

UFMG / ICEx. DQ. 1.037^a

D. 569^a

Leandro Assis Magalhães

**Desenvolvimento de Metodologia para
Determinação de Sílica Cristalina Respirável
para Particulado de Minério Brasileiro por
Difração 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.

Belo Horizonte

2014

M188d Magalhães, Leandro Assis
2014 Desenvolvimento de metodologia para determinação de
D sílica cristalina respirável para particulado de
minério brasileiro por difração de raios X
[manuscrito] / Leandro Assis Magalhães. 2014.
[xi], 105 f. : il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida.
Coorientador: Wagner da Nova Mussel.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Raios X - Difração
- Teses 3. Sílica - Teses I. Yoshida, Maria Irene,
Orientadora II. Mussel, Wagner da Nova, Coorientador
III. Título.

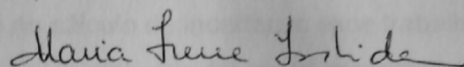
CDU 043

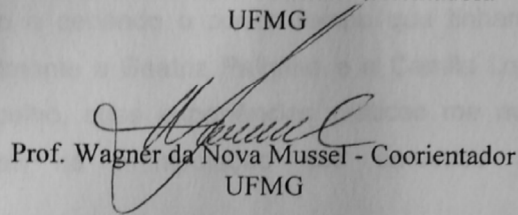


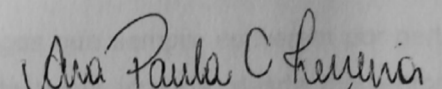
"Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de Sílica Cristalina Respirável para Particulado de Minério Brasileiro por Difração de Raios X"

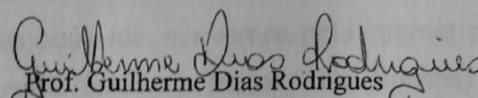
Leandro Assis Magalhães

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Maria Irene Yoshida - Orientadora
UFMG


Prof. Wagner da Nova Mussel - Coorientador
UFMG


Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG


Prof. Guilherme Dias Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 19 de agosto de 2014.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me dar forças, sabedoria e iluminar meus caminhos na direção correta.

Agradeço aos professores Maria Irene e Wagner Mussel pela acolhida durante o desenvolvimento deste projeto, pela confiança no trabalho, dedicação para meu crescimento profissional e principalmente pelo conhecimento transmitido.

Agradeço o Luciano e o Rodrigo Kasbergen por terem acreditado no projeto e aberto às portas do Visiolab para o desenvolvimento deste trabalho. Levarei para sempre a acolhida que me foi feita por vocês e a amizade que construímos durante esse período.

Aos meus amigos Breno Pereira (Jet) e Fernando Jardim (Cobrão) pelas contribuições no trabalho, sem a ajuda de vocês na validação do procedimento, nas análises estatísticas e no cálculo de incertezas esse trabalho não teria tanto valor.

A toda equipe do Visiolab que foi muito receptiva, sempre de dando suporte quando necessário e cedendo o pouco tempo que tinham para a este trabalho. Agradeço especialmente a Beatriz Palhano e a Camila Lopes pelas contribuições diretas nesse trabalho, suas experiências práticas me auxiliaram enormemente, tanto com ajudas na manipulação das amostras como ideias para o desenvolvimento.

Aos meus amigos que sempre estiveram por perto e me auxiliaram tanto de forma direta e indireta nesta jornada, desde momentos de descontração até nos momentos mais críticos deste trabalho.

Aos meus familiares que mesmo distantes sempre estiveram presentes através de pensamentos positivos, conversas pela internet e mensagens de apoio. Aos meus companheiros de residência Marco Túlio (Bolinha) e Wallace (Uoli) que já fazem parte da família e sempre contribuíram com sua presença.

E por último e não menos importante agradeço as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais Dora e Cirilo, meu irmão Rodolfo e minha namorada Fernanda que sempre me deram suporte, apoio nos momentos difíceis, compreenderam minha ausência em determinados momento, mas estiveram sempre presentes tanto em momentos ruins como para festejar as conquistas e realizações. É sempre uma alegria e um prazer quando estamos juntos.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento de análise para α -quartzo cristalino em poeiras de ambientes de trabalho utilizando a difração de Raios X como técnica analítica. O procedimento desenvolvido faz uso da redeposição do particulado amostrado sob uma membrana de acetato misto de celulose através da dispersão do mesmo em água deionizada e filtração a vácuo. A liberação do particulado da membrana de PVC amostrada é realizada por meio de calcinação a 800 °C em mufla durante uma hora. Para análise das amostras foi desenvolvida uma leitura qualitativa que visa a identificação de amostras contendo α -quartzo e uma leitura quantitativa lenta com objetivo de quantificar a massa de α -quartzo na amostra. Para leitura quantitativa foi utilizado o método dos mínimos quadrados ponderados para a regressão linear da curva de calibração, com análise de linearidade realizada pelo gráfico dos resíduos padronizados e pelo teste t-Student do coeficiente de correlação linear. Foram criadas rotinas de correção das intensidades dos picos de difração por meio de valores tabelados em relação à transmitância da amostra. O procedimento foi validado levando em consideração os parâmetros de interesse, linearidade, veracidade, precisão, incerteza de medição e limites de detecção e quantificação, com base em legislações brasileiras e internacionais. Foram obtidos resultados de recuperação superior a 80% e CV inferior a 9% para todas as amostras analisadas. Para os demais parâmetros de validação os resultados mostraram uma incerteza de medição expandida relativa máxima foi de 18%, um LD de 0,006 mg e um LQ de 0,020 mg. Com esses resultados os parâmetros de validação testados foram aprovados segundo os critérios estabelecidos tornando o procedimento é passível de uso na rotina laboratorial.

Palavras Chave: Difração de Raios X, Sílica Cristalina, Validação de procedimentos, Cálculo de incertezas.

Abstract

In this work was developed an analysis procedure for crystalline α -quartz dust in workplaces using X-ray diffraction as an analytical technique. The procedure developed used the filter redeposition of sampled particulate in a membrane of cellulose mixed acetate by dispersion in deionized water and vacuum filtration. The release of the sampled particulate from PVC membrane was performed by ashing at 800 °C in a muffle furnace for one hour. For sample analysis it was developed a qualitative reading which aims to identify samples containing α -quartz and a slow quantitative reading with objective to quantify the mass of α -quartz in the sample. To the quantitative reading, it was use the weighted least squares method for linear regression of the calibration curve with linearity analysis by the graph of standardized residuals and the Student t test to linear correlation factor. A correction routine of the intensities of the diffraction peaks was done by tabulated values related to the transmittance of the sample. The procedure has been validated taking into account the parameters of interest, linearity, accuracy, precision, measurement uncertainty, limits of detection and quantification based on Brazilian and international laws. The obtained results showed recuperations above 80% and variation coefficient less than 9% for all samples studied. The maximum expanded relative uncertainty was 18%, the limit of detection was 0,006 mg and the limit of quantification was 0,020 mg. These results led to the approval of all validation parameters tested making the procedure amenably to use in our laboratory.

Key Words: X-ray Diffraction, Crystalline Silica, Validation Procedures, Calculation of Measurement Uncertainties.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ν	Frequência de oscilação
μ/ρ	Coeficiente de atenuação de massa
$\sin \theta$	Seno de teta
\bar{c}	Concentração média do analito na amostra
$f_{rec,MRC}$	Fator de correção devido a recuperação para um MRC
ε_w	Resíduos aleatórios do MMQP
$^\circ$	Graus
A_θ	Fator de absorção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACGIH	American Conference of governmental Industrial Hygienists
a_o	Intercepto da curva de calibração dado pelo MMQO
a_w	Intercepto da curva de calibração dado pelo MMQP
b_o	Inclinação da curva de calibração dado pelo MMQO
b_w	Inclinação da curva de calibração dado pelo MMQP
c	Velocidade da luz no vácuo
c_i	Coeficiente de sensibilidade
c_j	Coeficiente de sensibilidade
$cov(a_o, b_o)$	Covariância entre a_o e b_o dado pelo MMQO
$cov(a_w, b_w)$	Covariância entre a_w e b_w dado pelo MMQP
CV	Coeficiente de variação
d	Distância interplanar
d_{hkl}	Distância entre os planos de índice de Miller h, k e l .
E	Energia do fóton ou da onda incidente
E_{hkl}	Fator de extinção
F	Teste de Fisher-Snedecor
F_{calc}	Variável de interesse do teste F calculado
F_{calc}	Valor calculado pela estatística de Fisher-Snedecor
F_{hkl}	Fator de estrutura
f_{rec}	Fator de correção devido à recuperação para uma amostra fortificada
F_{tab}	Variável de interesse do teste F tabelado
F_{tab}	Valor tabelado da estatística de Fisher-Snedecor
Fundacentro	Fundação Jorge Duprat e Figueiredo
GL	Graus de Liberdade
h	Constante de Planck
h, k e l	Índices de Miller
I	Intensidade da radiação transmitida
I_o	Intensidade da radiação incidente
IEC	International Electrotechnical Commission
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
K	Constante empírica da lei de Bragg-Pierce
L_θ	Fator de Lorentz
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação

m_{hkl}	Fator de multiplicidade dos planos cristalinos
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MMQP	Método dos Mínimos Quadrados Ponderados
MRC	Material de referência certificado
N	Número total de pontos
NBR	Norma Brasileira
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NR	Norma Regulamentadora
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
P_{θ}	Fator de correção de polarização dos Raios X
PVC	Cloreto de polivinila
r	Coeficiente de correlação
r_w	Coeficiente de correlação linear do MMQP
s	Desvio padrão amostral
S_a	Incerteza da inclinação da curva de calibração obtida pelo MMQO
S_a	Incerteza do intercepto da curva de calibração obtida pelo MMQO
S_{a1}	Maior incerteza amostral
S_{a2}	Menor incerteza amostral
S_{aw}	Incerteza da inclinação da curva de calibração obtida pelo MMQP
S_{bw}	Inclinação da curva de calibração dado pelo MMQP
S_i	Enésimo desvio padrão do nível de interesse da curva de calibração
S_p	Desvio padrão agrupado
$t_{C\ tab}$	t-Student crítico tabelado
t_{calc}	Valor de interesse da estatística t-Student
T_{hkl}	Fator de correção de orientação preferencial
TLVs®	Threshold Limit Values (Limites de exposição)
t_r	Variável de interesse do teste t-Student para o coeficiente de correlação
t_{rw}	Variável de interesse da estatística de t-Studente para r_w
U	Fator de Teperatura
U	Incerteza expandida
u_c	Incerteza padrão combinada
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
w_i	Ponderação do MMQP
Z	Número atômico
λ	Comprimento de onda
ε	Resíduos aleatórios

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. A sílica e os problemas para a saúde ocupacional	1
1.1.1. Legislação brasileira	3
1.1.2. Legislações Internacionais	3
1.2. Técnicas de determinação do teor de sílica em poeiras	4
1.2.1. Amostragem do Particulado	5
1.3. Difração de Raios X	7
1.3.1. Origem da radiação x	8
1.3.2. Propriedades eletromagnéticas da radiação x	9
1.3.3. Produção de Raios X	10
1.3.3.1. Tubos de Raios X	11
1.3.4. Interação dos Raios X com a matéria	14
1.3.4.1. Espalhamento da radiação X	15
1.3.4.2. Absorção de Raios X	15
1.3.5. Estrutura Cristalina	17
1.3.5.1. O estado cristalino	17
1.3.5.2. Rede cristalina	18
1.3.5.3. Planos cristalinos e índices de Miller	20
1.3.5.4. Lei de Bragg	21
1.3.5.4.1. Intensidade da radiação difratada.	23
1.3.5.5. Instrumentação métodos de análise	24
1.3.5.5.1. Difrátômetro de Raios X	24
1.3.5.5.2. Método da difração de pó	26
1.3.5.5.3. Métodos de incidência normal	27
1.3.6. Análise de quartzo por difração de Raios X	28
1.4. Validação de procedimentos analíticos	31
1.4.1. Parâmetros e critérios de desempenho analítico	33
1.4.2. Linearidade	34
1.4.2.1. Procedimento de determinação dos critérios de desempenho da curva de calibração e da linearidade.	34
1.4.2.1.1. Verificação da homocedasticidade ou heterocedasticidade da resposta instrumental	36
1.4.2.1.2. Estimação dos parâmetros de regressão pelo MMQO	37
1.4.2.1.3. Qualidade do ajuste MMQO	37
1.4.2.1.4. Estimação dos parâmetros de regressão pelo MMQP	40
1.4.2.1.5. Qualidade do ajuste MMQP	41
1.4.3. Sensibilidade	42
1.4.4. Seletividade	42
1.4.4.1. Procedimento para determinação do efeito de matriz	43
1.4.5. Veracidade	45
1.4.5.1. Procedimento para determinação da veracidade e do fator de recuperação	45
1.4.5.2. Precisão	46
1.4.5.3. Procedimentos para determinação da precisão	47
1.4.6. Incerteza de medição	47
1.1.1.1. Procedimento de estimação da incerteza de medição	48
1.4.6.1. Lei de propagação de incertezas.	49
1.4.6.2. Incerteza expandida	50
1.4.7. Limite de detecção (LD)	51
1.4.7.1. Procedimento para determinação do LD	51
1.4.8. Limite de quantificação (LQ)	52
1.4.8.1. Procedimento para determinação do LQ	52
1.4.9. Robustez	53
2. Objetivos	53
2.1. Justificativa	54
3. Experimental	55
3.1. Desenvolvimento do procedimento de análise por curva de calibração	55
4. Materiais e Métodos	58
4.1. Reagentes	58

