eram paralelas, para as curvas B perpendiculares ao plano definido pelos raios centrais dos feixes de raios X primário e secundário.

Estes efeitos tornam-se progressivamente mais graves à medida que: 1) o comprimento de onda da linha do analito aumenta; 2) o coeficiente de absorção de massa da amostra para raios X primários e, mais importante, da linha do analito aumenta; 3) o comprimento de onda da linha alvo do tubo de raios X aumenta. A terceira condição se aplica às linhas cromo Ka e às linhas L de ródio, paládio e prata, mas apenas quando as linhas alvo fazem a contribuição predominante para a excitação. Em geral, o acabamento superficial deve ser mais fino do que o comprimento do caminho da linha do analito com comprimento de onda mais longo a ser

medido; acabamentos de aproximadamente 20 μm são geralmente suficientes, mesmo para análise de elementos como Mg Ka [25].

Devido aos efeitos de textura superficial, tamanho de partícula e heterogeneidade, em um sistema multielementar, as intensidades da linha espectral dos elementos podem aumentar ou diminuir, ou um ou mais podem aumentar enquanto os outros diminuem. Se estes efeitos variarem entre amostras e padrões, as intensidades medidas provavelmente serão difíceis de correlacionar entre si e com a concentração do analito. Se estes efeitos não forem graves, a rotação da amostra durante a medição pode ser suficiente para corrigi-los. Caso contrário, eles serão tratados na etapa de preparação das amostras [25].

Amostras preparadas pelo método da pastilha fundida resolvem grande parte dos efeitos mineralógicos, mas ainda são sujeitas ao efeito da rugosidade da superfície, requerendo um bom polimento dos moldes utilizados. Amostras líquidas são livres de interferências mineralógicas, desde que sejam soluções perfeitas e homogêneas [25].

3.6.4. Interferência espectral

A interferência espectral pode ser definida como aquela condição pela qual fótons de uma linha diferente da linha medida entram no detector no ângulo de $2\theta^\circ$ da linha medida, ou os pulsos provenientes de uma linha diferente da linha medida entram na janela seletora de altura de pulso definida. Essas definições representam interferência espectral de comprimento de onda e energia, respectivamente. Na interferência de comprimento de onda, as linhas medidas e interferentes podem ter o mesmo ou quase o mesmo comprimento de onda ou produto de ordem e comprimento de onda ($n\lambda$). Em geral, a interferência espectral é facilmente tratado nas análises via WDXRF pois os espectros nessa técnica são simples e consistem em relativamente poucas linhas [33].

Os métodos mais práticos para reduzir a interferência espectral são selecionados conforme o tipo e a fonte de interferência: 1) seleção da altura do pulso (se as linhas medidas e interferentes tiverem comprimentos de onda substancialmente diferentes); 2) utilizar uma linha alternativa do elemento medido, livre de interferências; 3) utilizar uma ordem superior, melhor dispersa, da linha medida; 4) utilizar um colimador com menor abertura; 5) utilizar um cristal analisador com maior resolução ou seja, menor espaçamento $2d$; 6) optar por um alvo de tubo de raios X

diferente ou outra fonte de excitação; 7) reduzir a corrente do tubo de raios X, caso a linha interferente tiver baixa intensidade em relação à linha medida; 8) excitação seletiva se a linha interferente tiver um potencial de excitação muito maior que a linha medida; 9) uso de um filtro tendo uma borda de absorção no comprimento de onda um pouco maior que o da linha interferente [33].

Além destas opções, correções matemáticas estão disponíveis nos softwares dos espectrômetros de raios-X comerciais, de forma que a intensidade do analito possa ser corrigida pela intensidade do elemento interferente, capturada em uma linha livre de sobreposição [33].

4. Metodologia

4.1. Levantamento das características das amostras e das condições instrumentais requeridas

O escopo dos analitos necessários para acompanhamento do processo é: Zn, Cu, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Pb e Al. Ao longo do circuito hidrometalúrgico monitorado, há 11 pontos de coleta de amostras líquidas, cada um gerando materiais com diferentes composições químicas e diferentes analitos a serem monitorados. Um importante passo para a otimização de método de análise, é o conhecimento das características químicas e físicas das amostras a serem analisadas. Com este propósito, os dados disponíveis previamente, tomando como base um histórico de cinco meses de resultados obtidos por análises via Absorção Atômica, foram estudados visando conhecer as concentrações esperadas para cada analito em cada tipo de amostra, conforme compilado na Tabela 1. A partir desta avaliação foram obtidas diversas informações importantes para o planejamento das análises.

Tabela 1- Avaliação do histórico de resultados para conhecimento da matriz

Ponto de amostragem	Concentrações médias							
	Zn (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Cd (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)
17735	28,64	10,63	20,64	0,56	-	-	-	-
17224	95,47	34,26	49,59	0,97	50,49 (mg L ⁻¹)	0,79	0,62	-
17734	-	-	17,09 (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-
17741	-	7,17	-	-	-	-	-	-
17231	148,29	776,79 (mg L ⁻¹)	45,56	-	-	-	-	-
17739	41,78	37,00	7,79	-	-	-	-	-
17234	174,81	-	2,35	-	-	-	-	-
17232)	165,22	-	6,72 (mg L ⁻¹)	1,52	0,25	0,70	0,63	-
17736	41,50	55,42 (mg L ⁻¹)	149,71	299,39 (mg L ⁻¹)	1029,93 (mg L ⁻¹)	-	-	1,34
17737	41,27	0,50 (mg L ⁻¹)	29,71	-	-	-	-	0,39
17738	40,62	0,65 (mg L ⁻¹)	50,11	308,74 (mg L ⁻¹)	630,11 (mg L ⁻¹)	-	-	0,41

Observa-se a presença de materiais cujas faixas de trabalho especificadas para determinados analitos assumem valores extremamente baixos, o que requer condições que proporcionem

maior intensidade. Entretanto os limites de detecção alcançados só podem ser avaliados após conclusão do processo de calibração do instrumento. Para os casos em que os limites obtidos sejam mais altos que o requerido, é possível estabelecer uma rotina de triagem pela técnica de WD-XRF, ou seja, uma análise via Fluorescência de raios X, direcionando para análise via Absorção Atômica (AA) apenas aquelas amostras que retornarem resultados inferiores aos limites. Esta ação facilita as otimizações também nas análises via AA, que poderá focar somente em amostras de baixos teores. Exemplo: Análise de Cd na amostra 017734 (faixa de trabalho indicada $<10 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd), Análise de Cu nas amostras 017736, 017737 e 017738 (faixa de trabalho indicada $<1 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu).

Interferência espectral na análise de Cádmio: A linha analítica mais energética do Cd, encontra-se bem ao lado de uma das linhas mais energéticas do material que constitui o tubo do equipamento disponível (linha $K\alpha$ do Ródio), causando forte sobreposição. Para contornar esta interferência, fez-se necessário o uso de um filtro (Brass 400), que barra a intensidade do Ródio, resultando em um sinal limpo de Cd que pode ser utilizado na calibração, como demonstrado na Figura 27. Entretanto a atenuação do sinal prejudica a detecção de níveis baixos de cádmio.

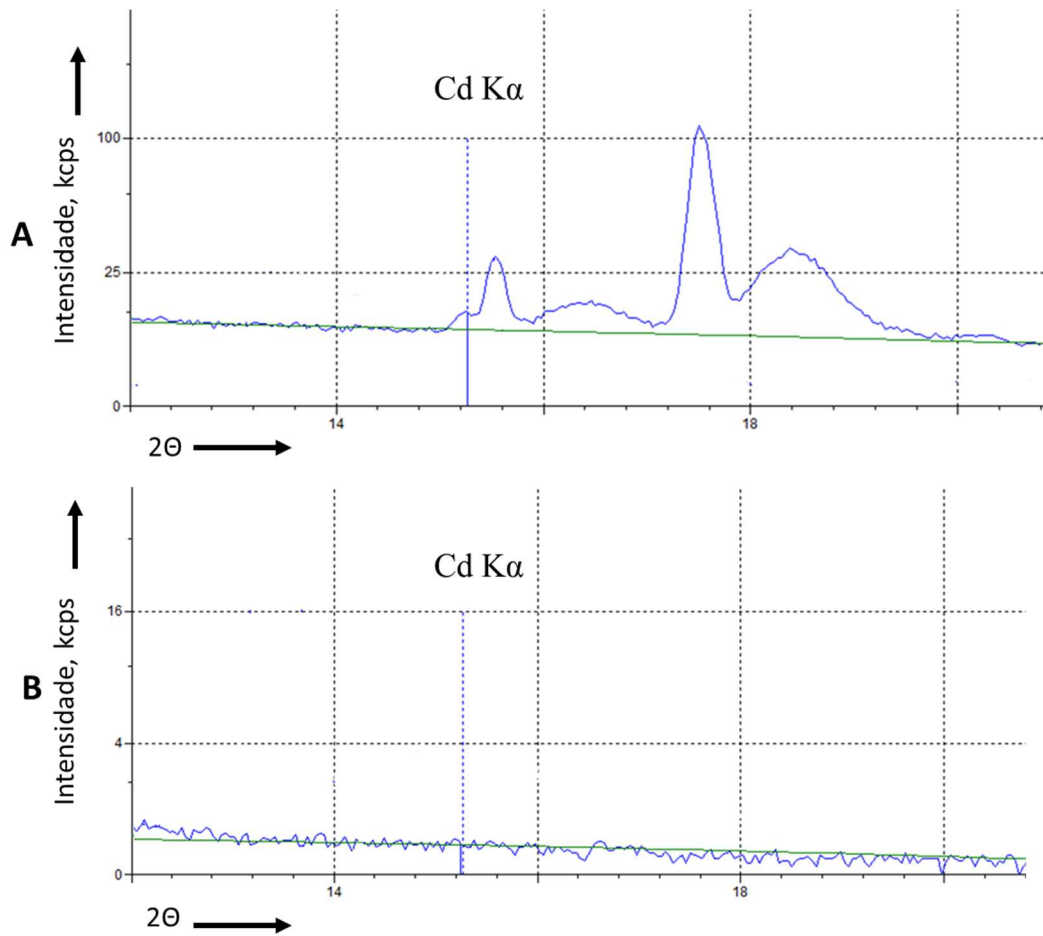


Figura 27: Correção da interferência de sobreposição das linhas de Ródio sobre Cd K α em uma amostra isenta de cádmio, cristal LIF200, detecor SC e colimador de 150 μm . A) Resultado de uma leitura sem filtro, mostrando as linhas proenientes do tubo de Ródio, e com realce da posição esperada para a linha analítica Cd K α na linha tracejada; B) Resultado de uma leitura com uso do filtro Brass, .

Alta absorção do elemento alumínio: dentre os elementos a serem analisados, o alumínio é o mais leve. Devido a fenômenos de espalhamento dos raios X secundários e também de absorção da radiação pelo meio de leitura (hélio), os sinais analíticos para alumínio mostraram-se muito baixos, de forma que o limite de detecção obtido seria muito superior ao valor a ser monitorado nas amostras de rotina. Desta forma optou-se por não incluir o alumínio neste método analítico.

Outras otimizações para análise de elementos traço foram a seleção da máscara do colimador de 37 mm com aumento de 88% da área de leitura em relação à máscara de 27 mm),

e o estabelecimento da operação do tubo em sua potência máxima (para o equipamento utilizado é de 3000 KVA), buscando otimizar a tensão para análise de elementos pesados, ambas ações repercutindo em aumento na intensidade do sinal analítico. A padronização da potência de trabalho do XRF evita variações bruscas de potência, o que aumenta a vida útil do tubo. Além disso, a configuração dos canais com a medida de *background* para todos os elementos presentes em baixos teores, é uma boa prática que melhora a qualidade da análise de elementos traço.

Outro ponto otimizado foi o volume de amostra a ser introduzido na cubeta. Como a radiação penetra a amostra, o sinal fluorescente é dependente da espessura e da natureza (número atômico médio) da amostra. Testes realizados com diferentes volumes de solução diluída de amostra mostraram que a intensidade de todos os elementos variava consideravelmente com o volume. Após a adição de lantânio, aumentando o peso atômico da amostra, foi possível chegar a um volume a partir do qual a intensidade fluorescente manteve-se estável, assim otimizou-se a adição de 5 mL de amostra na cubeta.

Durante os testes investigou-se a estabilidade das amostras submetidas à leitura. Após sucessivas leituras de uma mesma amostra observou-se a formação de um precipitado. O material foi filtrado e o passante foi levado para uma nova leitura. Foi identificada a redução de sinal para o chumbo, como é indicado na Figura 28, indicando sua precipitação. O chumbo forma sulfatos pouco solúveis, e o aquecimento que ocorre com a amostra em função da incidência de raios x pode ter levado à sua precipitação, inviabilizando assim sua determinação por este método.

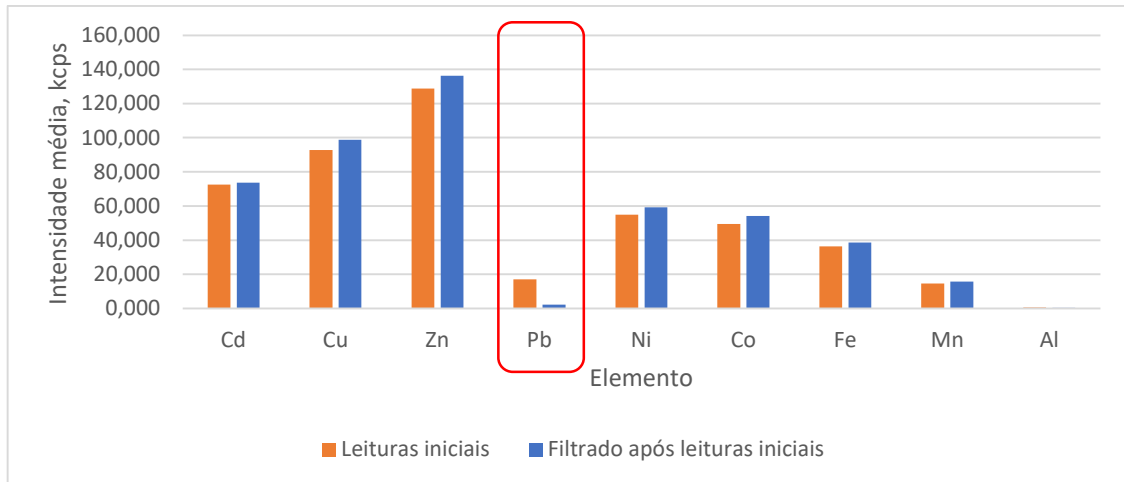


Figura 28: Comparação entre as intensidades medidas em diversos elementos para uma mesma amostra após sucessivas leituras: em laranja leitura inicial, em azul após sucessivas leituras e filtração.