4.2. Equipamentos	58
4.3. Materiais	59
4.4. Procedimento de análise de α-quartzo respirável em poeiras por difração de raios x.	59
4.5. Procedimento de estimação da incerteza de medição	60
4.5.1. 1ª equação: Fator de correção, $f(T)$.	60
4.5.1.1. Coeficientes de sensibilidade de $f(T)$	61
4.5.1.2. Incerteza combinada de $f(T)$	62
4.5.2. 2ª equação: Intensidade normalizada e corrigida, I_{cornor}	62
4.5.2.1. Coeficientes de sensibilidade de I_{cornor}	62
4.5.2.2. Incerteza combinada de I_{cornor}	62
4.5.3. 3ª equação: equação da massa de quartzo prevista, m_{prev}	63
4.5.3.1. Coeficientes de sensibilidade de m_{prev}	63
4.5.3.2. Incerteza combinada de m_{prev}	63
4.5.4. 4ª equação: equação da massa de quartzo (m_{quartzo})	63
4.5.4.1. Coeficientes de sensibilidade de Coeficientes de sensibilidade de m_{prev}	64
4.5.4.2. Incerteza combinada de m_{prev}	64
4.5.5. Incerteza expandida da m_{quartzo}	64
4.6. Planilhas eletrônicas em Excel®	64
4.7. Validação do procedimento analítico	64
4.7.1. Procedimento de preparo das Amostras Simuladas	65
4.7.2. Preparo de amostras para determinação do LQ e LD	66
5. Resultados e Discussão	67
5.1. Planilhas eletrônicas em Excel®	67
5.2. Validação do procedimento de análise com curva de calibração	67
5.2.1. Linearidade	68
5.2.2. Veracidade	72
5.2.2.1. Caracterização do particulado de minério brasileiro	72
5.2.2.2. Preparo das amostras simuladas	73
5.2.2.3. Recuperação	74
5.2.3. Precisão	75
5.2.4. Incerteza de medição	76
5.2.5. Limite de detecção e quantificação	81
5.2.5.1. Preparo de amostras para determinação do LD e LQ	81
5.2.5.2. Determinação do LD e LQ	82
6. Conclusões	82
7. Referências Bibliográficas	84
8. Anexos	88
8.1. Anexo I – Planilha Excel® desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartzo	88
8.2. Anexo II – Procedimento de análise para α -quartzo em poeiras por difração de Raios X com uso de curva de calibração.	92
8.3. Anexo III – Artigo para submissão na Revista Química Nova.	98
8.4. Anexo IV – Difratoogramas de amostras simuladas	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bomba gravimétrica da marca Gilian modelo BDX II, figura reproduzida da referência [18].	6
Figura 2: Cassete de Poliestireno com Filtro de PVC, figura reproduzida da referência [19].	6
Figura 3: Ciclone de Nylon, adaptada da referência [22].	6
Figura 4: Ciclone de Alumínio, reproduzida da referência [23].	6
Figura 5: Ciclone de Higgins-Dewell, adaptado da referência [24].	6
Figura 6: Montagem dos equipamentos de amostragem na zona de respiração conforme NHO 08. Figura reproduzida da referência [21].	7
Figura 7: Radiografia da mão da esposa de Röntgen, figura reproduzida da referência [25].	9
Figura 8: Radiografia de uma bússola metálica e escala em tinta metálica feita por Röntgen, figura reproduzida da referência [25].	9
Figura 9: Diagrama esquemático da oscilação de uma onda eletromagnética, figura reproduzida da referência [28].	10
Figura 10: Espectro eletromagnético, figura reproduzida da referência [29].	10
Figura 11: Esquema demonstrativo de um espectro de radiação produzido por um tubo de Raios X, figura reproduzida da referência [30].	12
Figura 12: Diagrama esquemático do processo de emissão de Raios X, figura reproduzida da referência [25].	13
Figura 13: Espectro característico do cobre de acordo com a diferença de potencial aplicada no tubo de Raios X, figura reproduzida de [30].	14
Figura 14: Processo de absorção de Raios X, figura adaptada da referência [30].	16
Figura 15: Diagrama comparativo da estrutura sólida do quartzo e do vidro, figura reproduzida da referência [32].	18
Figura 16: Células unitárias referentes às 14 Redes de Bravais, figura reproduzida da referência [33].	20
Figura 17: Planos cristalinos segundo a notação dos índices de Miller, figura reproduzida da referência [34].	21
Figura 18: Planos cristalográficos (100) e (200) e suas respectivas distâncias interplanares, figura reproduzida da referência [30].	21
Figura 19: Desenho esquemático representando a difração de Raios X segundo a lei de Bragg, figura reproduzida da referência [35].	22
Figura 20: Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X de pó, figura reproduzida da referência [36].	25
Figura 21: Desenho esquemático de um difratômetro de Raios X de pó com geometria θ - θ e θ - 2θ .	25
Figura 22: Difratoograma de uma amostra de quartzo.	26
Figura 23: Distribuição aleatória de resíduos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.	38
Figura 24: Distribuição em forma de cone dos resíduos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.	38
Figura 25: Distribuição em forma de U do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.	39
Figura 26: Distribuição em forma de U invertido do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.	39

Figura 27: Filtro de acetato de celulose misto deformado devido ao uso de 2-propanol como solvente. 57	
Figura 28: Filtro de misto de celulose deformado devido ao uso de 2-propanol sobre o suporte de leitura do difratômetro de Raios X.	57
Figura 29: Filtro misto de celulose após o uso filtração utilizando água como solvente.	57
Figura 30: Difratoograma da amostra de particulado.	72
Figura 31: a) Difratoograma da amostra de particulado nas condições de análise quantitativas, item 4.4.5.2. b) Difratoograma da amostra simulada AS1.1 nas condições de análise quantitativas, item 4.4.5.2.	73
Figura 32: Diagrama de Ishikawa para as fontes de contribuição de incerteza da massa de α -quartzo. 77	
Figura 33: Planilha de estimativa e análise dos parâmetros de regressão linear pelo MMQP desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartzo.	88
Figura 34: Planilha de cálculo de resultados das amostras desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartzo.	89
Figura 35: Planilha de cálculo de dados para os padrões de calibração desenvolvida para o procedimento de análise de α quartzo.	89
Figura 36: Planilha de dados referentes ao fator de correção para o procedimento de análise de α -quartzo.	90
Figura 37: Planilha de cálculos de incertezas desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartzo.	91
Figura 38: Difratoograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS1.1.	99
Figura 39: Difratoograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS1.1.	99
Figura 40: Difratoograma do pico de prata da amostra simulada AS1.1.	99
Figura 41: Difratoograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS1.1.	100
Figura 42: Difratoograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS2.1.	100
Figura 43: Difratoograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS2.1.	100
Figura 44: Difratoograma do pico de prata da amostra simulada AS2.1.	101
Figura 45: Difratoograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS2.1.	101
Figura 46: Difratoograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS3.1.	101
Figura 47: Difratoograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS3.1.	102
Figura 48: Difratoograma do pico de prata da amostra simulada AS3.1.	102
Figura 49: Difratoograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS3.1.	102

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Ramos de atividade que podem levar a exposição ocupacional a sílica cristalina. Adaptada da referência [2].	2
Quadro 2: Tipos de ciclones e suas vazões de amostragem [16].	7
Quadro 3: Resumo do comprimento de onda dos Raios X emitidos por diferentes tubos, adaptado de [30].	13
Quadro 4: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos, adaptado das referências [27, 31].	19
Quadro 5: Fatores de correção de intensidade em função do ângulo de difração e da transmitância da amostra	97
Quadro 6: Resumo das informações de preparo teóricas das amostras simuladas.	66
Tabela 1: Dados de regressão linear para curva de calibração utilizando padrão externo de silício.	69
Tabela 2: Dados de regressão linear para curva de calibração utilizando padrão externo de alumina.	71
Quadro 7: Resumo das informações finais do preparo das amostras simuladas.	74
Tabela 3: Resultados dos ensaios de recuperação das amostras simuladas.	74
Tabela 4: Resultados dos ensaios de precisão nas amostras simuladas.	75
Tabela 5: Resultado do cálculo de incerteza de medição para as amostras simuladas analisadas na validação.	79
Tabela 6: Incertezas relativas para cada amostra simulada analisada na validação.	79
Quadro 8: Resumo das informações finais do preparo das amostras para determinação do LD e LQ.	81
Tabela 7: Resultados de determinação do valor de LD e LQ.	82

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Gráfico representativo do fator de correção devido a efeitos de matriz em função da transmitância da amostra.	61
Gráfico 2: Curva de calibração utilizando padrão externo de silício de alta cristalinidade.	68
Gráfico 3: Distribuição de resíduos padronizados para curva de calibração utilizando silício como padrão externo.	69
Gráfico 4: Curva de calibração utilizando padrão externo de alumina.	70
Gráfico 5: Distribuição de resíduos padronizados para curva de calibração utilizando alumina como padrão externo.	70
Gráfico 6: Desvio padrão da intensidade da prata na amostra em função de sua intensidade.	77
Gráfico 7: Desvio padrão da intensidade do quartzo na amostra em função de sua intensidade.	78
Gráfico 8: Desvio padrão da massa de α -quartzo em função da massa de α -quartzo na amostra.	78
Gráfico 9: Principais fontes de incerteza para a amostra AS1.1.	80

1. Introdução

1.1. A sílica e os problemas para a saúde ocupacional

O grande interesse em determinação de sílica, principalmente o α -quartzo e outras fases cristalinas, surge devido ao fato de que a exposição ocupacional de pessoas a poeiras respiráveis contendo sílica pode acarretar doenças no sistema respiratório, como a silicose e o câncer de pulmão. Deste modo a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (*IARC, International Agency for Research on Cancer*) [1,2] classifica a sílica cristalina no grupo 1 de carcinogênico para humanos [3,4]. Este grupo reúne agentes comprovadamente carcinogênicos para humanos, nesse grupo, por exemplo, estão classificados o benzeno e a radiação γ .

A silicose é uma doença ocupacional que ainda causa sérios problemas de saúde pública no Brasil e sua incidência em países em desenvolvimento é considerada elevada. Minas Gerais é o estado brasileiro em que há o maior número de casos da doença principalmente devido a sua grande atividade mineradora [4].

A silicose pode ser diagnosticada na forma aguda, crônica ou acelerada e independente desta, a doença é incurável e seus sintomas são difíceis de serem tratados mesmo que não haja mais exposição, podendo até ocasionar a morte [5].

Um fator agravante é que o silício, Si, é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e desta maneira sua forma oxidada, o dióxido de silício ou sílica (SiO_2) é encontrado de forma natural em diversas áreas do planeta [5]. A sílica pode ser encontrada naturalmente tanto em formas amorfas como cristalinas, entretanto as formas cristalinas são mais tóxicas e têm despertado mais interesse do que a sílica amorfa [5].

Dentre as formas cristalinas mais comuns de sílica incluem-se o quartzo, a cristobalita e a tridimita sendo o primeiro a forma mais abundante e estável termicamente. As demais formas cristalinas são geralmente obtidas a partir da exposição do quartzo a altas temperaturas e assim suas ocorrências naturais são menores possuindo maior incidência em indústrias que fazem uso de quartzo em altas temperaturas [5, 6].

Dentre as principais fontes industriais de sílica podem ser citadas a construção civil, as fundições, a manufatura de vidro, o jateamento abrasivo, as minerações, as pedreiras [7], as lapidações de pedras e áreas que fazem uso comercial de areia e quartzo [3]. O Quadro 1 resume os ramos de atividade onde há exposição à sílica cristalina [2].

Quadro 1: Ramos de atividade que podem levar a exposição ocupacional a sílica cristalina. Adaptada da referência [2].

Indústria/atividade	Operação específica/tarefa	Fonte do Material
Agricultura.	Aragem, colheita e uso de máquinas.	Solo.
Mineração e operações relacionadas ao beneficiamento do minério.	A maioria das ocupações (em baixo da terra, superficial, moinho) e minas (metal, não metal e carvão).	Minérios e rochas associadas.
Lavra/extração e operações relacionadas com o beneficiamento do minério.	Processo de trituração de pedra, areia e pedregulho, corte de pedra, abrasivo para jateamento, trabalho com ardósia, calcinação de diatomita	Arenito, granito, pedra, areia, pedregulho, ardósia, terras diatomáceas, pedra.
Construção.	Abrasivos para jateamento de estrutura, edifícios. Construção de auto estrada e túneis. Escavação e movimento de terra. Alvenaria, trabalho com concreto, demolição.	Areia e concreto. Rocha, solo e rocha concreto, argamassa e reboque.
Vidro incluindo fibra de vidro.	Vidro incluindo fibra de vidro	Areia, quartzo moído, material refratário.
Cimento.	Processamento da matéria prima	Argila, areia, pedra calcária, terras diatomáceas.
Abrasivos.	Produção de carbetos de silício. Fabricação de produtos abrasivos.	Areia, tripoli e arenito.
Cerâmicas, incluindo tijolos, telha, porcelana sanitária, porcelana, olaria, refratários, esmaltes vitrificados.	Misturas, moldagem, cobertura vitrificada ou esmaltada, acabamento.	Argila, pedra, areia "Sahle" Quartizito, terras diatomáceas.
Fabricação de ferro e aço.	Fabricação (manipulação) de refratários e reparos em fornos.	Material refratário.
Silício e ferro-silício.	Manuseio de matérias primas.	Areia.
Fundições (ferrosos e não ferrosos).	Fundição da peça, choques para retirada da peça do molde. Limpeza da peça que se encontra com areia aderida na superfície. Uso de abrasivo. Operações de alisamento/aplainamento. Instalação e reparo de fornos.	Areia. Material refratário.
Produtos de metal, incluindo metal estrutural, maquinaria, equipamento de transporte.	Abrasivos para jateamento.	Areia.
Construção civil e manutenções (reparos).	Abrasivos para jateamento.	Areia.
Borrachas e plásticos	Manuseio de matéria prima.	Funis alimentadores (tripoli, terras diatomáceas).
Tintas	Manuseio de matéria prima.	Funis alimentadores (tripoli, terras diatomáceas, sílica "flour").
Sabões e cosméticos.	Sabões abrasivos, pós para arear.	Sílica "flour".
Asfalto e papelão alcatroado.	Aplicação como enchimento e granulado.	Areia e agregado, terra diatomáceas.
Substâncias químicas para agricultura	Trituração e manuseio de matérias primas.	Minérios e rochas fosfáticas.
Joalheria.	Corte, esmerilhar, polimento e lustramento.	Gemas, semipreciosas ou pedras e abrasivos.
Material dental.	Areia abrasiva, polimento.	Areia e abrasivos.
Reparo de automóveis.	Abrasivo para jateamento.	Areia.
Escamação de "boiler".	"Boiler" como queima de carvão.	Cinza e concreções.

1.1.1. Legislação brasileira

No Brasil o Ministério do Trabalho e Emprego com o auxílio da Fundacentro (Fundação Jorge Duprat e Figueiredo) é o responsável pela fiscalização, elaboração de normas técnicas e regulamentações da saúde ocupacional e segurança do trabalho.

A Fundacentro é o braço técnico do Ministério do trabalho com atribuições no campo técnico e de pesquisa tendo como principal finalidade o estudo e a pesquisa referentes aos problemas de segurança, higiene e medicina do trabalho.

O trabalho de regulamentação da segurança do trabalho ganhou evidência a partir de 1978 quando as normas regulamentadoras (NR's) entraram em vigor e foram instituídas várias recomendações técnicas e algumas obrigаторiedades para as empresas brasileiras quanto à prática da segurança do trabalho e higiene ocupacional.

A principal NR que rege a exposição de trabalhadores a agente químicos é a NR 15 - Atividades e Operações Insalubres, cujo anexo 12 trata da exposição a poeiras minerais. Neste anexo são abordadas alguns tipos de poeiras como asbestos (ex.: amianto) e sílica livre cristalizada, além de apresentar os limites de tolerância e as formas de coleta desses particulados [8].

O limite de tolerância para exposição a poeiras minerais contendo sílica livre cristalina é dado pela equação abaixo (eq.1), em que o limite de tolerância é função do percentual de quartzo que nesse caso e entendido como o teor de sílica respirável. Vale ressaltar que quanto maior esse teor menor será o limite de tolerância [8].

$$LT = \frac{8 \text{ mg/m}^3}{2 + \%_{\text{quartzo}}} \text{ (eq. 1)}$$

1.1.2. Legislações Internacionais

Os órgãos internacionais responsáveis pela regulamentação da higiene ocupacional estão subdivididos de acordo com cada continente e cada país, mas em se tratando de América existem principalmente três agências responsáveis que são a *NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)*, *OSHA (Occupational Safety and Health Administration)* e *AGCIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)*.

Tanto a *NIOSH* quanto a *OSHA* são agências americanas ligadas ao Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (*United States*

Department of Health and Human Services) [9] e ao Departamento do Trabalho dos Estados Unidos (*United States Department of Labor*) [10], respectivamente. A *NIOSH* tem como objetivo a pesquisa e produção científica visando à prevenção de doenças relacionadas ao trabalho e assim desenvolve metodologias de amostragem e análise para agentes químicos, entre outras funções [11]. Já a *OSHA* tem o papel de regulamentar a segurança do trabalho nos Estados Unidos emitindo e aplicando normas de segurança do trabalho. Entretanto, esta agência também tem uma forte atuação em pesquisas o que também a leva a atuar no desenvolvimento de metodologias para amostragem e análise de agentes químicos [12].

A *ACGIH* é uma associação profissional de higienistas ocupacionais que tem sua sede na cidade de Cincinnati nos Estados Unidos. Esta associação trabalha com o objetivo de alcançar avanços na proteção de trabalhadores através do fornecimento oportuno de informações científicas e objetivas para profissionais de saúde ocupacional e ambiental. Ela também é responsável por estabelecer os valores de limite de exposição de agentes químicos e biológicos (TLVs® e BEIs® respectivamente) [13].

As agências acima citadas estabelecem como limite de tolerância (ou exposição) valores diferentes dos aplicados no Brasil. Segundo a *NIOSH* o limite de tolerância é de 0,05 mg/m³ [9]. Já para a *OSHA* o limite de tolerância é dado pela eq.2 [10], entretanto para a *ACGIH* os limites de exposição, Threshold Limit Values (TLVs®), foram divididos para as três fases cristalinas mais importantes sendo 0,1 mg/m³ para o quartzo, 0,05 mg/m³ para a cristobalita e tridimita [13].

$$\frac{10 \text{ mg/m}^3}{2 + \%_{\text{quartzo}}} \text{ (eq. 2)}$$

1.2. Técnicas de determinação do teor de sílica em poeiras

Os métodos para a determinação de sílica em poeira baseiam-se nas diferentes interações desta substância com reagentes químicos e radiações eletromagnéticas.

Os métodos de via úmida tradicional fazem uso das diferentes solubilidades das substâncias presentes no particulado, como sílica amorfa e cristalina, silicatos e outros minerais em diferentes solventes, como ácidos e bases. No caso da determinação de sílica cristalina a sua separação deve-se a sua não susceptibilidade a esse tipo de ataque químico [14], diferentemente das demais fases que são solubilizadas durante o ataque químico.

Os métodos instrumentais fazem uso da interação da matéria com os diferentes tipos de radiação eletromagnética como a radiação infravermelha e os Raios X, por exemplo. As duas técnicas citadas são as mais empregadas nesse tipo de análise, pois, geralmente são mais exatos que os métodos de via úmida. Apesar disto, cada técnica possui uma particularidade que as distinguem e desta forma seus resultados podem ser diferentes e sua relação custo benefício também [15].

Geralmente as metodologias de via úmida são mais imprecisas na diferenciação das formas da sílica, cristalina e amorfa, como também pode não ocorrer à distinção de alguns silicatos e outros minerais com a sílica. Isso se deve porque alguns minerais possuem reatividade química parecida com o analito [14]. Outro ponto negativo é a manipulação de grande quantidade de reagentes e substâncias químicas, além do elevado tempo para preparo das amostras.

Devido às diferentes condições de solubilidade dos minerais, os métodos de via úmida também podem ser utilizados como uma etapa preliminar à análise via técnicas instrumentais, como a difração de Raios X, visando à remoção de interferentes como alguns silicatos e outras fases de ferro [14].

1.2.1. Amostragem do Particulado

Uma das principais etapas em análises químicas é a amostragem, porque para que uma correlação entre o resultado do laboratório e a exposição do trabalhador ao agente químico seja verdadeira, a amostra coletada deve ser representativa. Caso a amostragem seja mal realizada a correlação entre a concentração de sílica na amostra, a concentração de sílica no ambiente e a exposição do trabalhador a esse agente tornam-se não realista.

Independentemente do método de análise, difração de Raios X ou espectroscopia de infravermelho, a amostragem é realizada por meio da sucção do ar ambiente através de um meio contendo um filtro para a coleta desse particulado. Para isso é utilizado uma bomba gravimétrica, conforme Figura 1, e um cassete com filtro de PVC, conforme Figura 2, sendo o primeiro o meio de sucção e o segundo o responsável pela retenção do particulado [16, 17].



Figura 1: Bomba gravimétrica da marca Gilian modelo BDX II, figura reproduzida da referência [18].



Figura 2: Cassete de Poliestireno com Filtro de PVC, figura reproduzida da referência [19].

Para a amostragem de particulados respiráveis, isto é, com tamanho de partícula de $4,3 \mu\text{m}$ em média [20] faz-se necessário a utilização de um separador de partículas, que nesse caso é um ciclone, conforme Figura 3, 4 e 5. O ciclone é um dispositivo projetado para selecionar partículas com tamanho menor que $10 \mu\text{m}$ com eficiência de 50% na coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico de $4 \mu\text{m}$ [21].



Figura 3: Ciclone de Nylon, adaptada da referência [22].



Figura 4: Ciclone de Alumínio, reproduzida da referência [23].



Figura 5: Ciclone de Higgins-Dewell, adaptado da referência [24].

As metodologias mais utilizadas para análise de sílica em particulados respiráveis estabelecem critérios específicos para amostragem como vazão da bomba, tipo de filtro e ciclone [21]. Segundo a *NIOSH 7500* a análise por difração de Raios X deve ser feita utilizando um filtro de PVC de 37 mm de diâmetro com tamanho médio de poros de 5,0 μm em um cassete de duas ou três partes [16]. Deve-se também utilizar um ciclone para separação de partículas, sendo que a vazão utilizada na bomba gravimétrica é dependente do tipo de ciclone conforme Quadro 2 [16].

Quadro 2: Tipos de ciclones e suas vazões de amostragem [16].

Tipo de ciclone	Vazão (L/min)
Nylon	1,7
Alumínio	2,5
Higgins-Dewell	2,2

De porte de todos esses equipamentos, bomba gravimétrica, cassete com filtro de PVC e ciclone, o aparato de amostragem é montado no trabalhador conforme Figura 6. O amostrador deve ficar na zona de respiração que é uma região de 30 cm a partir do nariz, incluindo a boca [6, 21]. É importante salientar que a calibração da vazão da bomba é um procedimento obrigatório e deve ser realizado utilizando uma jarra de calibração para ciclones [17].



Figura 6: Montagem dos equipamentos de amostragem na zona de respiração conforme NHO 08. Figura reproduzida da referência [21].

Segundo a *NIOSH* é recomendado que a calibração da vazão seja feita antes e depois da amostragem de modo que não haja uma variação maior que 5% entre a vazão inicial e a final. Para os cálculos de concentração deve-se utilizar o valor médio das vazões inicial e final.

1.3. Difração de Raios X

1.3.1. Origem da radiação x

Raios X foram descobertos pelo engenheiro e físico alemão W. C. Röntgen em 1895 quando observou a fluorescência de uma chapa de platinocianeto de bário que foi exposta acidentalmente a radiação proveniente de um tubo de Crookes modificado, também chamado de tubo Hittorf. Os tubos de Hittorf consistiam em um envoltório de vidro na forma de pera na qual havia dois eletrodos arranjados perpendicularmente [25].

Os Raios X receberam essa denominação devido às suas propriedades físicas apresentadas, que até então, não haviam sido observadas em nenhuma outra forma de radiação. Também porque até aquele momento apenas raios catódicos e feixe de elétrons, haviam sido observados em experimentos utilizando tubos de Crookes [25].

Algumas propriedades, antes não observadas, da radiação recém descoberta por Röntgen era sua capacidade de atravessar o vidro e papel utilizado para recobrir o Tubo de Hittorf, além de sua capacidade de propagação no ar a qual era consideravelmente superior aos raios catódicos [25].

Com o desenvolvimento e estudo dos Raios X as propriedades básicas desse tipo de radiação foram sendo descobertas. Observou-se a propagação em linha reta, penetração em grandes espessuras, a diferença de penetração devido à densidade dos materiais, a produção de fluorescências em diversos substratos. Não foram observados, entretanto, os fenômenos de refração e interferência, já que ainda não havia sido possível a detecção dos fenômenos de polarização e interferência. Apesar de estes últimos fenômenos ainda não serem possíveis de observação, Röntgen sugeriu que os Raios X se tratavam de ondas eletromagnéticas longitudinais, pois estas eram indiferentes a campos elétricos e magnéticos e tinham um alto poder de penetração aliado as outras observações acima [26].

Dentre alguns experimentos realizados por Röntgen encontram-se as famosas radiografias da mão de sua esposa, Figura 7, e a radiografia de uma bússola com escala em tinta metálica, Figura 8 [25].



Figura 7: Radiografia da mão da esposa de Röntgen, figura reproduzida da referência [25].

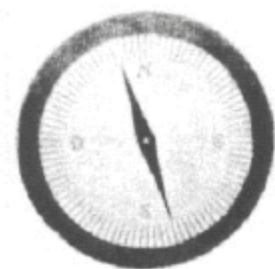


Figura 8: Radiografia de uma bússola metálica e escala em tinta metálica feita por Röntgen, figura reproduzida da referência [25].

1.3.2. Propriedades eletromagnéticas da radiação x

Os Raios X são radiações eletromagnéticas de baixo comprimento de onda e elevada energia. Quando esta é vista pela teoria ondulatória pode ser pensada como uma oscilação senoidal de um campo elétrico perpendicular a um campo magnético, Figura 9. Já no modelo da física quântica a radiação pode ser entendida como partículas de energias bem definidas chamadas fótons [26, 27]. Como toda radiação eletromagnética, os Raios X são caracterizados ou por seu comprimento de onda (λ) ou por sua frequência de oscilação (ν). Já pela teoria da física quântica esta é caracterizada pela energia do fóton de radiação [27].

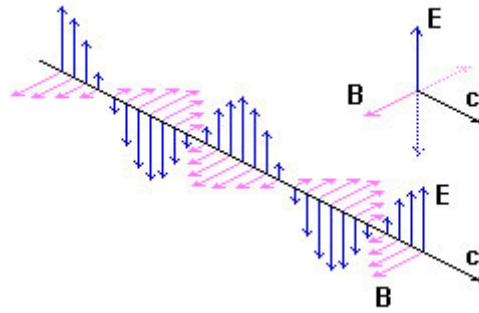


Figura 9: Diagrama esquemático da oscilação de uma onda eletromagnética, figura reproduzida da referência [28].

A região do espectro eletromagnético que compreende a radiação X é normalmente considerada a região de comprimentos de onda entre 0,1 a 100,0 Å, cujas fronteiras são as radiações γ e a radiação ultravioleta, sendo a primeira com energias maiores e comprimentos de ondas menores e a segunda com energias menores e conseqüentemente maiores comprimentos de onda, como pode ser observado pelas equações 3 e 4 e pela Figura 10 [27].

$$E = h\nu \text{ (eq. 3)}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} \text{ (eq. 4)}$$

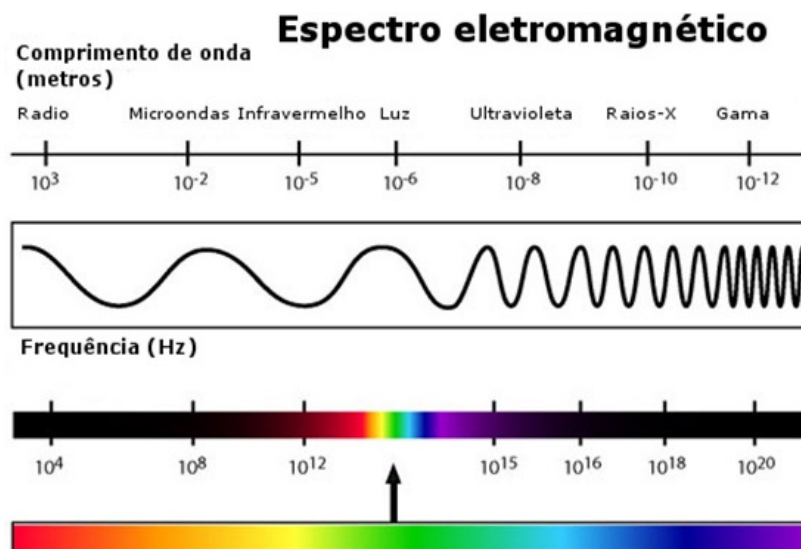


Figura 10: Espectro eletromagnético, figura reproduzida da referência [29].

1.3.3. Produção de Raios X

Os Raios X podem ser produzidos principalmente através de duas fontes, o decaimento nuclear de alguns átomos radioativos, como o Ce^{37} , por exemplo, como também pode ser fruto da aceleração de um feixe de elétrons de alta energia [26]. O

primeiro caso é comumente empregado na medicina, pois há a produção de Raios X de maiores comprimentos de onda e conseqüentemente menor energia. Já no segundo caso, estas fontes de produção de Raios X, os tubos, são tipicamente utilizadas na ciência, tanto para obtenção de difração, fluorescência e para as demais técnicas que fazem uso dessa radiação, de forma que estas necessitam de comprimentos de onda menores [26, 27].

1.3.3.1. Tubos de Raios X

Os tubos de Raios X são as fontes mais simples e comuns para produção desta radiação, tornando-as fontes comerciais mais utilizadas em laboratórios [26].

Um tubo de Raios X consiste basicamente de um filamento de tungstênio e um anodo metálico postos dentro de um compartimento de metal/vidro ou metal/cerâmico selados em alto vácuo. O princípio de funcionamento baseia-se na emissão de um feixe de elétrons termo-ativados devido à passagem de uma corrente elétrica pelo filamento de tungstênio. Esta corrente faz com que esse filamento brilhe, aqueça e emita elétrons, os quais são acelerados por uma elevada diferença de potencial até o anodo metálico [30]. Os Raios X gerados pelo impacto dos elétrons de alta energia com o anodo metálico são direcionados para as janelas de berílio que os liberam para fora do dispositivo. Essas janelas são feitas desse elemento químico, pois este apresenta baixa absorvidade molar da radiação, sendo que apenas uma pequena fração dos Raios X produzidos são absorvidos [30]. Nos tubos comerciais é comum de serem observados dispositivos com quatro janelas de berílio, entretanto é possível encontrar tubos com duas e até uma janela [26].

Esse tipo de tubo oferece a grande vantagem de possuir uma boa estabilidade, alto rendimento na produção de fótons e segurança operacional. Entretanto, boa parte da energia cinética do feixe de elétrons é transformada em calor, deste modo, é um processo bastante ineficiente, com conversão menor que 1% da energia em Raios X [26].

Devido à alta produção de calor durante a operação do tubo de Raios X faz-se necessário um sistema de resfriamento contínuo para que a fusão do anodo metálico não ocorra. Esse resfriamento é feito através de um sistema fechado em que uma corrente de água é inserida diretamente em um orifício na parte traseira do anodo metálico diametralmente oposto ao filamento de tungstênio [30].