Outra configuração que figura como boa prática, é a correção dos canais através de pastilhas monitoras, que proporciona maior longevidade às curvas de calibração, pois permite a correção da perda de intensidade sofrida pelo tubo a médio e longo prazo. Além disso, a leitura diária de pastilhas monitoras fornece informações importantes a respeito da estabilidade do instrumento.

4.2. Correção da interferência de matriz

Uma vez que as amostras monitoradas apresentam grande variação de matriz ao longo do circuito produtivo, a análise das amostras sem nenhuma etapa de preparação, é inviável, pois as interferências interelementares afetam fortemente estes sistemas. A construção de um método único de análise com abrangência a todas as amostras do circuito, deve portanto levar em conta a correção dessas interferências.

Com este propósito, a otimização desta correção foi realizada partindo-se de duas soluções de matrizes muito diferentes, mas com níveis de zinco bem similares: amostra da solução 17231 (Solução de Zn e Cd) com 186,12 g L⁻¹ de zinco e amostra da solução 17234 (Solução de Zn via 1ª cementação do Cd) com 185,32 g L⁻¹ de zinco, a primeira contendo cádmio em elevada concentração - 43,3 e g L⁻¹, e segunda, obtida após o processo inicial de remoção de cádmio via cementação, apresentando assim níveis já reduzidos de cádmio - 2,8 e g L⁻¹.

Vários testes foram realizados, comparando-se as intensidades do zinco da solução 017231 com a solução 017234, para as quais a relação entre elas para o teor analisado de zinco foi de 100,4%, buscando uma condição em que a relação estivesse próxima a este valor, indicando portanto que amostras de matrizes diferentes mas com teores de zinco similares seja capazes de retornar respostas instrumentais similares.

Como podemos ver na Figura 29, foram testadas diversas possibilidades, como a análise tal qual, que retornou uma relação de 75,6%, a realização de diluições de cerca de 10 a 20 vezes em água ou em solução de ácido cítrico, que reduziam a interferência, mas ainda apresentaram relação de 92,1 a 96,4%, e por fim a realização de diluição combinada com adição de solução de lantânio, para a qual a relação ficou em 101,7%, indicando boas possibilidades para uso como correção de interferências de matriz.

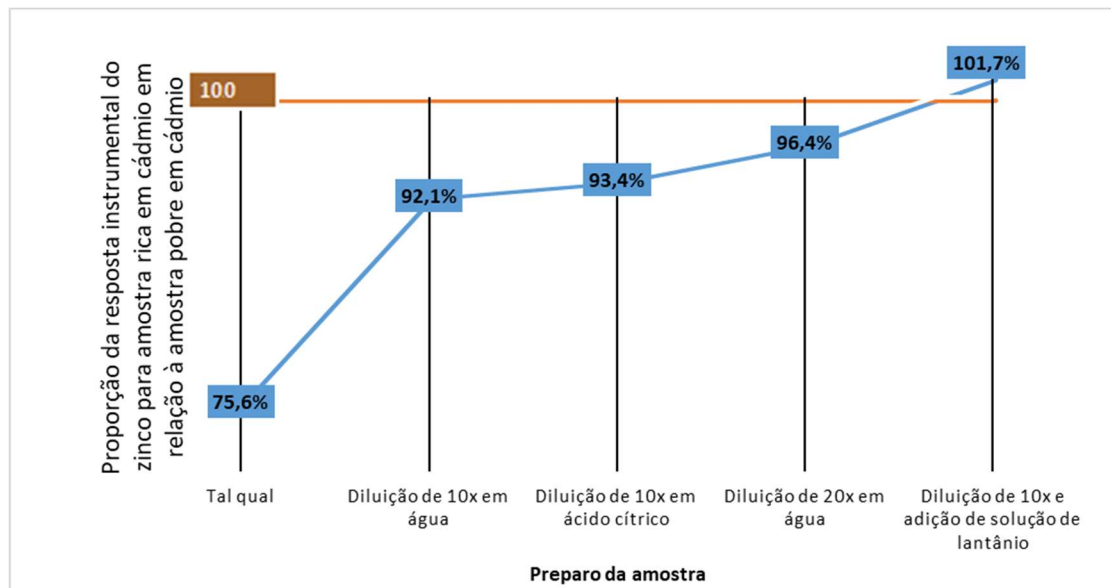


Figura 29: Testes para correção do efeito de matriz

A literatura indica que o lantânio apresenta interferência de sobreposição com a linha analítica de sódio, o que impossibilitaria o uso de lantânio para a determinação de sódio, e alguns testes realizados mostraram que ocorre formação de precipitado com a adição de lantânio em soluções contendo molibdênio. Entretanto sódio não é um analito de interesse e molibdênio não ocorre no processo estudado. Outras interferências com uso do lantânio não foram observadas, assim, seu uso foi adotado neste método.

4.3. Configuração do instrumento

Os testes foram realizados em um espectrômetro de fluorescência de raios x da marca Panalytical, modelo PW 4400. Na otimização do equipamento foram definidas as condições instrumentais indicadas nas Tabela 2 e 7. As leituras foram feitas em atmosfera de Hélio e foi utilizada a máscara do colimador com 37mm de diâmetro. O tempo total para leitura foi de três minutos e quatro segundos.

Tabela 2 - Condições instrumentais

Analito	Zn	Cd	Cu	Rh	La	Fe	Ni	Co	Mn
Linha	K α	K α	K α	K α -C	L α	K α	K α	K α	K α
Cristal	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 220
Colimador	150 μ m	300 μ m	150 μ m	150 μ m	150 μ m	300 μ m	300 μ m	300 μ m	150 μ m
Detector	FL	SC	SC	SC	FL	FL	FL	FL	FL
Filtro	Al (750 μ m)	Latão (400 μ m)	---	---	---	---	---	---	---
kV	60	60	60	30	50	60	60	60	60
mA	50	50	50	75	60	50	50	50	50
Ângulo ($^{\circ}$2T)	41,7786	15,2538	44,996	18,3594	82,9218	57,5308	48,6626	52,8282	95,2876
Background 1,$^{\circ}$2T	1,2402	-0,6438	-0,5932	1,8962	-1,7732	0,7756	1,1648	0,574	-1,4522
Background 2,$^{\circ}$2T	---	0,5444	0,4876	---	---	---	---	---	---
PHD1 LL	20	21	15	25	34	37	22	20	15
PHD1 UL	70	69	78	74	67	67	78	78	68

Tabela 3 - Tempos de leitura e correção de drift

Canal	Tempo (s)	Background	
		Fator	Método
Zn	10		Calc. factors

ZnBg1	10	1	
Cd	10		Calc. factors
CdBg1	10	0,458172	
CdBg2	10	0,541828	
Cu	10		Calc. factors
CuBg1	10	0,4511473	
CuBg2	10	0,5488527	
Rh	10		Calc. factors
RhBg1	10	1	
La	4		---
Fe	10		Calc. factors
FeBg1	10	1	
Ni	10		Calc. factors
NiBg1	10	1	
Co	10		Calc. factors
CoBg1	10	1	
Mn	10		Calc. factors
MnBg1	10	1	

4.4. Preparo da amostra

O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado é extremamente versátil em termos das várias formas possíveis de apresentação das amostras para análise. É possível analisar amostras líquidas, amostras sólidas prensadas, amostras fundidas, amostras polidas, entre outros. Foi preciso, portanto, avaliar qual destas formas de trabalho seria a mais adequada para cada tipo de amostra a ser analisado. O ideal é sempre buscar o método mais simples possível, que seja capaz de retornar resultados com a qualidade requerida.

Abaixo temos a descrição do método de preparo de amostras desenvolvido:

- I. Preparo da solução de lantânio: Transferir 117,36 gramas de óxido de lantânio (La_2O_3) para um béquer de 1000 mL e adicionar vagarosamente 500 mL de solução aquosa de HCl (1:1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL. Avolumar com água e homogeneizar.
- II. Agitar vigorosamente a amostra no frasco em que é recebida, para garantir sua homogeneização. Pipetar 2,5 mL da amostra, 10 mL da solução de lantânio preparada previamente, transferir para balão volumétrico de 25 mL e avolumar com água, realizando assim uma diluição de 10 vezes. Homogeneizar a solução diluída e pipetar 5 mL para uma cubeta preparada para leitura de amostras líquidas do equipamento de XRF, devidamente montada.

III. Montagem da cubeta: A montagem da cubeta precisa ser realizada com cuidado, para garantir que a superfície de leitura esteja perfeitamente regular. Foi utilizado um filme Mylar de 6 um para análise de amostras líquidas da marca Malvern Panalytical (part number 943001526061). A Figura 30 apresenta os componentes necessário para montagem de uma cubeta para a leitura de amostras líquidas.

- Para montagem da cubeta, como demonstrado na Figura 31, é preciso 1) posicionar a peça fêmea sobre o suporte de montagem e então uma folha de filme mylar sobre a peça fêmea; 2) então posicionar a peça macho sobre o filme mylar; 3) e pressionar o conjunto para realizar o encaixe das peças; 4) e então conferir a qualidade da montagem, que deve ser plana e livre de rugosidades. Após a pipetagem da amostra, a tampa é montada para a posterior introdução da cubeta no equipamento.

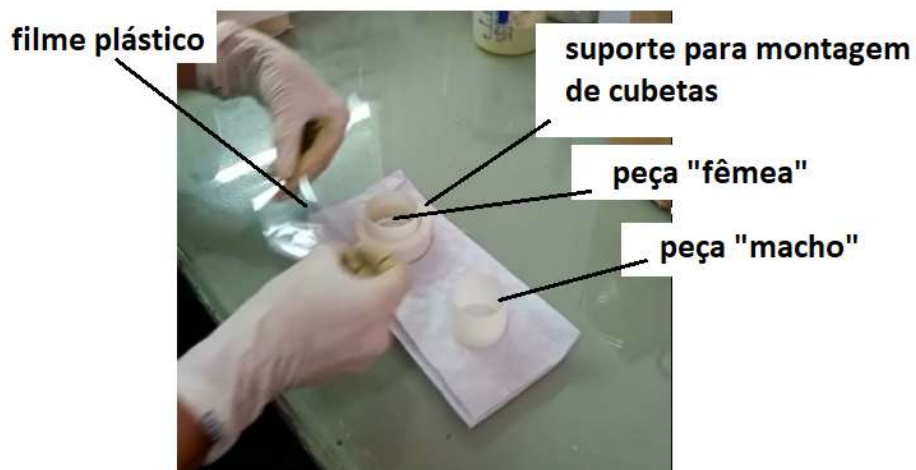


Figura 30: Componentes da montagem de uma cubeta para a leitura de amostras líquidas



Figura 31: Etapas para montagem de uma cubeta para análise de soluções. 1) colocação do filme plástico; 2) Posicionamento da peça externa; 3) encaixe das peças; 4) Cubeta montada.

4.5. Construção da curva de calibração

A curva de calibração foi preparada utilizando soluções multielementares com concentrações conhecidas para os seguintes elementos: Zn, Cd, Cu, Fe, Ni, Co e Mn. Para construção da curva de calibração, foram utilizados reagentes de elevado grau de pureza, das marcas Merck ou Sigma Aldrich bem como soluções padrão comerciais da marca Specsol.

Inicialmente foram preparadas as soluções intermediárias conforme descrito na Tabela 4, cujas concentrações são apresentadas na Tabela 5. A partir das soluções intermediárias bem

como de uma solução padrão comercial de 10.000 mg L⁻¹ de cádmio, foram preparadas as soluções de calibração conforme indicado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, adicionando sempre 10 mL de solução de lantânio 117 g L⁻¹.

Tabela 4 - Condições de preparo das soluções aquosas intermediárias, provenientes de sais e metais puros

Analito:	Zn	Cd	Cu	Fe	Ni	Co	Mn	
Reagente utilizado:	ZnSO ₄ x 1H ₂ O	Cd metálico	CuSO ₄ x 5H ₂ O	FeSO ₄ x 7H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	CoSO ₄ x 7H ₂ O	MnSO ₄ x 1H ₂ O	
Teor do metal no reagente:	36,43 %	99,999 %	25,45 %	20,088 %	22,33 %	20,98 %	32,51 %	
Solução intermediária	Volume do balão	massa a ser pesada (g)						
SI-01	500	82,3422	---	0,5894	3,1114	2,7989	0,0596	0,0385
SI-02	100	1,3724	---	1,9645	0,0622	0,0560	0,0596	0,0385
SI-03	100	0,0823	---	5,8936	0,0124	0,0112	0,5957	0,3845
SI-04	500	82,3422	0,1500	---	---	---	---	---
SI-05	100	1,3724	5,0005	---	---	---	---	---

Tabela 5 - Concentração das soluções intermediárias

Solução Intermediária	Zn (g L ⁻¹)	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)
SI-01	60,00	-	0,30	1250	1250	25	25
SI-02	5,00	-	5,00	125	125	125	125
SI-03	0,30	-	15,00	25	25	1250	1250
SI-04	60,00	0,30	-	-	-	-	-
SI-05	5,00	50,00	-	-	-	-	-

Tabela 6 - Condições de preparo dos padrões de calibração

Identificação da solução de calibração	Solução intermediária utilizada	Aliquota da solução intermediária (mL)	Volume da solução de cádmio 10.000(mg L ⁻¹)	Volume da solução de lantânio (mL)	Volume do balão (mL)
Sol-01	SI-01	1,00	---	10,00	25
Sol-02	SI-01	2,00	---	10,00	25
Sol-03	SI-01	3,00	---	10,00	25
Sol-04	SI-01	5,00	---	10,00	25
Sol-05	SI-01	7,00	---	10,00	25
Sol-06	SI-01	9,00	---	10,00	25
Sol-07	SI-01	10,00	---	10,00	25
Sol-08	SI-02	1,00	---	10,00	25
Sol-09	SI-02	2,00	---	10,00	25
Sol-10	SI-02	3,00	---	10,00	25
Sol-11	SI-02	5,00	---	10,00	25
Sol-12	SI-02	7,00	---	10,00	25
Sol-13	SI-02	9,00	---	10,00	25
Sol-14	SI-02	10,00	---	10,00	25
Sol-15	SI-03	1,00	0,50	10,00	25
Sol-16	SI-03	2,00	1,00	10,00	25
Sol-17	SI-03	3,00	1,50	10,00	25
Sol-18	SI-03	5,00	2,50	10,00	25
Sol-19	SI-03	7,00	3,50	10,00	25
Sol-20	SI-03	9,00	4,50	10,00	25
Sol-21	SI-03	10,00	5,00	10,00	25
Sol-22	SI-04	1,00	---	10,00	25
Sol-23	SI-04	2,00	---	10,00	25
Sol-24	SI-04	3,00	---	10,00	25
Sol-25	SI-04	5,00	---	10,00	25
Sol-26	SI-04	7,00	---	10,00	25
Sol-27	SI-04	9,00	---	10,00	25
Sol-28	SI-04	10,00	---	10,00	25
Sol-29	SI-05	1,00	---	10,00	25
Sol-30	SI-05	2,00	---	10,00	25
Sol-31	SI-05	3,00	---	10,00	25
Sol-32	SI-05	5,00	---	10,00	25
Sol-33	SI-05	7,00	---	10,00	25
Sol-34	SI-05	9,00	---	10,00	25
Sol-35	SI-05	10,00	---	10,00	25

Após o preparo cada solução de calibração foi lida no espectrômetro de fluorescência de raios X, seguindo o mesmo procedimento de montagem de cubeta e usando uma alíquota de 5 mL para cada cubeta. Suas concentrações finais são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 - Concentrações das soluções de calibração

Identificação da solução de calibração	Zn (g L⁻¹)	Cd (g L⁻¹)	Cu (g L⁻¹)	Fe (mg L⁻¹)	Ni (mg L⁻¹)	Co (mg L⁻¹)	Mn (mg L⁻¹)
Sol-01	2,40	---	0,01	50	50	1	1
Sol-02	4,80	---	0,02	100	100	2	2
Sol-03	7,20	---	0,04	150	150	3	3
Sol-04	12,00	---	0,06	250	250	5	5
Sol-05	16,80	---	0,08	350	350	7	7
Sol-06	21,60	---	0,11	450	450	9	9
Sol-07	24,00	---	0,12	500	500	10	10
Sol-08	0,20	---	0,20	5	5	5	5
Sol-09	0,40	---	0,40	10	10	10	10
Sol-10	0,60	---	0,60	15	15	15	15
Sol-11	1,00	---	1,00	25	25	25	25
Sol-12	1,40	---	1,40	35	35	35	35
Sol-13	1,80	---	1,80	45	45	45	45
Sol-14	2,00	---	2,00	50	50	50	50
Sol-15	0,01	0,20	0,60	1	1	50	50
Sol-16	0,02	0,40	1,20	2	2	100	100
Sol-17	0,03	0,60	1,80	3	3	150	150
Sol-18	0,05	1,00	3,00	5	5	250	250
Sol-19	0,07	1,40	4,20	7	7	350	350
Sol-20	0,09	1,80	5,40	9	9	450	450
Sol-21	0,10	2,00	6,00	10	10	500	500
Sol-22	2,40	0,01	---	---	---	---	---
Sol-23	4,80	0,02	---	---	---	---	---
Sol-24	7,20	0,04	---	---	---	---	---
Sol-25	12,00	0,06	---	---	---	---	---
Sol-26	16,80	0,08	---	---	---	---	---
Sol-27	21,60	0,11	---	---	---	---	---
Sol-28	24,00	0,12	---	---	---	---	---
Sol-29	0,20	2,00	---	---	---	---	---
Sol-30	0,40	4,00	---	---	---	---	---
Sol-31	0,60	6,00	---	---	---	---	---
Sol-32	1,00	10,00	---	---	---	---	---
Sol-33	1,40	14,00	---	---	---	---	---
Sol-34	1,80	18,00	---	---	---	---	---
Sol-35	2,00	20,00	---	---	---	---	---

5. Resultados e Discussão

5.1. Curvas de calibração

As regressões foram calculadas diretamente a partir do software SuperQ bem como via Excel (Microsoft Office), e são apresentadas nas Figuras de 32 a 38. Para zinco, cobre e cádmio, que apresentam curvas de calibração com faixas de concentração muito extensas, a intensidade do analito foi dividida pela intensidade da linha de ródio e foi utilizado o modelo quadrático.

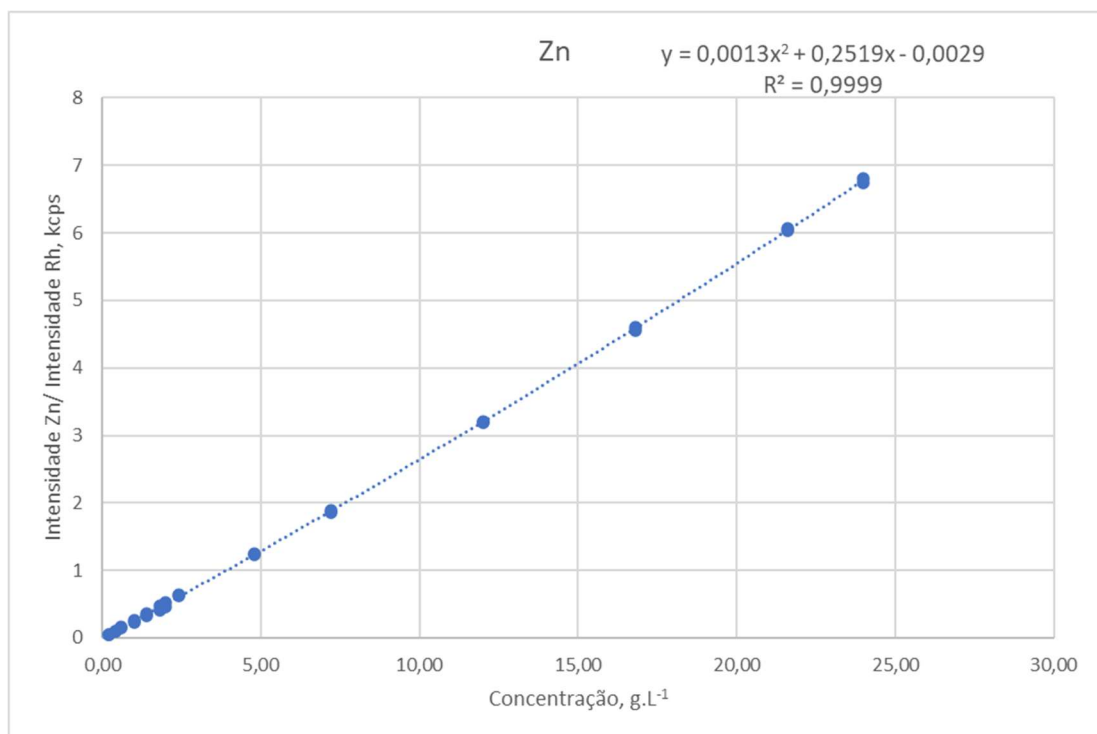


Figura 32: Curva de calibração para Zinco.

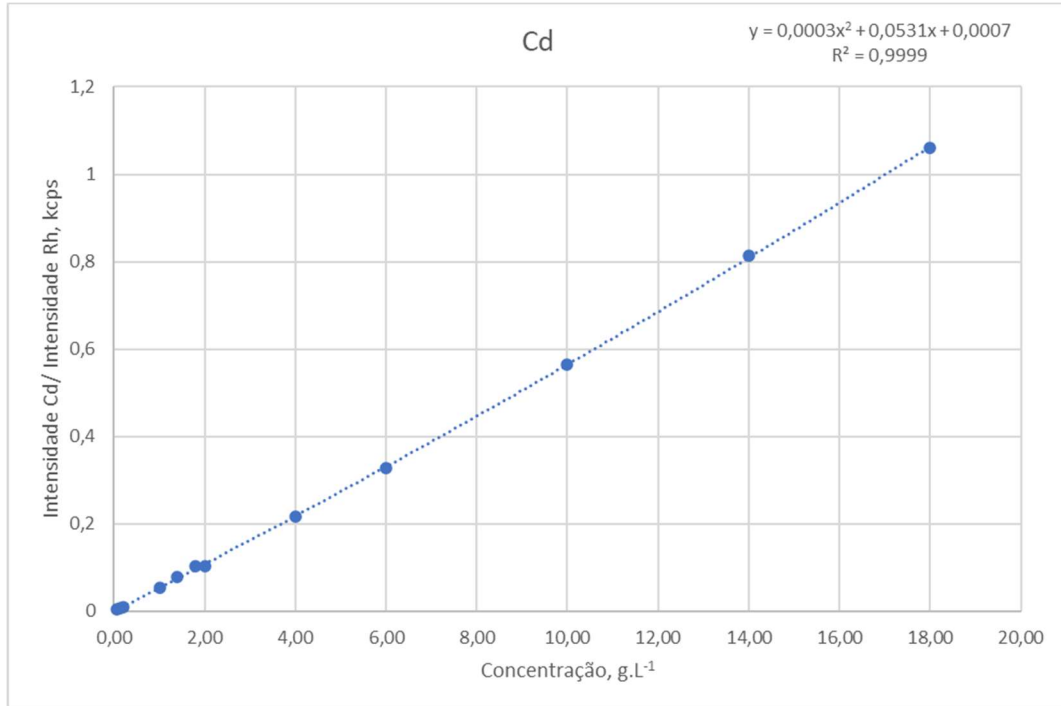


Figura 33: Curva de calibração para Cádmiio.

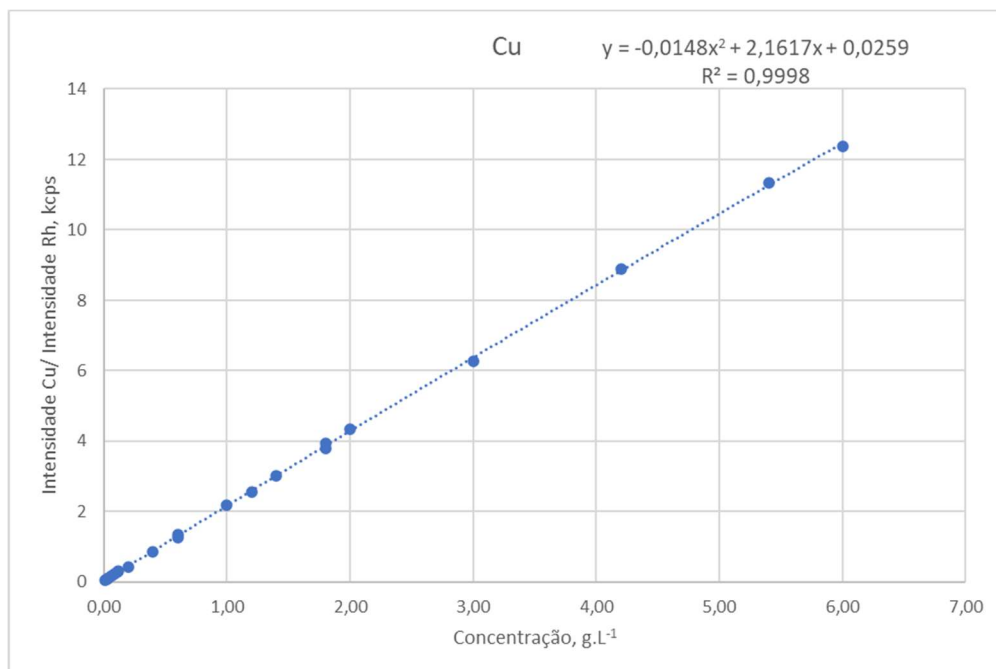


Figura 34: Curva de calibração para Cobre.