A radiação emitida por um tubo de Raios X é chamada de radiação contínua, porém característica, isto é, esse tipo de dispositivo gera uma grande quantidade de

radiação de diversos comprimentos de ondas que não são específicos, entretanto linhas espectrais bem definidas superpõem à radiação contínua, também chamada de radiação de *background* ou radiação branca, a qual é geralmente indesejável. A esse processo de produção é dado o nome de *bremstrahlung*, no qual seu espectro característico é mostrado na Figura 11 [26, 30]. A radiação contínua observada na Figura 11 é gerada devido ao processo de desaceleração dos elétrons de alta energia.

Na Figura 11 os três picos intensos, $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$, são resultado de transições eletrônicas de elétrons de níveis superiores para níveis inferiores vazios do núcleo atômico, e por isso possuem comprimentos de onda bem definidos e característicos de acordo com o elemento químico que compõe o alvo metálico utilizado [30].

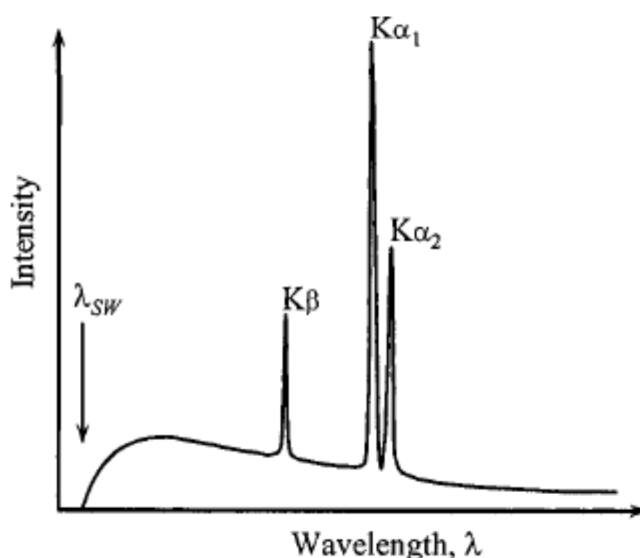


Figura 11: Esquema demonstrativo de um espectro de radiação produzido por um tubo de Raios X, figura reproduzida da referência [30].

O processo de produção da radiação característica é explicado basicamente pelo efeito fotoelétrico, em que há primeiramente uma excitação de um elétron interno próximo ao núcleo atômico do alvo metálico, com posterior emissão da radiação característica devido a uma transição eletrônica de um nível externo para o nível mais interno vacante, segundo o modelo de Bohr do átomo [25, 26].

Esse processo se dá da seguinte forma: os elétrons incidentes que possuem elevada energia cinética, já que estes são acelerados por uma diferença de potencial dentro do tubo de Raios X, ao chocarem-se com o alvo metálico transferem sua energia para os elétrons dos átomos do alvo metálico. Ao receber essa energia o elétron atingido é removido de seu estado de referência deixando uma vacância no seu nível de energia, o que leva o átomo metálico a um estado ionizado. A vacância deixada pelo elétron livre é então preenchida por um elétron de um orbital externo que

libera energia igual à diferença de energia entre os orbitais atômicos envolvidos na transição eletrônica, conforme Figura 12 [26, 30]. Essa energia liberada é característica para cada elemento químico, é bem definida possuindo um comprimento de onda estreito e bem determinado [27, 30].

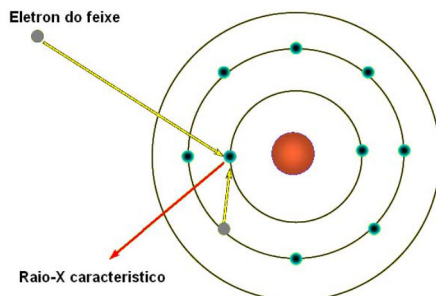


Figura 12: Diagrama esquemático do processo de emissão de Raios X, figura reproduzida da referência [25].

O Quadro 3 traz um resumo dos comprimentos de onda das componentes $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_{β} para os alvos metálicos mais utilizados em tubos de Raios X.

Quadro 3: Resumo do comprimento de onda dos Raios X emitidos por diferentes tubos, adaptado de [30].

Metal	Comprimento de onda (Å)			
	K_{α} (valor médio ponderado entre $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}
Cr	2,29105	2,28975	2,283652	2,08491
Fe	1,93739	1,93608	1,94002	1,75664
Co	1,79030	1,78900	1,79279	1,62082
Cu	1,54187	1,5405929	1,54441	1,39225
Mo	0,71075	0,7093171	0,71361	0,63230

As transições das camadas L e M para a camada K, $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, são designadas respectivamente como K_{α} e K_{β} [27]. A componente K_{α} apresenta-se na forma de duas radiações com comprimentos de onda característico $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, que correspondem as transições dos orbitais s e p com os diferentes números quânticos de momento angular, $1/2$ e $3/2$ [27]. A componente K_{β} consiste de diversas linhas espectrais, sendo as mais intensas são as linhas $K_{\beta 1}$ e $K_{\beta 2}$ que são muito próximas entre si, o que as torna praticamente indistinguíveis [27]. Outras linhas espectrais são possíveis, entretanto elas apresentam intensidades baixas e comprimentos de onda elevados o que as tornam pouco usuais em experimentos de difração de Raios X [27].

As linhas espectrais apresentam diferentes intensidades quando comparadas entre si, como por exemplo, a intensidade de $K_{\alpha 1}$ é cerca do dobro da intensidade de $K_{\alpha 2}$. Quando K_{α} é comparada com K_{β} , K_{α} chega a ser de cinco vezes mais intensa [26, 27].

Entretanto para que a emissão de linhas características aconteça é necessário que a energia do feixe de elétrons seja igual ou superior a energia de ligação do elétron ao núcleo atômico, pois caso o elétron incidente não possua energia suficiente para superar a energia de ligação apenas radiação contínua será emitida. Isto também é verdade para a diferenciação entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ como pode ser observado na Figura 13 [30].

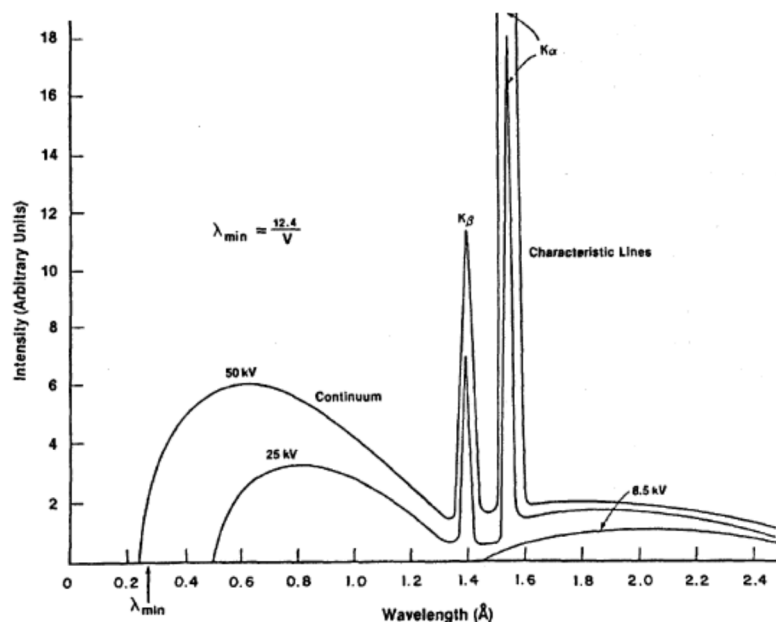


Figura 13: Espectro característico do cobre de acordo com a diferença de potencial aplicada no tubo de Raios X, figura reproduzida de [30].

1.3.4. Interação dos Raios X com a matéria

A incidência de radiação x sobre um material pode levar a três processos:

- Absorção da radiação
- Ionização dos átomos levando a emissão de radiações eletromagnéticas
- Espalhamento do feixe incidente, coerente ou incoerente

A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é diferente, porém estão relacionadas com a energia do feixe incidente e a estrutura atômica do material [26].

Como a difração de Raios X é uma forma de espalhamento e os fenômenos de absorção estão presentes na rotina de experimentos, o presente texto irá abordar os processos de espalhamento e absorção da radiação x.

1.3.4.1. Espalhamento da radiação X

Devido ao caráter eletromagnético da radiação x a interação desta com matéria acontece através do acoplamento do campo elétrico oscilante com os elétrons dos átomos, que os fazem acelerar e desacelerar de acordo com o movimento oscilatório do campo elétrico [26].

A energia extra fornecida pelos Raios X incidentes deve ser reemitida ou absorvida pelos átomos da estrutura. Quando absorvida essa energia, estimula um modo vibracional da estrutura atômica. Entretanto quando o feixe incidente é reemitido diz-se que ouve um processo de espalhamento de energia [26, 27].

Um espalhamento é dito coerente quando a radiação reemitida possui a mesma fase, mesma energia, porém com direção diferente da radiação incidente [30]. Na visão da física quântica esse caso pode ser pensado como uma colisão elástica perfeita entre um fóton e um elétron, em que o fóton após colidir com o elétron muda sua direção de propagação, entretanto não transfere energia [30]. Já na perspectiva da física clássica, esse processo é pensado na seguinte forma: a onda incidente é absorvida por um elétron e então é reemitida instantaneamente, em um intervalo de tempo pequeno o suficiente para cair no princípio da incerteza. No caso em que os átomos de uma estrutura estão ordenados de forma periódica, onde a distância entre eles é da ordem de um comprimento de onda da radiação incidente, as relações existentes entre a fase da radiação reemitida serão periódicas e o fenômeno da interferência e difração poderá ser observado sob diferentes ângulos [26, 30].

O espalhamento incoerente acontece quando a radiação reemitida possui fase, energia diferente da radiação incidente. Nesse tipo de espalhamento não é possível observar os fenômenos de difração e interferência, já que a onda re-emetida não apresenta coerência com a radiação incidente [30].

O espalhamento Compton é um tipo de espalhamento incoerente em que um fóton colide inelasticamente com um elétron do átomo, transferindo parte de sua energia. Consequentemente a energia dos fótons reemitidos é menor que a do fóton incidente sendo esse valor depende do ângulo de colisão, da fase e a direção de propagação. A radiação espalhada nesse caso não carrega nenhuma informação sobre a radiação incidente [30].

1.3.4.2. Absorção de Raios X

A incidência direta da radiação x sobre um determinado material gera um determinado número de processos no qual o mais importante é o mostrado na Figura 14, denominado de absorção de Raios X [30]. Neste processo, um feixe de Raios X incide diretamente na superfície de um material de espessura t e densidade definida de forma que, parte da radiação incidente é refletida e espalhada sendo a outra parte transmitida através do material [26, 30].

A intensidade do feixe transmitido é sempre menor que a intensidade do feixe incidente, já que há sempre reflexão e espalhamento do feixe incidente além da absorção de parte do feixe pelo material [26, 30].

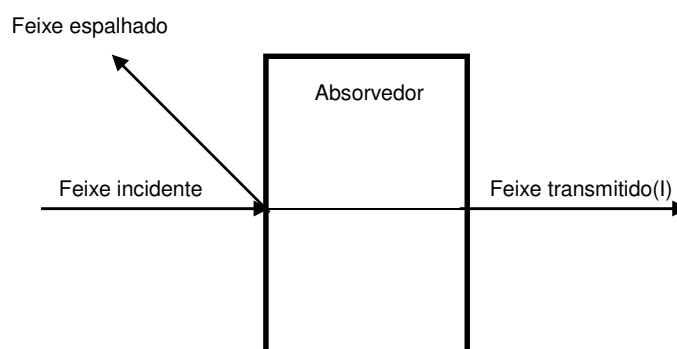


Figura 14: Processo de absorção de Raios X, figura adaptada da referência [30].

A radiação transmitida possui mesmo comprimento de onda, porém sua intensidade está diretamente relacionada à intensidade do feixe incidente e é dependente da espessura do material, de sua densidade e constituição [30]:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t} \quad (\text{eq. 5})$$

Na equação 5 a intensidade da radiação transmitida é função da intensidade da radiação incidente (I_0), da densidade do material (ρ) e de sua espessura (t). A grandeza μ/ρ representa o coeficiente de atenuação de massa que é específico para um dado comprimento de onda da radiação e um dado material. Este coeficiente também é chamado de coeficiente de absorção sendo este, independente do estado físico da matéria. Uma relação empírica que explica este coeficiente é a lei de Bragg-Pierce em que a seguinte equação se aplica [30]:

$$\frac{\mu}{\rho} = KZ^4 \lambda_{cm}^3 \quad (\text{eq. 6})$$

onde K é uma constante empírica, Z é o número atômico e λ é o comprimento de onda da radiação incidente [30].

A habilidade de um material absorver os Raios X é dependente de sua densidade eletrônica, uma vez que todo processo de absorção é dependente da

presença de elétrons. Então desta forma a relação μ/ρ é característica para cada elemento em um dado comprimento de onda específico [30].

1.3.5. Estrutura Cristalina

1.3.5.1. O estado cristalino

O estado sólido caracteriza-se por possuir tanto forma quanto volume bem definidos, isto se deve à presença de forças atrativas entre as partículas que são tão fortes, que ultrapassam a barreira de movimentação térmica causando perda de mobilidade translacional [31]. As partículas comumente encontradas na formação do estado sólido são átomos, íons ou moléculas no qual as forças atrativas são forças eletrostáticas devido às ligações químicas ou interações intermoleculares. Esse tipo de interação causa uma minimização de energia da rede o que leva a uma estabilização da substância [27, 31].

O arranjo do material no espaço é dependente da força e do tipo de interação eletrostática ou ligação química presente na substância. No caso de espécies covalentes há a formação de ligações do tipo Van der Waals que são ligações fracas do tipo dipolo-dipolo e este tipo de interação leva a uma grande variedade de arranjos e empacotamentos espaciais. Em se tratando de ligações iônicas, que são ligações químicas fortes, as interações eletrostáticas são geradas por cargas pontuais, o empacotamento e o arranjo espacial se caracterizam pelo empilhamento de átomos de diferentes tamanhos ao longo do espaço. Materiais como os silicatos apresentam ligações tanto iônicas quanto covalentes ao longo de sua estrutura, apresentando uma variedade grande de tipos de empacotamento e arranjos espaciais. Já o caso mais simples é o apresentado pela ligação metálica em que os elétrons de valência são deslocalizados e os átomos estão empacotados de uma forma em que estes se sobrepõem como uma caixa cheia de pequenas bolas [27, 31].

Os empacotamentos acima citados podem gerar formas em que a disposição dos átomos é ordenada e periódica ao longo do espaço tridimensional, mas também podem gerar arranjos e empacotamentos desordenados. Isto se deve principalmente a minimização da energia potencial proveniente dessa organização quando comparada com as partículas randomicamente distribuídas [31].

Quando há uma ordem e uma repetição periódica na disposição dos átomos no espaço a esse sólido é dado o nome de sólido cristalino e no caso contrário é dado o nome de sólido amorfo [26, 27, 30, 31]. O ordenamento periódico dos átomos em uma

estrutura cristalina deve ser pensado de forma tridimensional, entretanto é possível observar cristais que apresentam periodicidade em apenas duas ou uma direção [31]. Exemplos de sólidos com essas características são as formas alotrópicas do óxido de silício, SiO_2 , em que o quartzo, a cristobalita e a tridimita são diferentes formas cristalinas que se diferenciam em seu arranjo e empacotamento tridimensional, porém sempre mantendo uma periodicidade na distribuição das partículas. Já a forma amorfa é representada pelo vidro, que possui mesma constituição atômica, mas não apresenta um arranjo periódico dos átomos de silício e oxigênio no espaço. Uma representação esquemática disso é dada pela Figura 15.