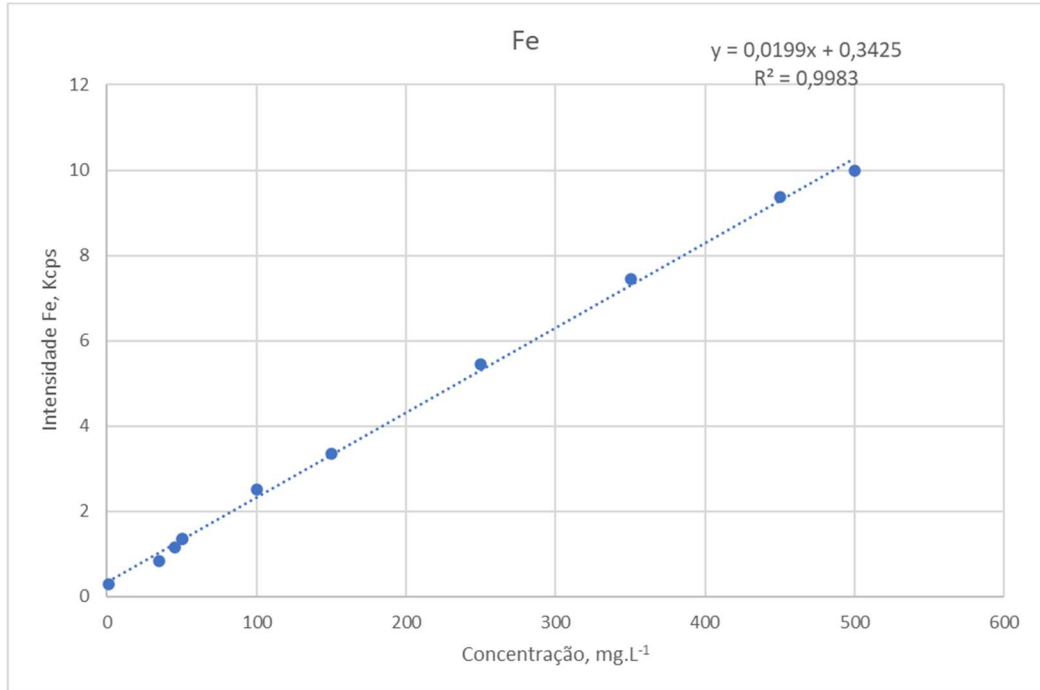


Figura 35: Curva de calibração para Ferro.

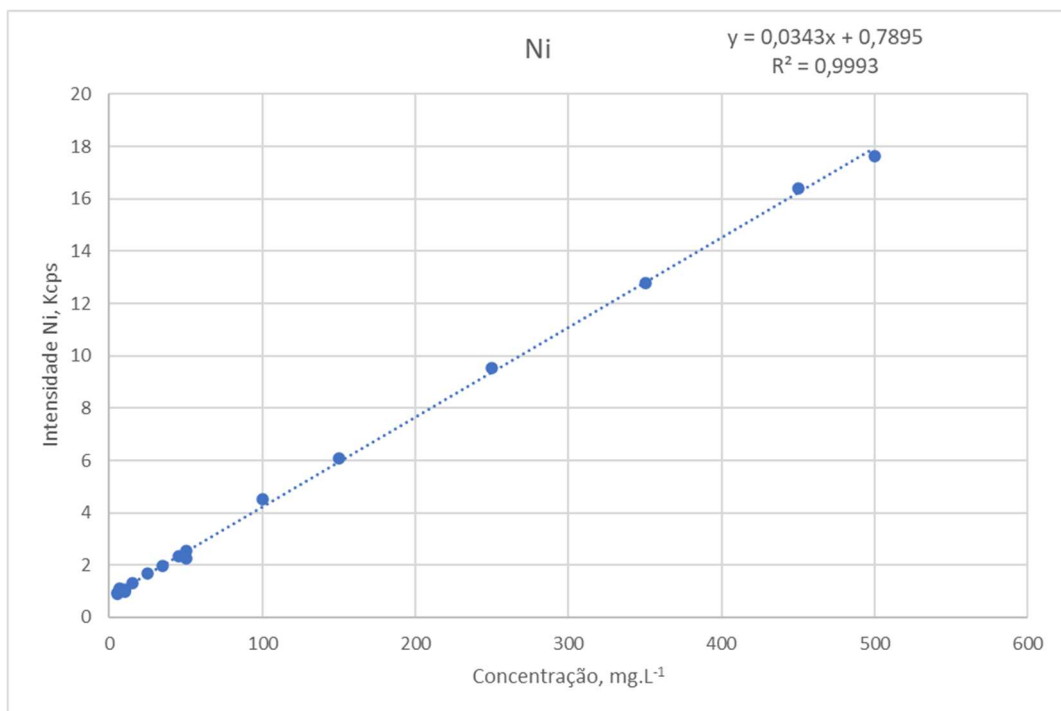


Figura 36: Curva de calibração para Níquel.

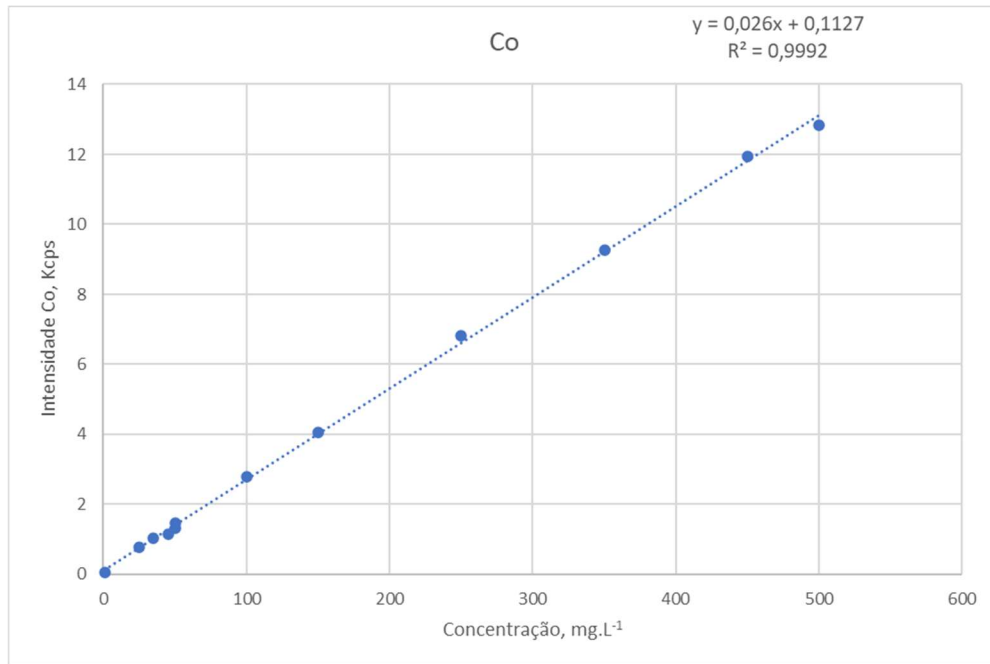


Figura 37: Curva de calibração para Cobalto.

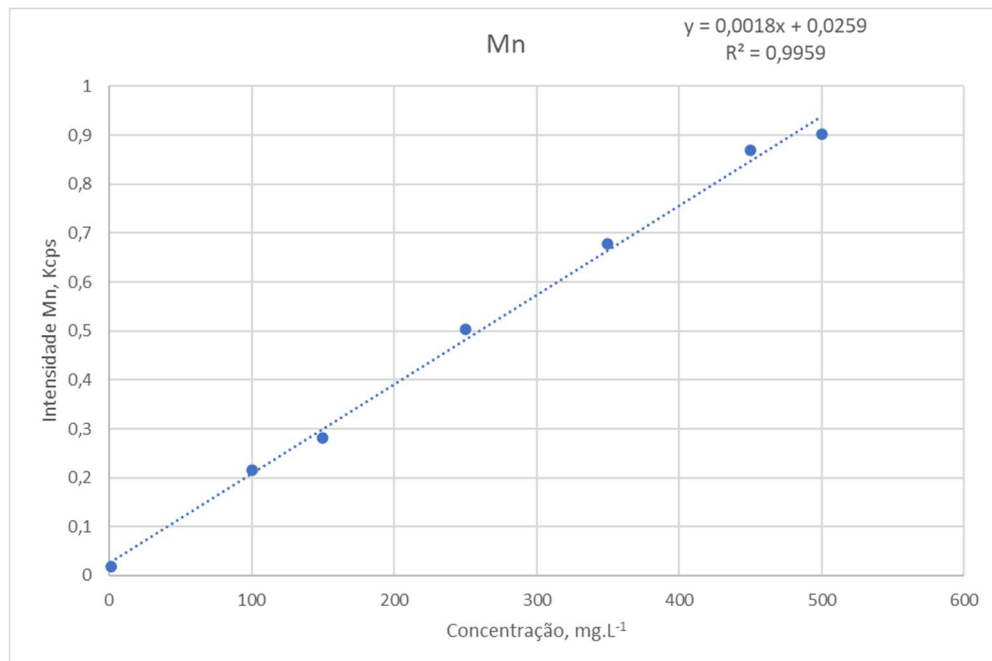


Figura 38: Curva de calibração para Manganês.

Foram realizadas análises dos resíduos, representados graficamente nas figuras de 39 a 45, de onde verificou-se a homocedasticidade dos modelos utilizados.

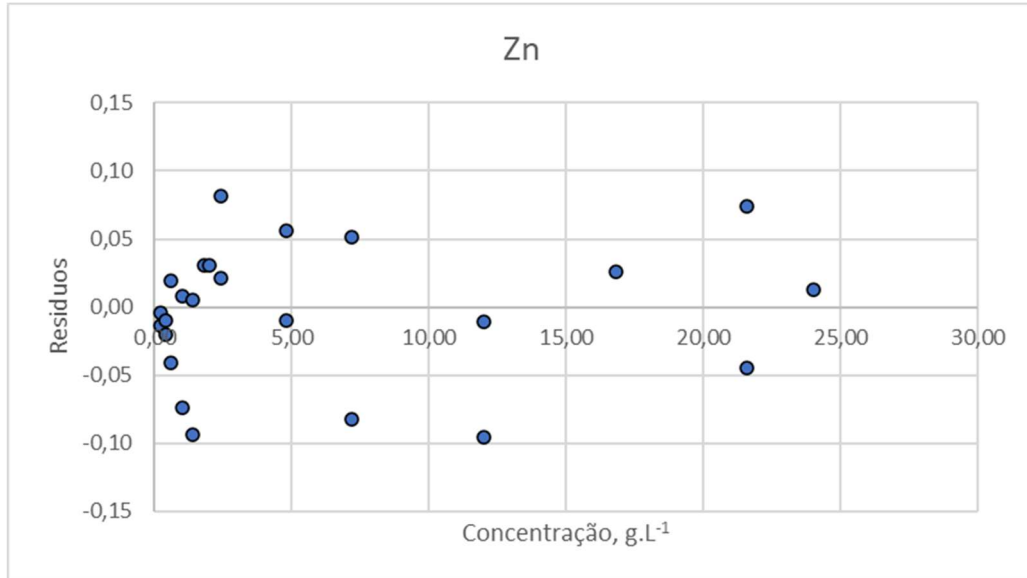


Figura 39: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Zinco

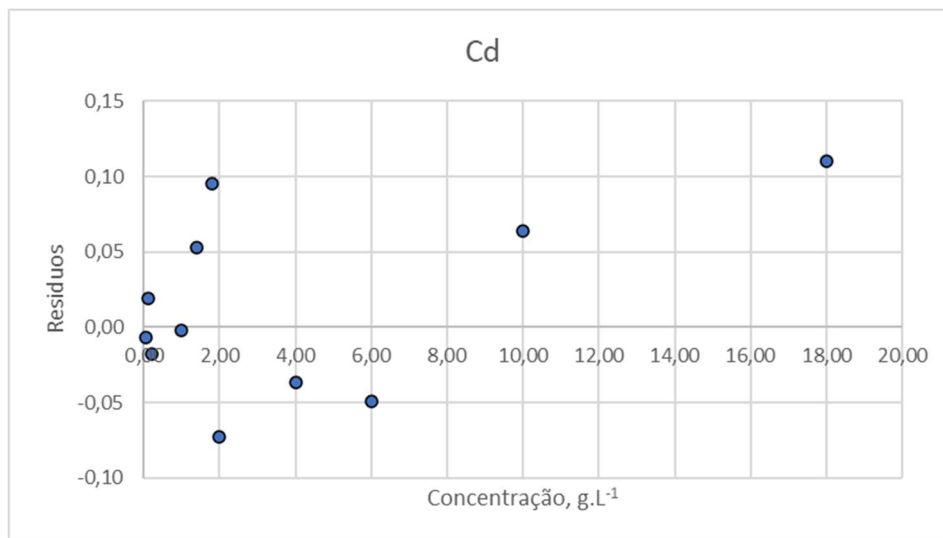


Figura 40: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cádmio

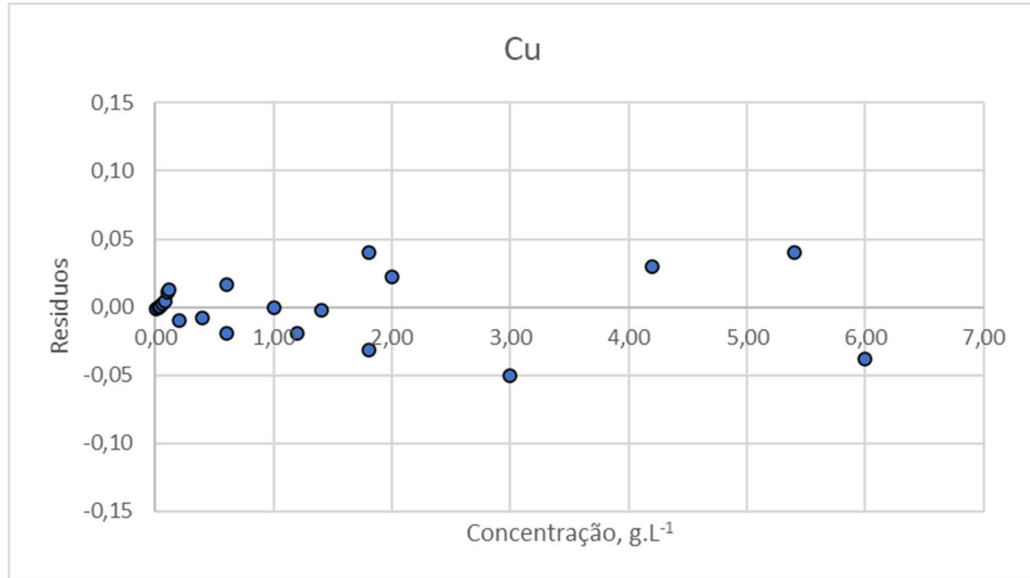


Figura 41: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cobre

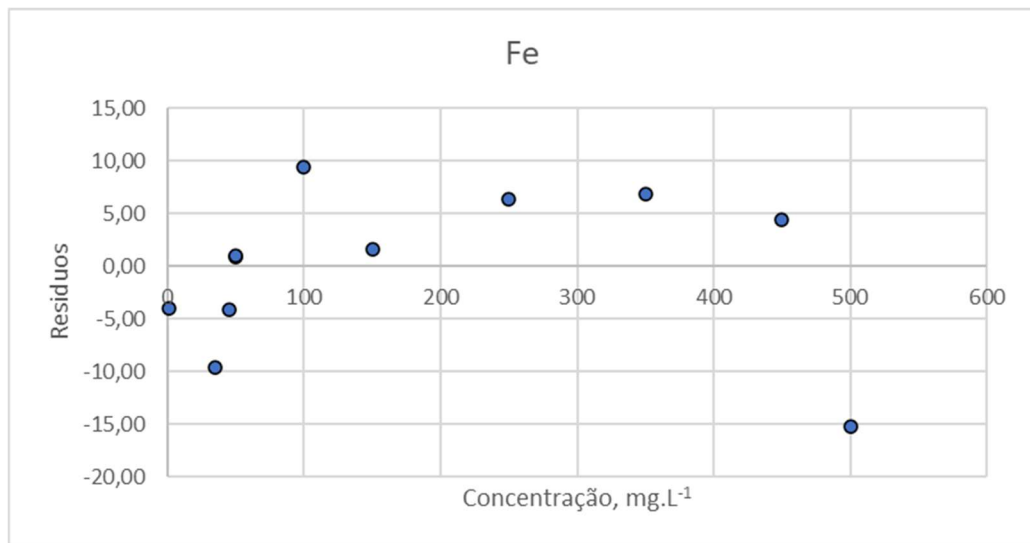


Figura 42: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Ferro

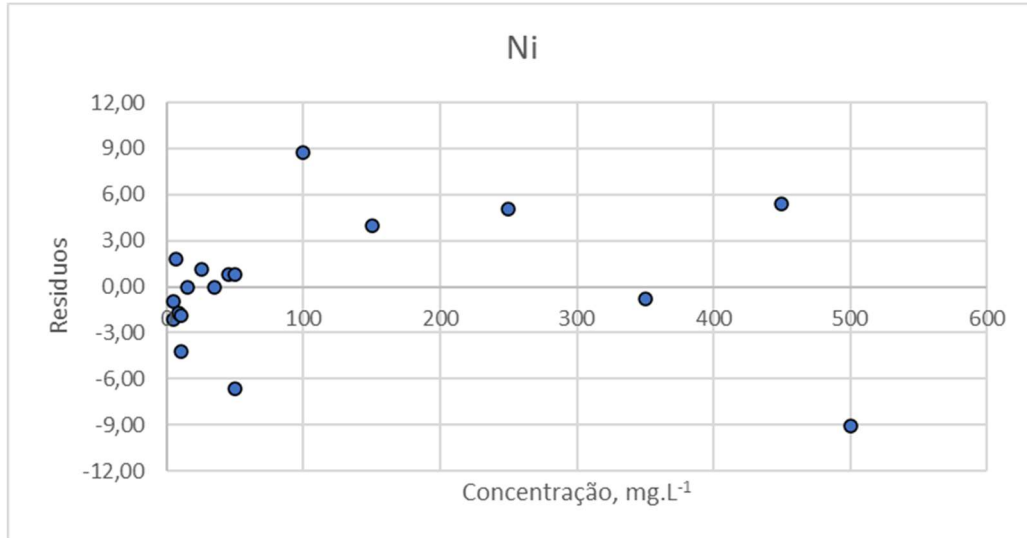


Figura 43: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Níquel

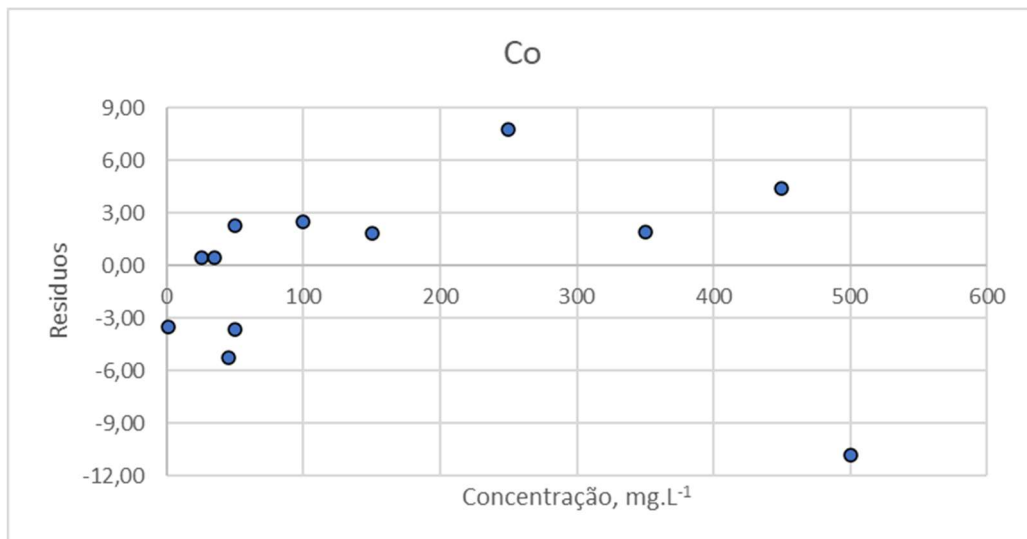


Figura 44: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Cobalto.

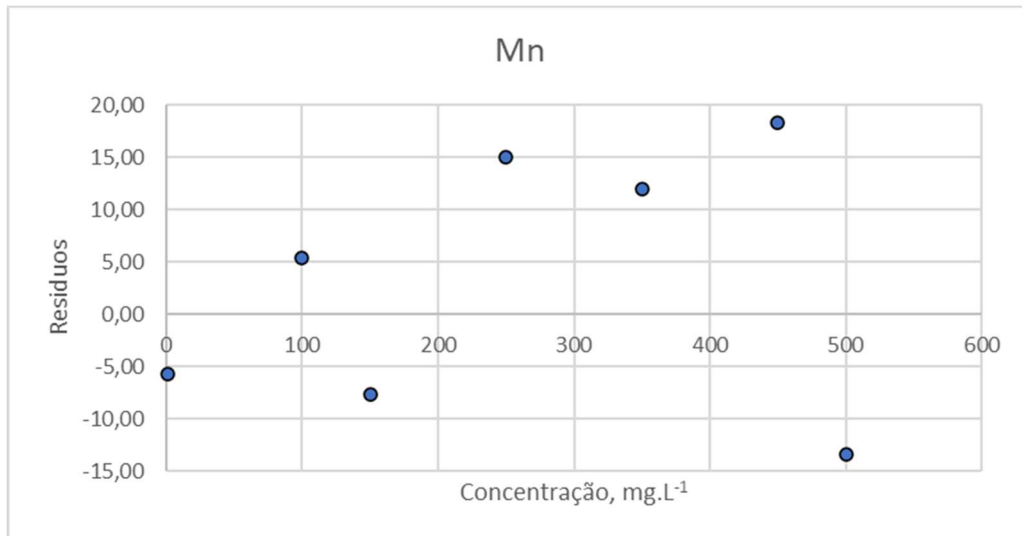


Figura 45: Gráfico de resíduos para a curva de calibração de Manganês.

5.2. Identidade, seletividade e especificidade

A confirmação da identidade consiste em garantir que o sinal produzido na medida, que é atribuído ao analito, seja de fato devido ao analito presente na amostra, e não decorrente da presença de algo química ou fisicamente semelhante, ou que surja como uma coincidência. Seletividade e especificidade são parâmetros que avaliam a confiabilidade do dado na presença de interferentes [34].

Para avaliação destes parâmetros, sete amostras de solução 017234, que contém teores significativos para todos os elementos calibrados, foram analisadas pelo método proposto por XRF e por um método independente, AA. As análises via absorção atômica foram realizadas tanto no laboratório da Multitecnica, MTI, quanto no laboratório parceiro da Nexa Resources, Nexa. O teste Z Score foi aplicado para auxiliar na comparação entre as análises, de onde interpreta-se como desempenho satisfatório os resultados que obtiverem valor absoluto de Z inferior a 2; entre 2 e 3 considera-se desempenho questionável; acima de 3 considera-se desempenho insatisfatório [35]. O Z Score é calculado em relação à média dos valores obtidos através da fórmula [35]:

$$Z \text{ score} = \frac{\text{Valor medido} - \text{Valor médio}}{\text{desvio padrão}}$$

As tabelas 8 a 14 expressam a comparação entre os resultados obtidos, para cada elemento. Para todos os analitos os resultados mostraram-se satisfatórios.

Tabela 8 - Resultados de comparação interlaboratorial para Zn em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	100,00	101,06	101,20	100,75	0,65	-1,15	0,47	0,68
408	105,85	104,28	103,99	104,70	1,00	1,14	-0,43	-0,71
411	105,30	104,49	107,60	105,80	1,61	-0,31	-0,81	1,12
413	112,20	110,97	116,80	113,32	3,07	-0,36	-0,77	1,13
414	125,70	121,28	126,96	124,64	2,99	0,35	-1,13	0,78
415	121,70	126,02	124,99	124,24	2,25	-1,12	0,79	0,34
416	121,50	122,83	122,71	122,34	0,73	-1,15	0,66	0,49

Tabela 9 - Resultados de comparação interlaboratorial para Cd em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	62,87	58,86	59,77	60,50	2,10	1,13	-0,78	-0,35
408	52,96	50,29	44,66	49,30	4,24	0,86	0,23	-1,10
411	47,14	44,42	44,02	45,19	1,70	1,15	-0,46	-0,69
413	58,61	54,70	58,02	57,11	2,11	0,71	-1,14	0,43
414	59,90	55,66	60,99	58,85	2,82	0,37	-1,13	0,76
415	56,98	54,63	53,71	55,11	1,68	1,11	-0,28	-0,83
416	56,85	52,23	49,04	52,71	3,93	1,06	-0,12	-0,93

Tabela 10 - Resultados de comparação interlaboratorial para Cu em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	22,84	23,67	24,15	23,55	0,66	-1,08	0,18	0,90
408	35,46	34,81	31,87	34,04	1,91	0,74	0,40	-1,14
411	34,50	35,09	33,63	34,41	0,74	0,13	0,93	-1,06
413	34,70	34,66	37,79	35,72	1,80	-0,56	-0,59	1,15
414	34,96	34,68	35,13	34,92	0,23	0,16	-1,07	0,91
415	32,60	33,75	32,30	32,88	0,77	-0,37	1,13	-0,76
416	30,68	31,29	29,97	30,65	0,66	0,05	0,97	-1,02

Tabela 11 - Resultados de comparação interlaboratorial para Fe em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	0,79	0,71	0,66	0,72	0,06	1,05	-0,12	-0,94
408	1,04	0,88	0,79	0,90	0,12	1,08	-0,19	-0,89
411	1,36	1,24	1,30	1,30	0,06	0,99	-1,01	0,02
413	1,12	1,11	1,11	1,11	0,00	0,91	0,16	-1,07
414	1,36	1,29	1,21	1,29	0,08	0,96	0,07	-1,03
415	1,41	1,40	1,28	1,36	0,08	0,63	0,52	-1,15
416	1,20	1,14	1,01	1,12	0,10	0,86	0,23	-1,10

Tabela 12 - Resultados de comparação interlaboratorial para Ni em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	0,69	0,65	0,69	0,68	0,02	0,54	-1,15	0,62
408	0,95	0,95	0,94	0,95	0,00	0,69	0,46	-1,15
411	0,84	0,89	0,94	0,89	0,05	-1,00	0,00	1,00
413	1,07	1,10	0,99	1,05	0,06	0,26	0,85	-1,10
414	1,14	1,15	0,99	1,09	0,09	0,52	0,63	-1,15
415	1,05	1,13	1,02	1,07	0,06	-0,30	1,12	-0,81
416	1,05	1,10	1,07	1,07	0,02	-0,94	1,05	-0,11

Tabela 13 - Resultados de comparação interlaboratorial para Co em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	0,93	0,82	0,88	0,88	0,06	0,97	-1,03	0,06
408	1,20	1,15	1,16	1,17	0,03	1,14	-0,71	-0,43
411	1,27	1,10	1,16	1,18	0,09	1,08	-0,90	-0,18
413	1,27	1,19	1,09	1,18	0,09	0,96	0,07	-1,03
414	1,38	1,22	1,11	1,24	0,14	1,05	-0,10	-0,95
415	1,16	1,19	1,11	1,16	0,04	0,11	0,94	-1,05
416	1,21	1,19	1,12	1,17	0,05	0,83	0,29	-1,11

Tabela 14 - Resultados de comparação interlaboratorial para Mn em amostra 017224.

Amostra	Nexa/AA	XRF	AA	média	desvio padrão	Z score		
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹			Nexa/AA	XRF	AA
405	0,78	0,84	0,83	0,82	0,03	-1,14	0,71	0,43
408	0,95	1,04	1,05	1,01	0,06	-1,15	0,51	0,65
411	0,89	1,01	1,00	0,97	0,06	-1,15	0,66	0,49
413	0,98	1,08	0,93	1,00	0,08	-0,26	1,10	-0,85
414	0,99	1,09	0,92	1,00	0,08	-0,11	1,05	-0,94
415	0,92	1,07	0,96	0,98	0,08	-0,85	1,10	-0,25
416	0,91	0,97	0,95	0,94	0,03	-1,11	0,82	0,29

5.3. Acurácia

A acurácia de medição expressa o quão perto um único resultado se encontra, do valor de referência. A validação do método busca investigar a acurácia dos resultados avaliando efeitos sistemáticos e aleatórios, sendo geralmente estudada como dois componentes: exatidão e precisão [34].