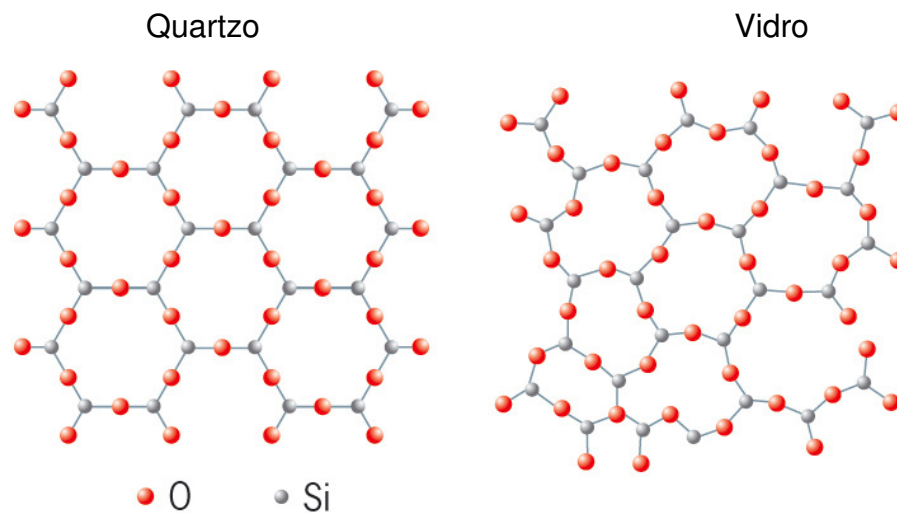


Figura 15: Diagrama comparativo da estrutura sólida do quartzo e do vidro, figura reproduzida da referência [32].

1.3.5.2. Rede cristalina

Um cristal ideal é pensado como uma repetição de um arranjo periódico ao longo do espaço. A melhor forma de representação dessas estruturas é através de uma rede cristalina em que essa rede pode ser pensada como a repetição de unidades iguais tanto em forma, volume e composição [31].

As unidades que se repetem ao longo da rede cristalina são chamadas de células unitárias. As células unitárias são unidades que possuem forma e conteúdo iguais, isto é, a distribuição dos átomos moléculas ou íons é a mesma. Ao se conhecer a distribuição destes em uma célula unitária a estrutura cristalina pode ser construída simplesmente pela repetição simétrica destas células ao longo das três dimensões [27, 31].

O paralelepípedo que descreve a célula unitária é composto de eixos que possuem comprimento a , b e c além de ângulos α , β e γ . O ângulo α representa o ângulo entre os eixos b e c , o ângulo β entre os eixos a e c e o ângulo γ entre os eixos a e b . Essas relações são importantes para a descrição dos sete sistemas cristalinos a que um cristal pode ser associado. Os sistemas cristalinos são definidos de acordo com a simetria dos átomos que o compõem sendo que esta gera uma relação entre os eixos e ângulos cristalográficos que é mostrada no Quadro 4 [27, 31].

Quadro 4: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos, adaptado das referências [27, 31].

Sistema Cristalino	Relação entre eixos	Relação entre ângulos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta\neq\gamma\neq90^\circ$
Ortorômbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq90^\circ$
Triclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$

A forma de um cristal em muitos casos se assemelha com a forma se usa célula unitária, pois os cristais tendem a crescer segundo forma geométrica definida [31]. Um exemplo são os cristais de cloreto de sódio que, independente de seu tamanho geralmente cristalizam-se no formato de um cubo. Entretanto a forma de um cristal não é dependente apenas do tipo de sua célula unitária, há também fatores como condições de formação que são determinantes em sua forma ou habito cristalino [31].

Dentro de um sistema cristalino, as unidades que o compõem podem se dispor de diferentes formas em uma célula unitária, gerando diferentes combinações. Dentre as combinações possíveis estão células unitárias com uma unidade no centro, célula unitária de corpo centrado, com uma unidade em cada face, célula unitária de face centrada, com unidades nas faces opostas, célula unitária de face centrada e as células unitárias com unidades apenas nos vértices, células unitárias primitivas [26]. A esse conjunto de células unitárias é dado o nome de Rede de Bravais, em homenagem ao cristalógrafo Auguste Bravais que primeiramente as descreveu matematicamente. As Redes de Bravais são compostas de 14 tipos de células unitárias, conforme mostrado na Figura 16. Apesar de outros tipos de arranjos espaciais serem possíveis, apenas 14 células unitárias podem ser descritas de forma única formando assim as Rede de Bravais. As demais combinações levam a uma das 14 células unitárias da Rede de Bravais já descritas anteriormente, escolhidas por possuírem maior grau de simetria [31].

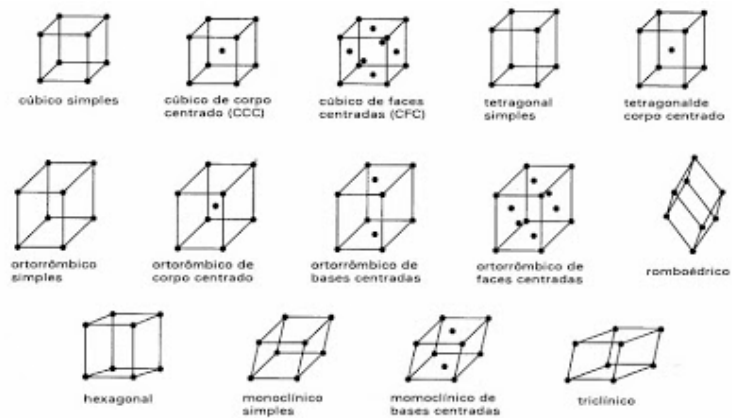


Figura 16: Células unitárias referentes às 14 Redes de Bravais, figura reproduzida da referência [33].

1.3.5.3. Planos cristalinos e índices de Miller

Os planos cristalinos surgem a partir da definição de planos que interceptam pontos na rede cristalina em diferentes direções. Os planos cristalinos de uma mesma família são paralelos entre si e igualmente espaçados sendo que a distância entre os planos vizinhos é chamada de distância interplanar e é representada pela letra d [30].

Os planos cristalinos podem ser descritos segundo uma notação baseada em números inteiros chamada de *índices de Miller*, os quais são representados por três letras, h , k e l [26, 27].

Os índices de Miller são os recíprocos das coordenadas fracionárias dos interceptos de cada plano cristalino em relação a cada eixo cristalográfico [31]. Sendo assim, para encontrar os valores dos índices de Miller de um plano cristalino devem-se encontrar os interceptos do primeiro plano da família em relação à origem. Após selecionar o plano cristalino devem-se encontrar os interceptos com os eixos cristalinos, tomando-se o recíproco do número [27, 31]. Quando um plano cristalino é paralelo a um eixo cristalográfico seu índice de Miller é zero, uma vez que eles se interceptam no infinito. Quando um plano cristalino intercepta um eixo em valores negativos sua representação é feita com um traço sobre o número correspondente ao recíproco do intercepto cuja fração é negativa, com por exemplo o conjunto de plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ [27, 31]. É importante mencionar cada uma das letras representa sempre o recíproco do mesmo intercepto, sendo h para o recíproco do intercepto de a , k para o recíproco do intercepto de b e l para o recíproco do intercepto de c [26].

A Figura 17 mostra alguns conjuntos de planos cristalinos e seus respectivos índices de Miller. Para ilustrar o exposto no parágrafo acima o plano cristalino (101) será utilizado como exemplo. Este conjunto de índices indica que o plano intercepta o

eixo a em uma unidade de a , é paralelo ao eixo b e intercepta o eixo c em uma unidade de c [31].

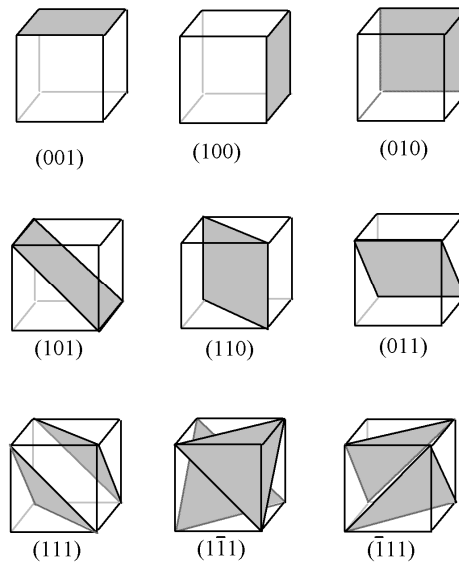


Figura 17: Planos cristalinos segundo a notação dos índices de Miller, figura reproduzida da referência [34].

A importância dos índices de Miller advém principalmente do seu significado, planos cristalinos com diferentes índices possuem consequentemente diferentes distâncias interplanares. Um exemplo disso são os conjuntos de planos (100) e (200) em que o primeiro intercepta a em uma unidade de a e o segundo intercepta a na metade de a sendo paralelo aos demais eixos em ambos os casos. Desta forma a distância interplanar de (100) é o dobro da distância interplanar de (200), Figura 18, sendo este o princípio que governa a difração de Raios X [31].

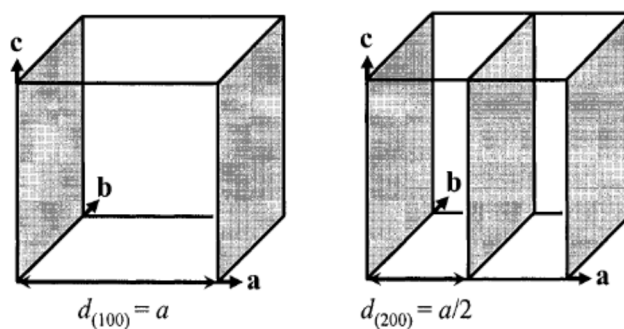


Figura 18: Planos cristalográficos (100) e (200) e suas respectivas distâncias interplanares, figura reproduzida da referência [30].

1.3.5.4. Lei de Bragg

Pensando em um cristal como uma rede de difração para a radiação x W. L. Bragg e W. H. Bragg desenvolveram uma teoria para entender a difração de Raios X de forma simples e de fácil compreensão. A essa teoria foi dado o nome de Lei de

Bragg. Apesar de existirem outras teorias e modelos mais complexos que o da Lei de Bragg, como os desenvolvidos por Max von Laue, este modelo descreve bem o processo de difração de Raios X e de forma mais simples.

Segundo o modelo de Bragg um feixe de Raios X monocromático e coerente incidido sobre um cristal irá refletir em uma família de planos cristalinos segundo a lei de Snell, em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão [26, 30]. A Figura 19 mostra um desenho esquemático de um conjunto de planos cristalinos sob os quais é incidida uma radiação X de comprimento de onda conhecido. Como pode ser observado o raio que incide no plano cristalográfico inferior percorre uma distância $2d\sin\theta$ superior ao raio incidente no plano cristalino superior. Expandindo esse pensamento as ondas incidentes em planos subjacentes sempre percorrerão uma distância maior que a onda refletida nos panos adjacentes, sendo essa distância dependente do ângulo de incidência e da distância interplanar [26, 27].

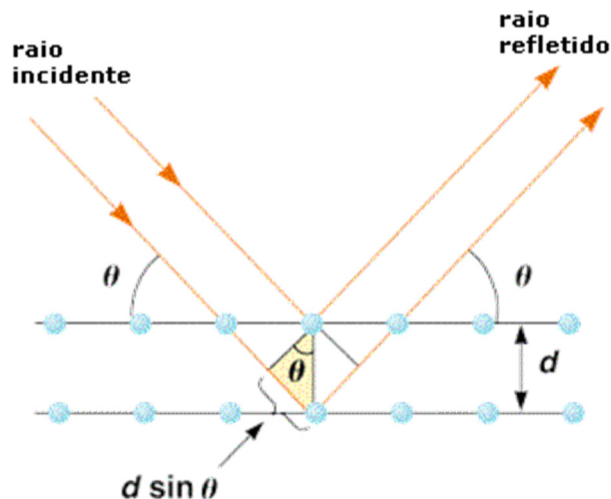


Figura 19: Desenho esquemático representando a difração de Raios X segundo a lei de Bragg, figura reproduzida da referência [35].

Logo se percebe que para que uma interferência construtiva aconteça, ou seja, a intensidade da radiação difratada seja diferente de zero, a diferença de caminho percorrido pelas ondas, isto é $2d\sin\theta$, deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda [26, 27]. Caso a diferença de caminho seja diferente de um número inteiro de comprimentos de onda uma interferência destrutiva ocorrerá e então não será possível observar qualquer intensidade de radiação difratada para aquele ângulo de incidência [26, 27].

A lei de Bragg é definida como: $n\lambda = 2d \sin \theta$ (eq. 7) [26, 27].

Esta lei mostra que para um dado plano cristalino (hkl) cuja distância interplanar é d_{hkl} , apenas ocorrerá difração em determinado ângulo de incidência para uma radiação monocromática coerente.

1.3.5.4.1. Intensidade da radiação difratada.

A intensidade da radiação difratada por um cristal é diferente para cada ângulo de incidência sendo dependente de múltiplos fatores físicos e geométricos os quais variam para cada conjunto de planos cristalinos que difratam [27, 30].

A intensidade dos raios difratados por um conjunto de planos cristalinos (hkl) pode ser expressa da seguinte maneira [30]:

$$I_{hkl} = Km_{hkl}L_{\theta} P_{\theta}A_{\theta}T_{hkl} E_{hkl}U |F_{hkl}|^2 \quad (eq. 8)$$

Na equação acima:

- K é o fator de escala, isto é uma constante utilizada para normalizar as intensidades experimentais sendo dependente da fase e a distribuição espacial dos átomos.
- m_{hkl} é o fator de multiplicidade dos planos cristalinos que difratam, isto é está relacionado a família de planos cristalinos que possuem mesma distância interplanar resultando desta forma na sobreposição das radiações difratadas por cada família de planos. Um exemplo disso é a família de planos (100) (010) e (001) que estão presentes em um cristal cúbico e possuem mesma distância interplanar gerando uma multiplicidade de 3 para as radiações difratadas para o ângulo específico. Os valores de m são tabelados para cada estrutura e plano cristalino.
- L_{θ} representa o fator de Lorentz que é dado por: $L_{\theta}=1/\sin 2\theta$.
- P_{θ} é um fator para correção da polarização dos Raios X difratados e é dado por: $p=(1+\cos^2 2\theta)/2$.
- A_{θ} é o fator de absorção, isto é corrige a absorção da radiação incidida pelo material,
- T_{hkl} é o fator de correção devido à orientação preferencial dos cristais. Este fator é um múltiplo que leva em consideração o possível desvio das condições de distribuição aleatória dos cristais. Caso os cristais estejam dispostos em uma direção preferencial esta direção apresentará uma

intensidade da radiação difratada maior do que nas condições ideais, ou das condições de distribuição randômicas.