5.3.1. Exatidão (trueness)

A exatidão da medição é uma expressão de quão próxima a média de um número infinito de resultados (produzidos pelo método) está de um valor de referência. Como não é possível realizar um número infinito de medições, a exatidão não pode ser de fato medida. Podemos, no entanto, fazer uma avaliação prática, normalmente expressa quantitativamente em termos de “bias”, ou “viés” [34].

Uma determinação prática do viés depende da comparação dos resultados do método candidato com um valor de referência adequado. Três abordagens gerais estão disponíveis: a) análise de materiais de referência, b) experimentos de recuperação usando amostras enriquecidas e c) comparação com resultados obtidos com outro método. Os estudos de viés devem abranger o escopo do método e podem, portanto, exigir a análise de diferentes tipos de amostras e/ou diferentes níveis de analito. Para conseguir isso, uma combinação dessas diferentes abordagens geralmente é necessária [34].

O teste de recuperação é executado realizando a adição de uma porção conhecida do analito à amostra, e comparando o resultado obtido com o esperado, através da fórmula [34]:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Valor Obtido}}{\text{Valor Esperado}} * 100$$

Este teste foi realizado para o analito Zn, que está presente em todas as amostras do circuito. Para este teste foi feita a adição de diferentes volumes de uma solução 100g L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O P.A., a diferentes alíquotas de 10 mL de uma mesma amostra. A amostra sem adição, e as

alíquotas com adição de Zn foram submetidas a leitura, e os resultados obtidos foram comparados com os valores teóricos. Os resultados são apresentados na tabela 15. Em todos os casos observa-se recuperação próxima de 100%.

Tabela 15 - Resultados do teste de recuperação.

Identificação	Volume de amostra (mL)	Volume de solução 100g L ⁻¹ de Zn (mL)	Volume final (L)	Resultados XRF Zn g L ⁻¹	Valor esperado Zn g L ⁻¹	Recuperação (%)
17224/410	10,00	0,00	0,100	90,27	---	---
SOL A	10,00	0,50	0,100	98,16	95,27	103,03
SOL B	10,00	4,00	0,100	132,99	130,27	102,09
SOL C	10,00	8,00	0,100	173,31	170,27	101,78

Pode ser possível avaliar o viés comparando os resultados do método candidato com aqueles obtidos a partir de um método alternativo. Existem dois tipos gerais de métodos alternativos que podem ser encontrados – um método de referência ou um método atualmente em uso rotineiro no laboratório [34].

Um método de referência destina-se a fornecer um valor de referência aceito para a propriedade que está sendo medida e geralmente fornecerá resultados com menor incerteza que o método candidato. Um tipo específico de método de referência é um método primário. O segundo caso surge quando o objetivo da validação é demonstrar que o método candidato fornece resultados equivalentes a um método existente. Aqui o objetivo é estabelecer que não existe qualquer enviesamento significativo em relação aos resultados produzidos pelo método existente (embora este método possa, ele próprio, ser tendencioso) [34].

Em ambos os casos, são comparados os resultados dos métodos candidatos e alternativos, para a mesma amostra ou amostras. As amostras podem ser materiais de referência internos ou simplesmente amostras de teste típicas. A vantagem desta abordagem é que os materiais não precisam ser certificados, pois o método alternativo fornece o valor de referência. O método pode, portanto, ser testado em amostras reais que são representativas daquelas que serão encontradas rotineiramente pelo laboratório [34].

Para este teste diversas amostras foram analisadas em paralelo, pelo método desenvolvido, XRF e pela técnica de Absorção Atômica, AA. O viés, ou bias (b) foi calculado pelas expressões:

$$b = x - x_{ref}$$

$$b(\%) = \frac{x - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100$$

As alíquotas de amostra coletadas são reduzidas, dessa forma as análises não ocorreram em duplicata, tendo sido feita apenas uma determinação por XRF e outra por AA, e a comparação se deu ao longo de diferentes dias, com análises sendo realizadas por diversos analistas, e cobrindo ampla faixa de concentrações, por se tratarem de amostras reais. Os testes refletem, portanto, as mais altas condições de variação que se possa encontrar na rotina.

Os resultados são apresentados nas tabelas 19 a 23, por faixas de concentração para os casos em que a calibração cobre uma faixa de trabalho, com os valores de b , $b\%$ e $r\%$ calculados, e também, em gráficos de correlação entre os métodos XRF e AA. Observaram-se alta correlação entre os diferentes métodos de análise para os elementos Zn, Cu, Cd, Fe, Ni, Co e Mn, e as recuperações ficaram entre 90 a 110% para as concentrações mais altas e entre 80 e 120% para outras faixas de concentração.

Tabela 16 - Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017234/405	101,06	101,20	-0,14	-0,14	99,86
017234/408	104,28	103,99	0,29	0,28	100,28
017234/411	104,49	107,60	-3,10	-2,88	97,12
017234/413	110,97	116,80	-5,83	-4,99	95,01
017234/414	121,28	126,96	-5,68	-4,48	95,52
017234/415	126,02	124,99	1,02	0,82	100,82
017234/416	122,83	122,71	0,12	0,10	100,10
017231/1103	142,21	138,39	3,82	2,76	102,76
017231/1104	146,26	147,36	-1,10	-0,75	99,25
017231/1112	155,83	156,11	-0,28	-0,18	99,82
017231/1137	150,49	148,08	2,41	1,63	101,63
017231/1147	148,24	149,27	-1,03	-0,69	99,31
017232/531	148,77	146,26	2,51	1,72	101,72
017232/532	170,91	169,12	1,79	1,06	101,06
017232/535	157,15	159,30	-2,15	-1,35	98,65
017232/554	157,57	157,76	-0,19	-0,12	99,88

017232/565	159,72	158,39	1,33	0,84	100,84
017232/600	174,59	174,72	-0,13	-0,07	99,93
017234/928	161,62	156,12	5,50	3,52	103,52
017234/932	169,76	172,23	-2,47	-1,43	98,57
017234/948	172,70	170,66	2,04	1,19	101,19
017234/949	171,64	173,39	-1,75	-1,01	98,99
017234/951	176,67	175,98	0,69	0,39	100,39
017234/955	167,80	163,95	3,85	2,35	102,35
017234/957	173,89	166,10	7,79	4,69	104,69
017234/967	175,13	174,09	1,04	0,60	100,60
017234/968	173,82	172,37	1,45	0,84	100,84
017234/972	187,92	190,02	-2,10	-1,10	98,90
017234/976	189,60	187,93	1,67	0,89	100,89
017224/405	99,21	100,00	-0,79	-0,79	99,21
017224/408	105,41	105,85	-0,44	-0,41	99,59
017224/411	100,77	105,30	-4,53	-4,30	95,70
017224/413	111,44	112,20	-0,76	-0,68	99,32
017224/414	121,85	125,70	-3,85	-3,06	96,94
017224/415	125,46	121,70	3,76	3,09	103,09
017224/416	126,18	121,50	4,68	3,85	103,85

Tabela 17 - Zinco: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração baixa

Identificação	XRF (g L⁻¹)	AA (g L⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017737/1175	36,12	36,84	-0,72	-1,95	98,05
017737/1177	35,53	36,71	-1,18	-3,21	96,79
017737/1179	34,71	37,09	-2,38	-6,42	93,58
017737/1183	34,48	37,39	-2,91	-7,78	92,22
017737/1185	34,89	36,24	-1,35	-3,73	96,27
017737/1187	34,79	36,32	-1,53	-4,21	95,79
017737/1189	35,91	37,05	-1,14	-3,08	96,92
017737/1191	37,16	34,42	2,74	7,96	107,96
017737/1193	36,44	33,75	2,69	7,97	107,97
017737/1195	37,21	34,14	3,07	8,99	108,99
017737/1200	37,15	36,86	0,29	0,79	100,79
017737/1202	36,54	37,42	-0,88	-2,35	97,65
017737/1204	35,76	37,09	-1,33	-3,59	96,41
017737/1208	35,56	35,57	-0,01	-0,03	99,97
017737/1210	35,96	37,02	-1,06	-2,86	97,14
017737/1212	35,64	37,55	-1,91	-5,09	94,91
017737/1216	35,73	37,73	-2,00	-5,30	94,70
017737/1218	35,84	38,00	-2,16	-5,68	94,32
017737/1220	36,64	36,90	-0,26	-0,70	99,30
017737/1222	36,73	36,24	0,49	1,35	101,35
017737/1224	38,23	35,98	2,25	6,25	106,25
017737/1228	36,18	32,80	3,38	10,30	110,30
017737/1230	36,28	36,60	-0,32	-0,87	99,13
017738/1249	36,56	36,86	-0,30	-0,81	99,19
017738/1251	36,38	37,44	-1,06	-2,83	97,17
017738/1253	36,72	32,99	3,73	11,31	111,31
017738/1255	36,93	33,41	3,52	10,54	110,54
017738/1256	37,21	35,13	2,08	5,92	105,92
017738/1258	36,49	35,49	1,00	2,82	102,82

017738/1260	38,13	35,72	2,41	6,75	106,75
017738/1262	34,77	37,34	-2,57	-6,88	93,12
017738/1264	34,56	34,27	0,29	0,85	100,85
017738/1268	34,50	35,57	-1,07	-3,01	96,99
017738/1270	34,91	36,06	-1,15	-3,19	96,81
017738/1272	36,67	37,10	-0,43	-1,16	98,84
017738/1276	35,53	37,31	-1,78	-4,77	95,23
017738/1278	35,76	36,74	-0,98	-2,67	97,33
017738/1280	35,58	36,42	-0,84	-2,31	97,69
017738/1282	36,26	35,23	1,03	2,92	102,92
017738/1284	36,47	35,51	0,96	2,70	102,70
017738/1288	36,17	33,99	2,18	6,41	106,41
017739/88	46,95	44,35	2,60	5,87	105,87
017739/89	34,92	31,21	3,71	11,90	111,90
017739/90	44,12	48,34	-4,22	-8,72	91,28
017739/93	21,12	21,21	-0,09	-0,43	99,57
017739/94	38,48	39,30	-0,82	-2,09	97,91
017739/95	48,22	46,88	1,34	2,86	102,86
017739/96	42,91	40,65	2,26	5,56	105,56
017736/1974	22,49	21,90	0,59	2,68	102,68
017736/1981	14,32	14,17	0,15	1,06	101,06
017736/1987	21,68	21,79	-0,11	-0,52	99,48
017736/1991	55,20	57,55	-2,35	-4,08	95,92
017736/2013	31,92	32,98	-1,06	-3,21	96,79
017736/2014	22,68	23,84	-1,16	-4,88	95,12
017736/2015	23,58	22,38	1,20	5,38	105,38
017736/2016	23,02	24,49	-1,47	-5,98	94,02
017736/2019	26,73	22,75	3,98	17,50	117,50

Tabela 18 - Cobre: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração baixa

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017231/1103	0,20	0,20	0,00	-0,87	99,13
017231/1104	0,49	0,49	0,00	-0,03	99,97
017231/1112	0,51	0,54	-0,03	-5,44	94,56
017739/89	3,14	2,81	0,33	11,63	111,63
017739/94	4,67	4,90	-0,23	-4,73	95,27
017739/90	5,40	5,98	-0,58	-9,68	90,32
017741/479	6,09	5,69	0,40	7,09	107,09
017741/467	6,14	6,44	-0,30	-4,61	95,39
017739/88	6,46	6,09	0,37	6,05	106,05
017741/481	6,86	6,50	0,36	5,46	105,46

Tabela 19 - Cobre: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta

Identificação	XRF (g L⁻¹)	AA (g L⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017741/466	8,58	7,44	1,14	15,37	115,37
017741/484	11,47	12,16	-0,69	-5,71	94,29
017741/472	12,77	11,98	0,79	6,62	106,62
017741/462	15,41	16,35	-0,94	-5,77	94,23
017739/95	18,03	16,05	1,98	12,36	112,36
017224/405	23,36	24,15	-0,79	-3,26	96,74
017234/405	23,67	24,15	-0,48	-1,98	98,02
017234/416	31,29	29,97	1,32	4,42	104,42
017224/416	32,27	29,97	2,30	7,68	107,68
017234/415	33,75	32,30	1,45	4,48	104,48
017224/411	33,75	33,63	0,13	0,38	100,38
017224/415	33,85	32,30	1,55	4,81	104,81
017234/413	34,66	37,79	-3,14	-8,30	91,70
017234/414	34,68	35,13	-0,45	-1,29	98,71
017234/408	34,81	31,87	2,94	9,23	109,23
017224/413	34,93	37,79	-2,86	-7,57	92,43
017234/411	35,09	33,63	1,47	4,36	104,36
017224/414	35,15	35,13	0,02	0,05	100,05
017224/408	35,71	31,87	3,84	12,05	112,05

Tabela 20 - Cádmio: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração alta

Identificação	XRF (g L⁻¹)	AA (g L⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017736/1991	127,80	131,15	-3,35	-2,55	97,45
017736/1981	128,41	128,96	-0,55	-0,42	99,58
017736/2015	129,20	126,29	2,91	2,30	102,30
017736/2019	129,20	129,09	0,11	0,08	100,08
017736/1987	133,80	134,74	-0,94	-0,70	99,30
017736/1974	136,30	137,86	-1,56	-1,13	98,87
017736/2013	172,32	172,26	0,06	0,03	100,03

Tabela 21 - Cádmiu: Estimativa de exatidão para a faixa de concentração intermediária

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017738/1260	23,53	25,45	-1,92	-7,54	92,46
017737/1200	24,45	25,92	-1,47	-5,67	94,33
017737/1193	24,90	23,77	1,13	4,75	104,75
017737/1195	25,49	24,60	0,89	3,62	103,62
017737/1175	25,58	24,99	0,59	2,36	102,36
017737/1224	26,02	26,89	-0,87	-3,24	96,76
017737/1222	27,06	26,10	0,96	3,68	103,68
017737/1228	27,61	26,26	1,35	5,14	105,14
017737/1179	27,93	31,98	-4,05	-12,66	87,34
017737/1187	28,34	28,59	-0,25	-0,87	99,13
017737/1220	28,69	30,38	-1,69	-5,56	94,44
017737/1177	28,93	29,76	-0,83	-2,79	97,21
017737/1189	29,13	28,42	0,71	2,50	102,50
017737/1230	29,20	30,06	-0,86	-2,86	97,14
017737/1185	29,38	31,47	-2,09	-6,64	93,36
017737/1216	29,90	30,31	-0,41	-1,35	98,65
017738/1256	30,07	30,47	-0,40	-1,31	98,69
017737/1218	30,62	31,61	-0,99	-3,13	96,87
017737/1202	31,73	30,50	1,23	4,03	104,03
017738/1255	31,74	34,50	-2,76	-8,00	92,00
017738/1253	32,93	33,11	-0,18	-0,54	99,46
017737/1183	33,34	36,09	-2,75	-7,62	92,38
017738/1272	33,51	36,25	-2,74	-7,56	92,44
017738/1249	33,81	32,76	1,05	3,21	103,21
017738/1258	34,51	35,67	-1,16	-3,25	96,75
017738/1251	34,82	36,86	-2,04	-5,53	94,47
017231/1137	35,26	34,03	1,23	3,61	103,61
017737/1204	35,83	35,06	0,77	2,20	102,20
017737/1212	36,24	38,92	-2,68	-6,89	93,11
017738/1284	36,49	35,49	1,00	2,82	102,82
017738/1282	36,76	35,72	1,04	2,91	102,91
017737/1210	36,89	35,92	0,97	2,70	102,70
017737/1208	38,13	38,20	-0,07	-0,18	99,82
017738/1288	38,75	37,11	1,64	4,42	104,42
017738/1278	38,81	39,18	-0,37	-0,94	99,06
017231/1104	39,90	42,43	-2,54	-5,98	94,02
017738/1280	40,83	40,29	0,54	1,34	101,34
017738/1276	40,85	39,37	1,48	3,76	103,76
017231/1112	42,09	43,69	-1,61	-3,67	96,33
017231/1147	42,56	43,53	-0,97	-2,23	97,77
017234/411	44,42	44,02	0,40	0,90	100,90
017231/1103	44,71	44,75	-0,03	-0,08	99,92
017738/1270	44,97	44,52	0,45	1,01	101,01
017738/1262	45,87	46,98	-1,11	-2,36	97,64
017738/1264	47,25	49,79	-2,54	-5,10	94,90
017738/1268	47,67	46,92	0,75	1,60	101,60
017234/416	52,23	49,04	3,19	6,50	106,50
017234/415	54,63	53,71	0,92	1,72	101,72
017234/413	54,70	58,02	-3,32	-5,73	94,27
017234/414	55,66	60,99	-5,33	-8,74	91,26
017234/405	58,86	59,77	-0,91	-1,52	98,48

017224/405	57,55	62,87	-5,33	-8,47	91,53
017224/408	51,48	52,96	-1,48	-2,79	97,21
017224/411	43,41	47,14	-3,73	-7,91	92,09
017224/413	56,50	58,61	-2,11	-3,59	96,41
017224/414	56,63	59,90	-3,27	-5,46	94,54
017224/415	55,16	56,98	-1,82	-3,19	96,81
017224/416	54,00	56,85	-2,85	-5,02	94,98

Tabela 22 - Cádmiu: Estimativa de exatidão para a faixa de concentraçãu baixa

Identificaçãu	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017234/953	0,21	0,22	-0,01	-4,55	95,45
017234/966	0,47	0,47	0,00	-1,06	98,94
017234/956	0,53	0,47	0,06	12,38	112,38
017234/934	0,73	0,61	0,12	19,41	119,41
017234/949	0,78	0,66	0,12	18,91	118,91
017234/976	0,90	0,75	0,15	20,43	120,43
017234/931	0,93	0,77	0,16	20,53	120,53
017234/932	1,03	0,90	0,12	13,63	113,63
017234/935	1,30	1,11	0,19	17,21	117,21
017234/968	1,44	1,30	0,14	10,62	110,62
017234/969	1,45	1,39	0,06	4,00	104,00
017234/958	1,67	1,46	0,21	14,16	114,16
017234/952	1,72	1,64	0,08	5,11	105,11
017234/951	2,44	2,24	0,20	8,71	108,71
017234/972	3,66	3,12	0,54	17,38	117,38
017234/948	3,71	3,23	0,48	14,98	114,98
017739/93	3,73	3,88	-0,15	-3,89	96,11
017739/94	3,95	3,66	0,29	7,83	107,83
017739/89	4,04	3,61	0,43	11,83	111,83
017739/90	4,06	4,40	-0,34	-7,74	92,26
017234/941	5,01	4,77	0,24	4,99	104,99
017739/96	5,14	4,68	0,46	9,85	109,85
017739/95	5,35	4,50	0,85	18,80	118,80
017739/88	6,54	6,05	0,49	8,03	108,03

Tabela 23 - Ferro: Estimativa de exatidão

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017736/1981	0,01	0,01	0,00	13,65	113,65
017736/1987	0,09	0,08	0,01	13,66	113,66
017736/1974	0,11	0,10	0,01	11,73	111,73
017736/2016	0,17	0,16	0,00	1,77	101,77
017736/2014	0,17	0,16	0,01	6,56	106,56
017736/2015	0,17	0,15	0,02	12,02	112,02
017736/2013	0,23	0,21	0,02	10,26	110,26
017737/1222	0,24	0,25	-0,01	-4,79	95,21
017737/1220	0,26	0,25	0,01	4,34	104,34
017736/1991	0,48	0,53	-0,05	-8,85	91,15
017234/405	0,71	0,66	0,05	7,88	107,88
017224/405	0,72	0,79	-0,07	-8,91	91,09
017234/408	0,88	0,79	0,09	11,01	111,01
017224/408	0,90	1,04	-0,13	-12,85	87,15
017224/413	1,06	1,12	-0,05	-4,71	95,29
017224/416	1,09	1,20	-0,11	-8,92	91,08
017234/413	1,11	1,11	0,00	0,45	100,45
017234/416	1,14	1,01	0,13	12,77	112,77
017224/411	1,18	1,36	-0,18	-13,49	86,51
017224/414	1,21	1,36	-0,15	-10,81	89,19
017234/411	1,24	1,30	-0,06	-4,92	95,08
017234/414	1,29	1,21	0,09	7,14	107,14
017224/415	1,30	1,41	-0,11	-8,05	91,95
017234/415	1,40	1,28	0,13	9,87	109,87

Tabela 24 - Níquel: Estimativa de exatidão

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017736/1974	0,44	0,43	0,01	1,91	101,91
017737/1222	0,62	0,67	-0,05	-7,33	92,67
017736/1981	0,63	0,64	-0,01	-1,58	98,42
017234/405	0,65	0,69	-0,04	-6,23	93,77
017736/1987	0,65	0,64	0,01	1,13	101,13
017224/405	0,69	0,65	0,04	5,93	105,93
017737/1220	0,74	0,69	0,05	6,77	106,77
017738/1270	0,74	0,71	0,03	3,80	103,80
017737/1224	0,79	0,66	0,13	19,28	119,28
017224/411	0,84	0,83	0,01	1,33	101,33
017738/1249	0,85	0,86	-0,02	-1,76	98,24
017234/411	0,89	0,94	-0,05	-5,43	94,57
017234/408	0,95	0,94	0,01	0,74	100,74
017224/408	0,95	0,92	0,03	3,42	103,42
017224/415	1,05	1,10	-0,05	-4,33	95,67
017224/416	1,05	1,10	-0,05	-4,66	95,34
017224/413	1,07	1,03	0,04	3,45	103,45
017234/416	1,10	1,07	0,03	2,62	102,62

017234/413	1,10	0,99	0,11	11,35	111,35
017234/415	1,13	1,02	0,11	10,68	110,68
017224/414	1,14	1,09	0,05	4,24	104,24
017736/2013	1,34	1,32	0,02	1,14	101,14
017736/2016	1,39	1,43	-0,04	-2,75	97,25
017736/2015	1,41	1,32	0,09	6,67	106,67
017736/2014	1,46	1,50	-0,04	-2,61	97,39

Tabela 25 - Cobalto: Estimativa de exatidão

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017224/405	0,79	0,93	-0,15	-15,65	84,35
017234/405	0,82	0,88	-0,06	-7,16	92,84
017224/411	1,07	1,27	-0,20	-15,75	84,25
017234/411	1,10	1,16	-0,06	-5,43	94,57
017234/408	1,15	1,16	-0,01	-0,60	99,40
017234/416	1,19	1,12	0,06	5,80	105,80
017234/413	1,19	1,09	0,10	9,39	109,39
017234/415	1,19	1,11	0,08	7,28	107,28
017224/415	1,20	1,16	0,04	3,15	103,15
017224/416	1,20	1,21	-0,01	-0,55	99,45
017224/413	1,20	1,27	-0,07	-5,20	94,80
017224/408	1,21	1,20	0,01	0,78	100,78
017234/414	1,22	1,11	0,12	10,48	110,48
017224/414	1,24	1,38	-0,14	-9,93	90,07

Tabela 26 - Manganês: Estimativa de exatidão

Identificação	XRF (g L ⁻¹)	AA (g L ⁻¹)	b	b (%)	R (%)
017234/405	0,84	0,83	0,01	0,96	100,96
017234/408	1,04	1,05	-0,01	-0,76	99,24
017234/411	1,01	1,00	0,01	1,10	101,10
017234/413	1,08	0,93	0,15	15,86	115,86
017234/414	1,09	0,92	0,16	17,81	117,81
017234/415	1,07	0,96	0,11	11,11	111,11
017234/416	0,97	0,95	0,02	1,68	101,68
017224/405	0,81	0,78	0,02	3,13	103,13
017224/408	1,00	0,95	0,06	5,97	105,97
017224/411	0,93	0,89	0,04	4,47	104,47
017224/413	1,01	0,98	0,03	3,38	103,38
017224/414	0,99	0,99	0,00	0,27	100,27
017224/415	0,99	0,92	0,07	7,59	107,59
017224/416	0,95	0,91	0,05	5,00	105,00

5.3.2. Precisão

5.3.2.1. Precisão – Repetibilidade

A precisão é uma medida do quanto os resultados estão perto uns dos outros, e é expressa através de medidas como o desvio padrão, que descreve a difusão dos resultados. Repetibilidade é o tipo de variabilidade que se espera entre os resultados quando uma amostra é analisada em duplicata. É a menor medida da precisão esperada quando o método é executado por um único analista, com um único equipamento, durante um intervalo de tempo curto [34].

Para estimativa da precisão, uma amostra foi analisada seis vezes, nas mesmas condições, pelo mesmo analista. A medida do quão perto os resultados estão entre si é expressa através do CV, ou coeficiente de variação, que é calculado pela seguinte expressão:

$$CV = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} * 100$$

Tabela 27 - Estimativa da precisão

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Repetição 1	50,16	36,64	106,23	1,06	1,09	1,16	1,00
Repetição 2	49,05	35,11	102,71	1,02	1,05	1,12	0,95
Repetição 3	48,93	35,10	103,08	1,01	1,05	1,12	0,95
Repetição 4	49,08	35,27	103,53	1,03	1,06	1,12	0,96
Repetição 5	47,71	34,23	100,19	0,98	1,02	1,10	0,94
Repetição 6	48,72	35,72	103,87	1,03	1,06	1,14	0,97
média	48,94	35,35	103,27	1,02	1,05	1,13	0,96
desv pad	0,78	0,80	1,95	0,03	0,02	0,02	0,02
CV%	1,60	2,26	1,89	2,53	2,14	1,95	2,37

Apesar da etapa de diluição, que representa uma fonte significativa na introdução de incertezas a este método, observa-se um coeficiente de variação máximo em torno de 2,5%, como pode ser observado na Tabela 24.

5.4. Robustez

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. O procedimento analítico consiste de um conjunto de instruções, muitas das quais são quantitativas, tais como concentrações de reagentes, tempo e temperatura de aquecimento de uma mistura, o volume de ácido adicionado, e assim por diante. Alguns destes fatores não afetam o resultado final, se eles são realizados apenas aproximadamente. Outros fatores causam erros graves, se não forem executados exatamente de acordo com procedimento. Métodos livres de fatores sensíveis são chamados robustos, e métodos robustos são claramente mais propensos a ter uma boa performance no dia a dia [34].