- E_{hkl} é o fator de extinção e está ligado aos desvios em relação ao modelo cinético da difração de Raios X.
- U é o fator de temperatura que está relacionado ao movimento térmico dos átomos na rede, isto é os átomos não estão parados na rede cristalina e sim apresentam vibração em torno de sua posição. Quanto maior a temperatura maior o desvio devido ao maior movimento térmico dos átomos.
- F_{hkl} é o fator de estrutura e representa a superposição e interferência da radiação espalhada por diversos átomos que constituem a rede cristalina. A equação que o representa é $F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]}$. Nessa equação f_n é o fator de espalhamento para um determinado átomo n , as incógnitas x_n , y_n , e z_n são as coordenadas do átomo n na célula unitária.

A equação descrita não é capaz de precisar exatamente a intensidade da radiação difratada, apesar dos vários fatores que a compõem. Fatores como intensidade da radiação incidente, tempo de contagem do detector, qualidade do detector estão diretamente relacionados à intensidade observada no equipamento. Esta equação, no entanto, apresenta apenas os fatores referentes à estrutura cristalina e a condições físicas da radiação incidente.

1.3.5.5. Instrumentação métodos de análise

1.3.5.5.1. Difratometro de Raios X

Um difratômetro de Raios X é um equipamento desenvolvido para realizar medidas de difração de Raios X sendo este equipamento específico para medidas de monocristais ou amostras em pó.

Um difratômetro de Raios X de pó é constituído de uma fonte de Raios X que é um tubo de Raios X, de um porta amostra, de fendas colimadoras e um detector como mostrado na Figura 20 [30]. Nem todo equipamento possui um monocromador sendo este um acessório opcional. Esse equipamento pode se encontrar em dois tipos de geometrias uma chamada de geometria θ - 2θ e na geometria θ - θ . Esses difratômetros da forma como apresentados são chamados de difratômetros de Bragg-Brentano [30].

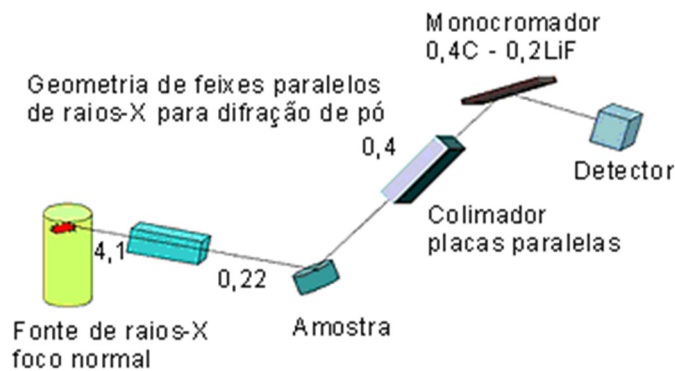


Figura 20: Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X de pó, figura reproduzida da referência [36].

A geometria θ - 2θ é a mais comum e mais utilizada, uma vez que os equipamentos possuem menor custo quando comparado com um equipamento compatível de geometria θ - θ . Nesta geometria a fonte de Raios X possui uma posição fixa [26]. O ângulo de incidência que é o ângulo do feixe com o porta amostra é θ . Para variar o ângulo de incidência um movimento é realizado apenas pelo detector e pelo porta amostra sendo este movimento realizado de forma acoplada. Isto é para cada passo em θ do detector o porta amostra gira em metade de θ [26]. A Figura 21 mostra um desenho esquemático de um difratômetro de Raios X de geometria θ - 2θ .

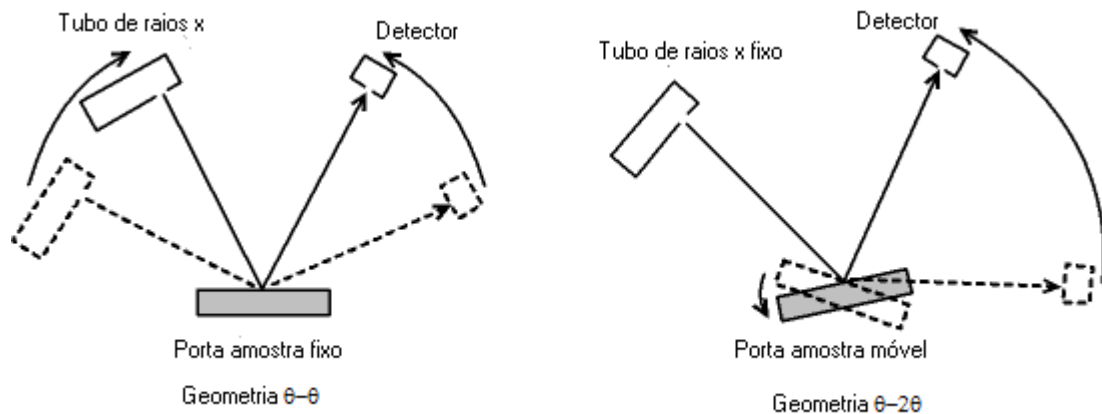


Figura 21: Desenho esquemático de um difratômetro de Raios X de pó com geometria θ - θ e θ - 2θ .

Na geometria θ - θ o ângulo de incidência varia devido ao movimento realizando tanto pela fonte de Raios X como pelo detector de modo que o porta amostra é estático. Este movimento também é acoplado de forma que ambos movem com mesma velocidade em θ . A Figura 21 mostra um esquema de um difratômetro de Raios X de pó com geometria θ - θ [26].

1.3.5.2. Método da difração de pó

Este método se baseia na incidência de um feixe de Raios X sobre uma amostra policristalina, ou seja, na forma de pó de uma substância química ou mistura. Uma amostra policristalina é constituída de pequenos cristalitos que difratam a radiação incidente, independentemente de acordo com sua orientação no porta amostra e o ângulo de incidência dos Raios X em relação à sua posição no feixe [26, 27].

Os resultados de um experimento de difração de Raios X de pó são apresentados na forma de um gráfico de intensidade da radiação difratada versus 2θ . Esse gráfico é chamado de padrão de difração ou difratograma e nele a radiação difratada é mostrada na forma de picos em que a sua largura a meia altura deve coincidir com o ângulo 2θ referente à difração para um determinado plano cristalino, conforme já mostrado pela lei de Bragg [26, 27]. A Figura 22 mostra um exemplo de difratograma de uma amostra de quartzo.

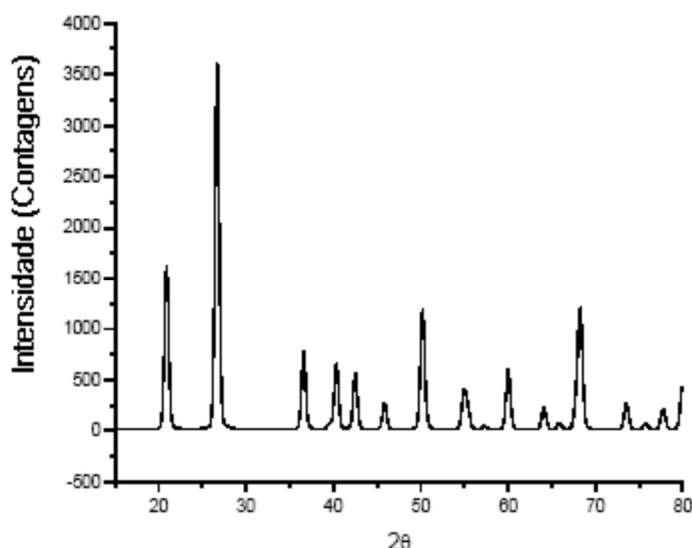


Figura 22: Difratograma de uma amostra de quartzo.

Para que uma análise de difração de pó seja bem realizada uma etapa de suma importância é o preparo da amostra. Uma amostra para análise não deve possuir orientação preferencial, deve ter a superfície lisa e deve estar no mesmo nivelamento do porta amostra. Caso esses fatores não estejam controlados podem contribuir para aumento da intensidade de um determinado pico, aumento da radiação difusa e deslocamento de picos de difração e etc.

As amostras para análise de rotina são preparadas através da compactação do pó em um porta amostra com uma cavidade [26]. A compactação é feita com o uso de uma lâmina de vidro ou um bastão próprio para prensagem de forma que a superfície

fique lisa e nivelada as bordas do porta amostra. Esse tipo de preparação, entretanto pode levar a orientação preferencial o que em uma análise quantitativa pode determinar resultados completamente errôneos. Entretanto para análises qualitativas de identificação de fases na maioria dos casos isto não é um grande problema [26, 27].

Outros métodos podem ser utilizados, a dispersão do pó em um solvente volátil como álcool isopropílico e então uma deposição da suspensão no porta amostra. Há outro método onde há formação de uma suspensão com o particulado a qual é filtrada e então depositada sobre uma membrana. Esses métodos possuem a vantagem de minimizar a orientação preferencial, porém podem gerar rugosidade na superfície e tornar o nivelamento com porta amostra não ideal.

1.3.5.5.3. Métodos de incidência normal

O modo de incidência do feixe de Raios X pode influir diretamente na qualidade dos dados obtidos de um experimento de difração de Raios X. Dependendo do tipo de amostra a ser analisado um determinado tipo de incidência será mais adequado.

A incidência normal é o tipo mais utilizado em análises de rotina e este se caracteriza pela incidência direta da radiação da fonte com um ângulo θ . Este ângulo é varrido à medida que o experimento é executado seja através do movimento acoplado do porta amostra e do detector ou da fonte de Raios X e do detector [26].

Esse tipo de experimento se caracteriza pela alta penetração do feixe na amostra já que a incidência é direta, porém oblíqua em relação ao plano da amostra [26]. Esse tipo de incidência é mais adequada no caso da utilização de quantidades mais altas de amostras que são prensadas no porta amostra, pois a grande penetração do feixe de Raios X irá levar em conta uma quantidade maior dos cristalitos que estão sob a superfície e gerando resultados mais consistentes, já que não apenas a superfície será responsável pela difração [26]. Entretanto, caso a quantidade de amostra seja muito pequena ou a amostra esteja depositada em forma de um filme sob um substrato muito cristalino, esse tipo de incidência, a normal, pode mascarar e muito os resultados, pois a alta penetração atingirá o substrato que nesse caso está em uma proporção muito superior a amostra de interesse e assim os picos de difração da amostra estão mascarados pelos picos ou pela radiação de *background* do substrato ou porta amostra [26].

1.3.6. Análise de quartzo por difração de Raios X

A difração de Raios X é uma técnica muito útil e poderosa para identificação de composto químicos cristalinos, uma vez que o padrão de difração de uma substância é único e caracterizado por picos bem definidos em regiões fixas de 2θ . Entretanto esta técnica funciona apenas para substâncias cristalinas, isto é, substâncias sólidas que apresentam um ordenamento atômico de longo alcance [37]. Esta característica da técnica é um gargalo para algumas áreas, não é o caso para a higiene ocupacional, sendo na verdade uma grande vantagem [37, 38]. Esta vantagem é devido ao interesse principal na forma cristalina da sílica, a qual possui uma potencialidade maior para danos à saúde conforme já mencionado.

A sensibilidade apenas a amostras cristalinas aliada a possibilidade na determinação das formas polimorfas de sílica, quartzo, cristobalita e tridimita torna esta técnica muito poderosa para este segmento [39]. Essa diferenciação das formas cristalinas torna-se importante, uma vez que alguns órgãos legisladores como a *ACGIH* determinam diferentes valores de limite de exposição para as três formas cristalinas da sílica [40]. As vantagens citadas aliadas a maior exatidão tornam a difração de Raios X a técnica mais utilizada mundialmente para determinação de sílica, considerando o campo de higiene ocupacional [41].

Análises quantitativas por meio da difração de Raios X são possíveis e geralmente são realizadas através de métodos com curva de calibração [42] ou através de refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld [37]. O algoritmo de Rietveld é um método computacional que realiza o tratamento de dados de um padrão de difração a partir de pequenas variações em parâmetros cristalinos, isto é faz-se o uso de um conjunto de dados, como conjuntos de picos de difração, halos amorfos e *background* para o refinamento da estrutura, de modo que ao final é possível deduzir as estruturas cristalinas presentes e a composição da amostra, dentre outros parâmetros. Esse tipo de tratamento de dados é o mais adequado para análises quantitativas por difração de Raios X, porém é bastante complexo exigindo um bom conhecimento de estrutura cristalina e princípios desta técnica. Além disso, para estas análises geralmente são necessários longos períodos de aquisição e tratamento de dados [37].

Nós métodos em que é utilizado curva de calibração para quantificação do quartzo, ou as demais fases cristalinas, um gráfico de intensidade integrada do pico de difração versus massa de quartzo é plotado [16,44]. Nesse tipo de abordagem é

escolhido um pico de difração que será utilizado para o cálculo da intensidade integrada e desta forma é necessário que tanto para os padrões como para as amostras, o pico escolhido seja o mesmo [40]. No caso específico do quartzo deve-se utilizar preferencialmente o pico primário em 2θ igual a $26,66^\circ$ referente ao plano (100), pois este é o pico mais intenso, o que contribui para melhor reprodutibilidade da análise, menores valores de limite de detecção e quantificação [40]. Porém os picos de menor intensidade como o pico secundário em 2θ igual a $20,85^\circ$ pode e deve ser utilizado no caso de substâncias interferentes estarem presentes [40, 45]. O uso de picos menos intensos para quantificação de sílica contribuirão para o aumento do limite de detecção e quantificação, isto é, uma perda da capacidade analítica do método de quantificação [40].

Nas curvas de calibração é esperado que os pontos se alinhem sobre uma reta [6], entretanto para que isso ocorra a etapa de preparo dos padrões é de suma importância, uma vez que a intensidade integrada de um pico de difração é função não só da quantidade ou concentração da substância, mas também de diversos outros fatores como orientação preferencial, absorvidade de Raios X e etc [37]. Também é de extrema importância o uso de um material de referência certificado de alta pureza e com grau de cristalinidade definido, isto porque a técnica de difração de Raios X, conforme mencionado, é capaz de identificar apenas substâncias cristalinas, portanto um valor bem definido do grau de cristalinidade deve ser utilizado para correção da massa de padrão depositada sobre o filtro padrão [47].

Nos métodos de análise via curva de calibração é recomendado que o tempo de aquisição de dados seja longo, segundo a *NIOSH 7500*, em torno de 15 minutos [40]. Isto pode ser feito através do uso de pequenos passos do detector em conjunto com longos tempos de contagem de fótons de radiação a cada passo. Longos tempos de análise ajudam na diminuição dos valores para os limites de detecção e quantificação, pois as intensidades dos picos serão maiores, devido ao maior tempo para aquisição de dados [40]. Os picos também ficarão melhor definidos devido aos pequenos passos do detector. Além disso, um longo tempo de aquisição de dados ajuda na estatística de contagens de fótons, uma vez que pequenas contagens levam a grandes imprecisões dos valores medidos.

Para difração de Raios X há duas formas de leitura da amostra, sendo a leitura direta do filtro de amostragem ou a redeposição do particulado em outro filtro sendo o método de preparo dos padrões diretamente ligado ao tipo de método de leitura das amostras.

Os métodos de leitura direta, em que o filtro é colocado diretamente no equipamento após a amostragem e a leitura é realizada no centro do filtro [41], apresentam a grande vantagem de eliminarem as etapas de pré-tratamento de amostras, o que torna a execução do procedimento de análise mais rápida e simples. E ao eliminar etapas, a probabilidade de perda do particulado é menor [41].