Foram realizados testes a fim de avaliar como variações na diluição de amostra afetam os resultados finais. Para tanto, uma amostra foi submetida a seis repetições de análise, com diluição de 10 vezes utilizando pipeta automática, para diferentes volumes finais. Os resultados são expressos nas tabelas 25 a 28:

Tabela 28 - Teste de robustez - Balão de 25 mL e micropipeta de 2,5 mL

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 1	50,16	36,64	106,23	1,06	1,09	1,16	1,00
Teste 2	49,05	35,11	102,71	1,02	1,05	1,12	0,95
Teste 3	48,93	35,10	103,08	1,01	1,05	1,12	0,95
Teste 4	49,08	35,27	103,53	1,03	1,06	1,12	0,96
Teste 5	47,71	34,23	100,19	0,98	1,02	1,10	0,94
Teste 6	48,72	35,72	103,87	1,03	1,06	1,14	0,97
média	48,94	35,35	103,27	1,02	1,05	1,13	0,96
desv pad	0,78	0,80	1,95	0,03	0,02	0,02	0,02
CV%	1,60	2,26	1,89	2,53	2,14	1,95	2,37

Tabela 29 - Teste de robustez - Balão de 50 mL e micropipeta de 5 mL

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 7	49,51	36,63	106,39	1,05	1,09	1,16	0,98
Teste 8	51,34	36,95	107,28	1,07	1,11	1,17	1,02
Teste 9	49,75	36,91	106,37	1,06	1,10	1,17	1,00
Teste 10	51,70	36,90	106,64	1,06	1,10	1,16	0,99
Teste 11	49,94	36,22	105,25	1,05	1,09	1,14	0,97
Teste 12	48,35	35,75	103,88	1,03	1,06	1,13	0,96
média	50,10	36,56	105,97	1,05	1,09	1,15	0,99
desv pad	1,24	0,48	1,22	0,01	0,02	0,02	0,02
CV%	2,47	1,32	1,15	1,27	1,63	1,45	2,02

Tabela 30 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e micropipeta de 10 mL

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 13	48,11	35,19	102,60	1,01	1,05	1,12	0,95
Teste 14	50,22	35,21	102,60	1,02	1,04	1,12	0,97
Teste 15	51,47	36,03	105,20	1,04	1,08	1,14	0,98
Teste 16	48,59	35,24	102,50	1,03	1,05	1,12	0,96
Teste 17	48,96	35,88	104,55	1,04	1,08	1,14	0,99
Teste 18	48,76	35,84	104,58	1,03	1,07	1,14	0,97
média	49,35	35,57	103,67	1,03	1,06	1,13	0,97
desv pad	1,26	0,39	1,23	0,01	0,02	0,01	0,01
CV%	2,54	1,10	1,19	1,06	1,55	1,11	1,44

Tabela 31 - Teste de robustez - Balão de 200 mL e micropipeta de 10mL - pipetada 2 vezes

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 19	54,99	37,10	108,35	1,08	1,11	1,17	1,02
Teste 20	48,79	34,78	101,90	1,00	1,04	1,11	0,94
Teste 21	50,00	35,62	104,11	1,03	1,06	1,14	0,97
Teste 22	48,22	35,02	102,44	1,01	1,05	1,12	0,94
Teste 23	47,97	35,13	102,41	1,01	1,05	1,12	0,95
Teste 24	50,10	35,79	104,52	1,03	1,08	1,14	0,96
média	50,01	35,57	103,95	1,03	1,06	1,13	0,96
desv pad	2,60	0,84	2,39	0,03	0,03	0,02	0,03
CV%	5,19	2,36	2,30	2,66	2,38	1,93	3,21

Outro teste foi executado, visando avaliar a influência do tipo de pipeta utilizada para diluição da amostra. A mesma amostra testada acima foi diluída para um balão volumétrico de 100 mL, utilizando pipeta volumétrica, para comparação com o desempenho para pipeta automática. Os resultados são mostrados nas tabelas 29, que apresenta os dados completos, e 30, da qual foi excluído um valor anômalo.

Tabela 32 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 25	48,37	35,23	102,75	1,01	1,05	1,12	0,97
Teste 26	49,83	35,09	102,70	1,02	1,04	1,13	0,96
Teste 27*	55,96	37,22	108,40	1,08	1,10	1,17	1,03
Teste 28	49,17	35,31	102,99	1,02	1,05	1,12	0,97
Teste 29	50,48	35,49	103,68	1,02	1,06	1,13	0,97
Teste 30	51,64	35,80	104,52	1,03	1,07	1,13	0,98
média	50,91	35,69	104,17	1,03	1,06	1,13	0,98
desv pad	2,72	0,79	2,18	0,03	0,02	0,02	0,03
Cv%	5,33	2,21	2,10	2,63	1,90	1,59	2,67

Tabela 33 - Teste de robustez - Balão de 100 mL e pipeta volumétrica de 10 mL com exclusão de valor anômalo

Identificação	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Mn (g L ⁻¹)
Teste 25	48,37	35,23	102,75	1,01	1,05	1,12	0,97
Teste 26	49,83	35,09	102,70	1,02	1,04	1,13	0,96
Teste 28	49,17	35,31	102,99	1,02	1,05	1,12	0,97
Teste 29	50,48	35,49	103,68	1,02	1,06	1,13	0,97
Teste 30	51,64	35,80	104,52	1,03	1,07	1,13	0,98
média	49,90	35,39	103,33	1,02	1,05	1,13	0,97
desv pad	1,25	0,28	0,77	0,01	0,01	0,01	0,01
Cv%	2,50	0,78	0,75	0,93	1,14	0,53	0,95

Observa-se que a pipeta volumétrica tende a retornar um erro menor que a pipeta automática, mas esta pipetagem é mais laborosa e podem ocorrer falhas aleatórios do analista, como observado na amostra do Teste3.

5.5. Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LOD) é uma indicação da mais baixa concentração de um analito em uma matriz de amostra real que pode ser detectada com segurança utilizando um procedimento analítico específico, que é estatisticamente diferente da resposta obtida a partir de um branco de reagente realizado através do método completo. Já o limite de quantificação (LOQ) fornece uma indicação do menor limite de concentração ou quantidade de substância presente em uma amostra para prover resultados quantitativos [34].

Para a determinação destes parâmetros, foram realizadas medições em condições de repetibilidade de dez brancos de reagente, ou seja, dez materiais que passaram pelas mesmas etapas de preparação que as amostras (diluições, adição de reagentes, etc), mas sem a adição da amostra em si. Os parâmetros foram calculados pelas seguintes expressões [34]:

$$LOD = 3 \times \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

$$LOQ = 10 \times \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

Os limites de detecção alcançados, apresentados na Tabela 31, mostraram-se apropriados para análise da maior parte das amostras do processo monitorado, com as seguintes exceções:

análises de cádmio no processo final de cementação 017734 e na solução final de zinco 017232, cujos limites são de 3 mg L⁻¹; análises de cobre nas amostras 017736, 017737 e 017738, cujos limites são da ordem de poucos mg L⁻¹.

Tabela 34 - Resultados do teste dos limites de detecção e quantificação.

Identificação	Zn (g L ⁻¹)	Cd (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)
Branco 01	-0,022	0,010	-0,015	-104	-40	5	-12
Branco 02	-0,025	0,011	-0,010	-78	-24	14	-8
Branco 03	-0,029	-0,016	-0,019	-51	-13	10	-9
Branco 04	-0,035	0,048	-0,008	-115	-26	17	-12
Branco 05	-0,026	0,022	-0,005	-69	-28	24	-11
Branco 06	-0,027	0,003	-0,017	-83	-20	15	-10
Branco 07	-0,031	0,002	-0,011	-65	-32	12	-9
Branco 08	-0,030	0,044	-0,018	-86	-37	7	-12
Branco 09	-0,029	-0,004	-0,011	-91	-20	14	-11
Branco 10	-0,025	0,017	-0,018	-66	-16	19	-10
n	10	10	10	10	10	10	10
SD	0,004	0,020	0,005	19	9	6	1
LOD	0,004	0,019	0,005	18	8	5	1
LOQ	0,012	0,064	0,015	61	28	18	5

6. Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido e validado um método para a determinação de diversos elementos em matrizes de amostras líquidas geradas ao longo do circuito de um processo hidrometalúrgico, para controle do processo, empregando a metodologia WD-XRF com diluição e adição de lantânio, o que evitou interferência de matriz, permitindo assim a construção de curvas de calibração diretamente a partir de sais e compostos puros dos analitos, sem necessidade de realizar correções matemáticas.

A viabilidade de utilizar padrões para calibração preparados diretamente a partir de compostos puros é uma grande vantagem em contraste com métodos de calibração que demandam padrões com a mesma matriz que as amostras, pois a obtenção de padrões por matriz seria um processo extremamente caro e moroso. Além disso, a utilização de um método que não é dependente da matriz torna o controle de qualidade mais robusto, uma vez que ele é capaz de fornecer resultados confiáveis, mesmo mediante mudanças nas matérias primas ou nas condições de operação do circuito industrial, que poderiam afetar as matrizes das amostras.

Alguns elementos não puderam ser determinados devido a algumas particularidades envolvendo sistemas líquidos, como a alta absorção do alumínio pelo gás hélio utilizado como meio de leitura, e a precipitação de chumbo durante a leitura. Outros elementos cujo monitoramento em algumas etapas ocorre em nível traço, como cádmio e cobre, não alcançaram limites de detecção para alguns controles específicos, sendo indicados para análises nos pontos em que o controle ocorre em níveis acima do LD. Ainda assim, o método foi capaz de cobrir mais de 80% de toda a demanda por análises gerada no processo monitorado.

Uma vez que a curva de calibração esteja pronta, validada, e corrigida diariamente com uso de pastilhas monitoras de intensidade, ela pode ser utilizada por muitos meses, assim, a análise de rotina é muito simples, envolvendo apenas etapas de diluição, o que facilita seu uso na rotina de um laboratório de controle de processos industriais. O tempo de leitura ficou perto de três minutos, fornecendo resultados para sete elementos, superando a capacidade de entrega de métodos monoelementares, como o AA.

REFERÊNCIAS

- [01] ALLOWAY, Brian J. Zinc in soils and crop nutrition. 2008.
- [02] WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. The world health report 2002-reducing risks, promoting healthy life. 2005.
- [03] KACHINSKI, Wagner Deckij; VIDIGAL, Julio Cezar Borecki; ÁVILA, Fabrício William. Zinco no solo, na planta e a saúde humana: uma revisão. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 7, p. e827973544-e827973544, 2020.
- [04] DAS, Soumitra; GREEN, Andrew. Zinc in crops and human health. *Biofortification of food crops*, p. 31-40, 2016.
- [05] ZALEWSKI, Peter D. et al. Zinc metabolism in airway epithelium and airway inflammation: basic mechanisms and clinical targets. A review. *Pharmacology & therapeutics*, v. 105, n. 2, p. 127-149, 2005.
- [06] HOROWTTZ, Arão; DA SILVEIRA DANTAS, Humberto. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. IV. Zinco na zona Litoral-Mata. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 11, n. 12, p. 27-35, 1976.
- [07] PRAHARAJ, Subhashisa et al. Zinc biofortification in food crops could alleviate the zinc malnutrition in human health. *Molecules*, v. 26, n. 12, p. 3509, 2021.
- [08] BRASILEIRO, BALANÇO MINERAL. Ministério de minas e energia. Ano base, 2001. <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001/view>
- [09] KABATA-PENDIAS, Alina; MUKHERJEE, Arun B. Trace elements from soil to human. Springer Science & Business Media, 2007.
- [10] Fageria, N.K., Stone, L.F. (2008). Micronutrient Deficiency Problems in South America. In: Alloway, B.J. (eds) *Micronutrient Deficiencies in Global Crop Production*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6860-7_10
- [11] KANIA, Henryk; SATERNUS, Mariola. Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production—A Review. *Applied Sciences*, v. 13, n. 3, p. 2003, 2023.
- [12] GONÇALVES, Daísa Carolina Alves et al. Melhorias na cementação seletiva de Cd e Ni/Co a partir do eletrólito industrial de zinco. 2020.
- [13] NEXA RESOURCES. Relatório Anual 2022. Nexa. São Paulo. 2022.
- [14] <https://globalfert.com.br/boletins/o-mercado-do-sulfato-de-zinco-no-primeiro-semester/>, acessado em 11/11/2023.
- [15] WORRELL, E.; REUTER, M. A. Handbook of recycling, Chapter 1: Recycling: A key factor for resource efficiency, 2014.
- [16] <https://www.conexaomineral.com.br/noticia/532/votorantim-metais-economizou-r-2-6-milhoes-ao-reaproveitar-residuo-metalurgico.html>, acessado em 11/11/2023.

- [17] GOUVEA, Ligianc R.; MORAIS, Carlos A. Recuperação de zinco e metais associados de resíduos industriais-estudos de lixiviação. XXI encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa-XXI ENTMME, p. 131-137, 2005.
- [18] CREMASCO, Marco Aurélio. Vale a pena estudar Engenharia Química. Editora Blucher, 2015.
- [19] Pereira, S., CONTROLE DE QUALIDADE: Numa abordagem analítica química e produtiva industrial, INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO – IFPE, Recife, 2015.
- [20] AFONSO, Júlio Carlos; AGUIAR, Renata de Melo; GOMES, Lôla Maria Braga. Análise química de sais de cobre fabricados entre 1877 e 1995. Química Nova, v. 27, p. 678-683, 2004.
- [21] VAZ JUNIOR, S. Análise química instrumental e sua aplicação em controle de qualidade de biocombustíveis. 2010.
- [22] SANTOS, Elenir et al. Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. Enciclopédia biosfera, v. 9, n. 17, 2013.
- [23] BERTIN, Eugene P. Introduction to X-ray spectrometric analysis. Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] MARSHALL, Clare P.; FAIRBRIDGE, Rhodes W. (Ed.). Encyclopedia of geochemistry. Springer Science & Business Media, 1999.
- [25] JENKINS, Ronald; DE VRIES, Johan L.; LIEBHAFSKY, H. A. Practical X-Ray Spectrometry. 1969.
- [26] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/x-ray-tubes/xrftubes/sstmaxtube>, acessado em 11/11/2023.
- [27] <https://www2.ufjf.br/fisica//files/2010/08/Ivan-Propriedades-das-ondas-eletromagneticas.pdf>, acessado em 11/11/2023.
- [28] DA SILVA, Ceel Daniel; DA PAZ, Simone Patrícia Aranha; SANTANA, Genilson Pereira. Efeito matriz e outras interferências frequentes em análises quantitativas geológicas de elementos traços por WDXRF.

- [29] MARGUÍ, E.; ZAWISZA, B.; SITKO, R. Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 53, p. 73-83, 2014.
- [30] BROUWER, Peter. *Theory of XRF*. Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2018.
- [31] <https://arquivo.pt/wayback/20220411191749/http://e-escola.tecnico.ulisboa.pt/topico.asp?id=437>, acessado em 12/11/2023.
- [32] POTTS, Philip J. *A handbook of silicate rock analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [33] BERTIN, Eugene P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [34] MAGNUSSON, Bertil. *The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics (2014)*. 2014.
- [35] ISO 13528:2022(en) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. International organization for standardization, 2022.