Um fator de grande importância nas análises diretas é a uniformidade da deposição dos particulados sobre o filtro de amostragem, já que no caso de uma deposição uniforme os resultados obtidos serão mais representativos [41].

Uma forma de contornar essa questão da não uniformidade do particulado depositado é preparar os padrões em condições próximas a que as amostras são coletadas. Para tanto, este preparo deve ser feito em uma câmara que gere uma nuvem de particulado de sílica em que este é coletado diretamente no filtro de amostragem [41] com o auxílio de uma bomba gravimétrica.

Nos métodos de leitura indireta o filtro de amostragem passa por diversas etapas anteriores à leitura no difratômetro de Raios X. Uma das metodologias que utilizam este tipo de análise está descrita na *NIOSH 7500* sendo uma das mais aplicadas na análise de sílica cristalina por difração de Raios X.

Neste tipo de procedimento primeiro há uma etapa de liberação do particulado respirável do filtro da amostragem, filtro de PVC, e depois há uma redeposição em outra membrana para leitura. A liberação desse particulado se dá através da calcinação do filtro de PVC a 600 °C durante 2 h em uma mufla ou através da dissolução do filtro em um solvente apropriado como tetrahidrofurano (THF) [40]. Após essa primeira etapa é adicionado um solvente para dispersão do particulado e essa suspensão é colocada em um ultrassom de banho [40] e então a suspensão obtida é filtrada em uma outra membrana a qual é utilizada para a leitura da amostra [40].

Mais de um tipo de membrana pode ser utilizada na redeposição do particulado respirável, dentre elas a membrana de prata e a de acetato de celulose são indicadas. Segundo a *NIOSH7500* a membrana a ser utilizada deve ser uma membrana de prata, pois este tipo de material oferece vantagens como pequena contribuição para o *background* [6], sua utilização como padrão interno e também para correção das intensidades integradas dos picos de difração devido a auto-absorção da amostra [40]. Entretanto as membranas de prata apresentam algumas desvantagens como a baixa capacidade de fixação do particulado em sua superfície, sendo necessário o uso de uma substância para auxiliar sua fixação [40]. Também possuem alta porosidade e

um elevado coeficiente de absorção de Raios X, o que acarreta a não contribuição para difração das partículas de sílica presas no interior dos seus poros [6].

O uso de membranas orgânicas, como as membranas de acetato de celulose, possuem vantagens como a boa fixação do particulado na superfície, o baixo coeficiente de absorção de Raios X e grande penetração dos mesmos em sua superfície [6], porém geram uma grande contribuição para o *background* devido seu caráter amorfo. Estas características as impedem de ser utilizadas como padrão interno para correção de fatores de auto-absorção.

Os métodos de leitura indireta fazem uso da redeposição do particulado em uma segunda membrana para tentar diminuir a influência da orientação preferencial nos resultados. Isto é realizado através da dispersão do particulado em um solvente, 2-propanol, segundo a *NIOSH 7500*, e a filtração nesta segunda membrana, tendo o auxílio de ultrassom de banho para a dispersão dos particulados [40]. O uso de filtragem a baixas vazões irá contribuir para distribuição aleatória na superfície da membrana filtrante.

O preparo dos padrões para métodos indiretos também deve ser semelhante ao preparo das amostras, para isto a *NIOSH 7500* recomenda que o preparo seja feito através da dispersão de uma determinada massa de um material de referência certificado (MRC), sendo o MRC NIST 1878a para o α -quartzo e o MRC NIST 1879 para cristobalita, ambos preparados pelo *NIST*, em um volume definido de 2-propanol com o auxílio de ultrassom de banho. Posteriormente devem-se pipetar volumes fixos dessa dispersão, na qual estará contida a massa desejada do agente, que então é transferida para o sistema de filtração para deposição deste sobre a membrana de análise [40].

Os métodos de leitura indireta apresentam algumas desvantagens como a grande quantidade de etapas analíticas de preparo de amostras o que contribui para aumento do tempo de análise e para o aumento do risco de perda do particulado durante as etapas. Entretanto estes métodos possuem vantagens como uma deposição uniforme do particulado sobre a membrana além de minimizar a orientação preferencial através da dispersão do particulado em um solvente e filtração em outra membrana.

1.4. Validação de procedimentos analíticos

Todo procedimento analítico submete-se as seguintes etapas para ser considerado apto para rotina de análise [50, 51]:

- Desenvolvimento;
- Otimização;
- Validação.

A primeira etapa que é a de desenvolvimento é onde ocorre o levantamento de dados, pesquisa de procedimentos já existentes para a combinação analito-matriz, escolha da técnica analítica, do analito, do procedimento de abertura da amostra ou extração do analito e da matriz da amostra. Nessa etapa também são feitos os primeiros testes e ensaios laboratoriais [51].

Com os primeiros dados obtidos da etapa de desenvolvimento são feitos os processos de otimização do procedimento analítico, que incluem, mudança da rota de abertura da amostra, mudança nas condições operacionais dos instrumentos utilizando entre outros. Nesta etapa deve se dar uma atenção especial ao processo de extração/digestão da amostra. Caso haja um processo de concentração deve prestar atenção à evaporação do solvente, pois pode acontecer a perda do analito por arraste do solvente como também deve-se avaliar a estabilidade do analito na amostra digerida e nas condições estabelecidas de análise. Faz parte da etapa de otimização, a calibração e a verificação dos instrumentos de medição, a adequação da estrutura interna do laboratório para a execução do procedimento como também adequabilidade dos reagentes e insumos analíticos [50, 51]. Não se pode esquecer também do treinamento das pessoas executoras de cada etapa da rotina analítica do procedimento [50].

As etapas acima precedem a etapa de validação do procedimento, que nada mais é que um estudo experimental documentado com o objetivo de demonstrar a adequação do procedimento avaliado para os fins de uso a que se propõe [51, 52]. Esse estudo é feito de forma a assegurar a confiabilidade dos resultados analíticos.

Segundo a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 *Validação é a confirmação por exame e fornecimento de evidências objetivas de que os requisitos específicos para um determinado uso são atendidos* [53]. Desta forma a validação é a primeira ferramenta de garantia da qualidade de um Sistema de Gestão da Qualidade laboratorial [51].

Um processo de validação deve ser planejado de forma a poupar uma carga de trabalho, uma vez que determinados experimentos podem ser aproveitados para estudo de um ou mais critérios de desempenho, como por exemplo, os estudos de veracidade e precisão podem ser combinados utilizando as mesmas amostras e os

mesmos dados, desde que realizados de forma correta. É de fundamental importância que a validação seja realizada sobre o procedimento analítico exatamente como ele será executado na rotina [51, 52]. Desta forma é imprescindível que este procedimento seja escrito e todas as etapas analíticas estejam bem definidas e descritas nesse documento anteriormente ao início da validação. Os critérios de aceitação também devem ser estabelecidos anteriormente ao início da validação, já que esta é uma etapa de confirmação da adequabilidade do procedimento para o uso.

Caso o procedimento obtenha resultados satisfatórios no processo de validação outros níveis de controle para o controle de qualidade analítico são requeridos [50]. Essas novas ferramentas de controle são o controle de qualidade interno, programas interlaboratoriais e de proficiência entre outros [50, 51].

1.4.1. Parâmetros e critérios de desempenho analítico

Os parâmetros para medir o desempenho analítico de um procedimento são [51, 52]:

- Linearidade;
- Sensibilidade;
- Seletividade;
- Veracidade;
- Precisão;
- Incerteza de medição;
- Limite de detecção;
- Limite de quantificação;
- Robustez.

Entretanto pode não ser necessário para determinado procedimento a análise de um ou mais desses parâmetros, já que estes não trarão muitas informações a respeito do desempenho do procedimento. Os parâmetros que sempre serão necessários são a exatidão, a precisão e conseqüentemente a incerteza de medição do procedimento. Um exemplo do caso acima é para procedimentos que determinam a composição de uma amostra no qual o analito está presente em concentração muito elevada na ordem de grandeza de décimos de porcentagem e desta forma acaba não sendo necessária a determinação do limite de detecção e quantificação deste procedimento.

1.4.2. Linearidade

Linearidade é uma estimativa da qualidade do ajuste dos dados de curva de calibração quando uma regressão linear é realizada através de uma função que representa uma equação de uma reta [51, 54]. Isto nada mais é do que a capacidade do método em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Esta linearidade está diretamente relacionada à faixa de trabalho em que um procedimento será utilizando, pois geralmente ocorre uma perda de linearidade em concentrações mais altas da curva de calibração. Entretanto em alguns casos pode acontecer que os dados não se ajustem bem a uma equação de uma reta sendo necessário fazer a regressão linear através de polinômios de graus mais elevados, geralmente segundo e terceiro [51].

Não se deve preocupar exhaustivamente com a linearidade de uma curva de calibração, uma vez que é possível o uso de polinômios de graus dois ou três para o ajuste. Polinômios de graus superiores geralmente acarretam no aumento da faixa de trabalho, pois para que os dados se ajustem a uma equação de primeiro grau é necessário escolher uma faixa de trabalho onde esse comportamento é observado. O que este parágrafo quer dizer é que uma curva de calibração não deve ser descrita exclusivamente por uma equação de reta, podendo em diferentes casos ser descrita por outros polinômios de maior grau em que a qualidade do ajuste será melhor e que podem gerar uma faixa de trabalho maior.

1.4.2.1. Procedimento de determinação dos critérios de desempenho da curva de calibração e da linearidade.

O planejamento de uma curva de calibração deve contemplar alguns critérios como faixa ótima de trabalho do equipamento, os limites máximos e mínimos de tolerância da legislação devem estar inclusos e de preferência na faixa central da curva de calibração, número de níveis de concentração, quantidade de replicatas de preparo dos padrões de calibração, forma de preparo dos padrões entre outras [51].

Geralmente o preparo dos padrões de calibração seguem os seguintes tipos abaixo [51]:

- Analito puro ou em solução;
- Matriz branca fortificada com o analito;
- Extrato de matriz branca fortificado com o analito;

No primeiro caso o analito puro em solvente adequado é diluído consecutivamente a partir de uma solução mãe até obter-se os padrões de concentração de trabalho [51].

No segundo caso uma matriz branca, isto é, uma matriz sem a presença do analito, é dopada com concentrações conhecidas do analito por meio da adição de um padrão de calibração do analito puro. A partir dessa amostra são preparados os padrões de calibração através da abertura/digestão da amostra [51].

No terceiro caso um extrato da amostra branca é obtido por meio da abertura/digestão ao qual é adicionada uma concentração conhecida de um padrão de calibração do analito puro [51].

Recomenda-se que uma curva de calibração seja planejada com seis níveis de concentração sendo cada nível feito em triplicata. É importante salientar que a quantidade de dados interfere diretamente no tratamento e na qualidade de ajuste, por isso não se deve planejar uma curva de calibração com poucos pontos de forma que o número de replicatas de cada nível seja no mínimo três.

Após a escolha dos níveis de concentração deve-se preparar os padrões para calibração segundo uma das formas acima citadas. Os padrões preparados a partir a diluição do analito puro em solvente somente devem ser utilizados caso não ocorram efeitos de matriz.

Com o preparo dos padrões finalizado deve-se realizar as leituras de cada padrão em ordem aleatória, inclusive os padrões de mesma concentração, tomando os devidos cuidados para não ocorrer contaminações cruzadas [51].

A partir dos dados de leitura deve-se gerar o gráfico de resposta instrumental versus concentração do padrão e fazer o ajuste dos pontos segundo um polinômio. Nesta regressão linear nunca deve-se forçar os pontos a passar pela origem ou zero de concentração [51].

Uma inspeção visual é a primeira forma de definir o melhor polinômio de ajuste. Isto é, caso seja observada uma tendência dos pontos em formar uma curva côncava, seja pela formação de um platô ou um aumento repentino da resposta instrumental em função da concentração, é aconselhado adotar um polinômio de segundo ou terceiro grau para o ajuste [51]. Caso os pontos se distribuam de forma que seja possível perceber uma distribuição retilínea deve-se optar para o ajuste com um polinômio de primeiro grau.

Os ajustes de dados devem ser feitos através de regressões lineares por meio do método dos mínimos quadrados. Esse método exige que as incertezas das

concentrações, variável x , devam ser nulas, o que na prática não é possível, ou ser desprezíveis em relação à incerteza da leitura das amostras, variável y . Isto quer dizer que a incerteza de uma curva de calibração deve estar associada à leitura dos padrões de calibração, variável y , e não ao seu preparo [55].

Para o ajuste do polinômio pode-se utilizar tanto o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) ou o método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP), isto dependendo da homocedasticidade dos dados em relação os níveis de concentração [51, 55].

Quando o desvio padrão das replicatas dos pontos de cada nível de concentração é estatisticamente igual para todos os demais níveis da curva de calibração é dito que os dados são homocedásticos e estes podem ser tratados pelo MMQO. Já quando um ou mais níveis de concentração apresentarem desvio padrão dos dados diferentes a um ou mais níveis esses dados são ditos heterocedásticos e o ajuste deve ser feito pelo MMQP [51, 56].

A diferença entre os dois métodos de ajuste se baseia na ponderação que é realizada no MMQP sendo dada pelo inverso da variância de cada nível de concentração, $1/s^2$. No MMQO o ajuste é realizado de forma a diminuir os resíduos, isto é, de forma que a soma das distâncias entre os pontos experimentais e a reta ajustada seja a menor possível. No MMQP devido à ponderação pelo inverso da variância de cada nível a regressão é feita de forma que conjuntos de pontos mais precisos tenham maior peso na regressão. Desta forma a curva calculada possui uma distância menor para esses pontos já que possuem menor incerteza, isto é possuem maior variabilidade [51, 56].

Portanto anteriormente a realização dos ajustes pelo MMQO é necessário testar a homocedasticidade da resposta instrumental, pois dependendo do tipo de dispersão dos dados é necessário o uso dos diferentes métodos de regressão.

1.4.2.1.1. Verificação da homocedasticidade ou heterocedasticidade da resposta instrumental

O teste F é o teste mais indicado para avaliação da homocedasticidade de dados [56] da curva de calibração devido a sua facilidade de aplicação e de cálculo estatístico como também por este teste possuir um alto nível exigência na análise de variâncias.

Este teste se baseia na comparação das variâncias de duas dispersões através do cálculo da seguinte estatística discriminante [51, 56]:

$$F_{calc} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \text{ (eq. 9)}$$

Em que

- $s_1 > s_2$ e s representa o desvio padrão amostral dos dados.

Por meio de uma tabela de teste F deve-se obter o valor tabelado de F, F_{tab} , para os graus de liberdade do numerador e do denominador respectivamente iguais ao número de replicatas menos um, $GL = N^\circ \text{ de replicatas} - 1$ para um nível de confiança de 95% [51].

Se o valor de F_{calc} for menor que o valor de F_{tab} para os graus de liberdade determinados as variâncias são estatisticamente iguais e os dados homocedásticos [51, 56].

Para a avaliação dos dados da curva de calibração deve-se aplicar o teste F para a maior variância encontrada em um nível de concentração e para a menor variância encontrada para um nível de concentração. Caso F_{calc} for menor de F_{tab} pode-se utilizar o MMQO para a regressão linear. Entretanto se F_{calc} for maior de F_{tab} os dados são heterocedásticos e o ajuste pelo MMQP é requerido [51].

1.4.2.1.2. Estimação dos parâmetros de regressão pelo MMQO

Em se tratando de uma regressão utilizando a equação da reta os parâmetros de interesse são o coeficiente linear (a_o), o coeficiente angular (b_o), as incertezas associadas a cada parâmetro, s_a e s_b e a covariância entre eles, $cov(a_o, b_o)$.

O modelo da reta de calibração é $y = a_o + b_o x + \varepsilon$ em que ε representa os resíduos aleatórios da regressão [51].

Desta forma os valores dos parâmetros da curva de calibração podem ser estimados da seguinte forma [51, 55]:

$$b_o = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \text{ (eq. 10)}$$

$$a_o = \bar{y} - b\bar{x} \text{ (eq. 9)}$$

Os resíduos aleatórios da regressão são definidos como a diferença entre o valor de y calculado em cada ponto e o valor de y experimental, $\varepsilon = y_{i_{calc}} - y_i$ [51, 55].

1.4.2.1.3. Qualidade do ajuste MMQO

Os resíduos da regressão linear podem ser usados para avaliar a qualidade do ajuste de forma que para isso é necessário construir um gráfico dos resíduos em função da concentração. Se a distribuição destes for de forma aleatória conforme Figura 23 o ajuste é satisfatório e há homocedasticidade na variância das respostas instrumentais em função da concentração, pré-requisito para uso do MMQO [51]. Porém se a dispersão dos resíduos se apresentar na forma de um cone crescente ou decrescente, Figura 24, o ajuste não é satisfatório, porque os dados são heterocedásticos, sendo necessário o MMQP para a regressão [51].

Caso os resíduos se disponham na forma de U ou U invertido, Figura 25 e 26, isto é apresentem tendências decrescente e em seguida crescente, ou vice versa, os dados melhor se ajustam a um polinômio de grau mais elevado que a equação de uma reta. Uma alternativa seria a diminuição da faixa de calibração de forma que esses pontos apresentem uma dispersão heterogênea [51].

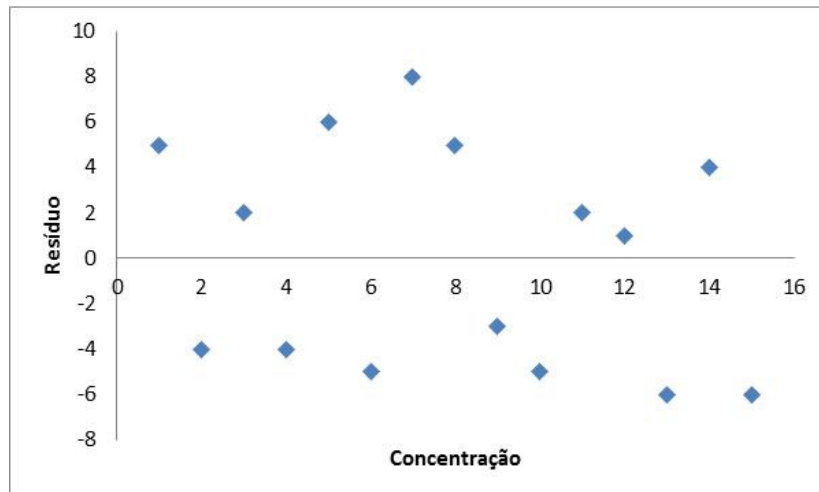


Figura 23: Distribuição aleatória de resíduos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

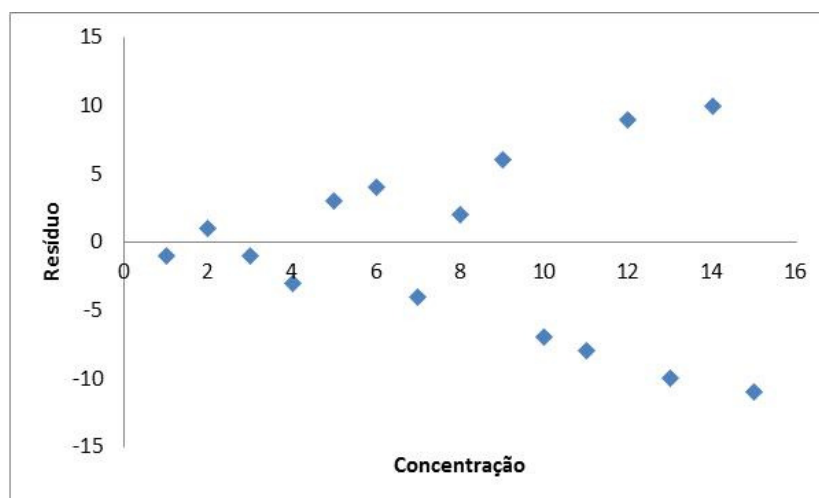


Figura 24: Distribuição em forma de cone dos resíduos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

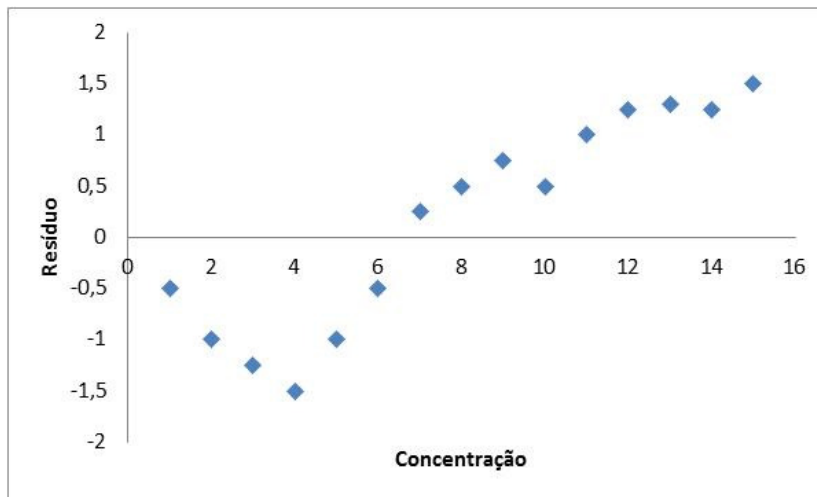


Figura 25: Distribuição em forma de U do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

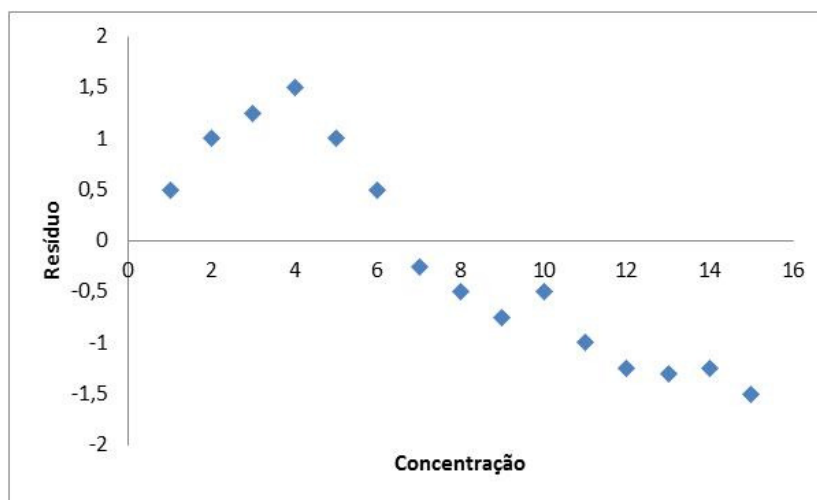


Figura 26: Distribuição em forma de U invertido do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Um tratamento mais analítico é a conduzido pelo coeficiente de correlação linear (r) que pelo MMQO é dado por [51, 56]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (eq. 11)$$

O critério de aceitação da linearidade é analisado através do cálculo da estatística de t_r representada pela equação abaixo [51].

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (eq. 12)$$

em que N representa o número total de pontos e r representa o coeficiente de correlação linear.

Se o resultado da estatística de t_r apresentar o resultado $t_r \geq t_{c \text{ tab}}$ o ajuste é satisfatório e a faixa calibrada é linear. $t_{c \text{ tab}}$ representa o t crítico tabelado bilateral da

distribuição t-Student para um nível de confiança de 95% e graus de liberdade igual ao número de pontos da curva de calibração menos a quantidade de parâmetros estimados pela regressão, nesse caso dois a e b, $GL = (N - 2)$ [51].

1.4.2.1.4. Estimação dos parâmetros de regressão pelo MMQP

Os parâmetros de ajuste para o MMQP são os mesmo que para o MMQO, porém os valores são diferentes devido ao método diferente de ajuste.

Para enfatizar a diferença entre os parâmetros dos dois métodos a equação da reta para o ajuste é escrita da seguinte forma:

$$y = a_w + b_w x \text{ (eq. 13)}$$

Em que os parâmetros são:

- y é a variável dependente que representa a resposta instrumental;
- a_w representa a estimativa do intercepto ou intercessão da curva com o eixo y ;
- b_w representa a estimativa da inclinação da curva.

Desta forma os valores dos parâmetros da curva de calibração podem ser estimados da seguinte forma [51, 56]:

$$b_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i y_i - \sum_{i=1}^n w_i x_i \sum_{i=1}^n w_i y_i}{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2} \text{ (eq. 14)}$$

$$a_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i^2 \sum_{i=1}^n w_i y_i - \sum_{i=1}^n w_i x_i \sum_{i=1}^n w_i x_i y_i}{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2} \text{ (eq. 15)}$$

Onde:

- $w_i = \frac{1}{s_i^2}$ e s_i é o desvio padrão das replicatas da resposta instrumental de cada nível.

As incertezas dos parâmetros e a covariância entre eles são dadas por [51, 56]:

$$s_{a_w}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2} \text{ (eq. 16)}$$

$$s_{b_w}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2} \text{ (eq. 17)}$$

$$cov(a_w b_w) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - (\sum_{i=1}^n w_i x_i)^2} \quad (eq. 18)$$

Os resíduos aleatórios não tem grande significado quando analisados por si só no MMQP, entretanto os resíduos aleatórios ponderados, ε_w , tem grande importância e podem ser definidos como a diferença entre os valores e e y calculados em cada ponto e os valores de y experimental multiplicados pelo fator de ponderação, $\varepsilon_w = (y_{i_{calc}} - y_i)w_i$. [51]

1.4.2.1.5. Qualidade do ajuste MMQP

A análise da qualidade da regressão pelo MMQP parte do mesmo princípio já mostrado para o MMQO. Primeiramente devem-se analisar os resíduos da regressão em função das concentrações e neste caso devem-se usar os resíduos padronizados, como mostrado acima. A partir do gráfico de resíduos padronizados versus concentração a análise se baseia no formato da distribuição dos pontos de forma a obter uma distribuição aleatória que traduz uma boa qualidade no ajuste dos dados e que a ponderação aplicada foi correta para o procedimento proposto. Já no caso de os resíduos se distribuírem na forma de um cone crescente ou decrescente o ajuste não foi satisfatório e a ponderação aplicada não foi estimada de forma adequada e nesse caso deve-se repetir o experimento com um maior número de replicatas de cada padrão [51].

Se os resíduos padronizados se apresentarem na forma de U ou U invertido isto mostra a falta de ajuste, de forma que a curva de calibração não pode ser ajustada pelo polinômio de primeiro grau, sendo necessário um polinômio de maior grau ou uma redução da faixa de calibração [51].

A análise pelo coeficiente de correlação linear (r_w) para o MMQP é feita através da estimativa desse parâmetro pela equação abaixo [51]:

$$r_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (eq. 19)$$

O critério de aceitação da linearidade é analisado através do cálculo da estatística de t_{rw} representada pela equação abaixo [51, 56].

$$t_{rw} = \frac{|r_w| \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r_w^2}} \quad (eq. 20)$$

Em que N representa o número total de pontos.

Se o resultado da estatística de t_{rw} apresentar o resultado $t_{rw} \geq t_{C\ tab}$ o ajuste é satisfatório e a faixa calibrada é linear. Sendo que $t_{C\ tab}$ representa o t crítico tabelado bilateral da distribuição t -Student para um nível de confiança de 95% e graus de liberdade igual ao número de pontos da curva de calibração menos a quantidade de parâmetros estimados pela regressão, nesse caso dois a_w e b_w , $GL = (N - 2)$ [51].

1.4.3. Sensibilidade

A sensibilidade de um procedimento é a medida da variação da resposta instrumental em função da concentração do analito [51]. Ou seja, nada mais é que a inclinação da curva de calibração em função da concentração do analito.

No caso de uma curva de calibração retilínea a sensibilidade é constante para toda faixa de trabalho sendo determinada pela inclinação da reta de calibração. Porém caso o ajuste da curva de calibração seja feito por um polinômio de grau superior a sensibilidade variará de acordo com a concentração do analito na amostra. Desta forma a sensibilidade é definida como a primeira derivada da curva de calibração em relação à concentração do analito [51].

A faixa de trabalho também é determinada pela sensibilidade do procedimento, pois em determinadas concentrações pode se ter uma sensibilidade zero ou muito próxima disso. Um exemplo deste caso é uma curva de calibração com ajuste de um polinômio de segundo grau com concavidade para baixo. Nesse caso a sensibilidade diminui com o aumento da concentração chegando a um platô quando a inclinação da curva tende a zero [51].

1.4.4. Seletividade

Seletividade é a capacidade de um procedimento em identificar e quantificar um determinado analito na presença de substâncias parecidas e as substâncias presentes na matriz da amostra [51].

Esse efeito deve ser verificado a partir da comparação das respostas instrumentais, em função da concentração, do analito presente na matriz ou em extrato desta e do analito em solvente puro [51].

A esse efeito de alterar a resposta instrumental devido à presença de substâncias da matriz é dado o nome de Efeito de Matriz. Seu estudo tem como

objetivo verificar possíveis interferências causadas pelas diversas substâncias que compõem a matriz da amostra [51, 52, 54].

Caso não seja identificado o efeito de matriz a curva de calibração pode ser feita com padrões do analito puro em solvente, entretanto, se efeito de matriz for identificado a curva de calibração deve ser feita com padrões do analito em conjunto com a matriz e, nesse caso, uma das seguintes estratégias deve ser adotada [51]:

- Fazer curvas de calibração a partir de padrões preparados com material de referência certificado (MRC);
- Fazer curvas de calibração a partir de padrões preparados com matriz branca fortificada ou com extrato de matriz branca fortificado com o analito;
- Fazer alterações no procedimento para que o efeito de matriz seja eliminado;
- Fazer as análises das amostras pelo método de adição de padrão.

1.4.4.1. Procedimento para determinação do efeito de matriz

A verificação do efeito de matriz pode ser feito através da comparação da inclinação e do intercepto da curva de calibração entre duas curvas de calibração preparadas com padrões do analito puro em solvente e do analito no extrato de matriz digerido. Se os parâmetros acima citados forem estatisticamente iguais não há efeito de matriz considerável, porém se estes forem estatisticamente diferentes o efeito de matriz estará presente e a curva de calibração não poderá ser feita com padrões do analito puro em solvente [51, 52].

O teste deve ser realizado sobre curvas de calibração iguais as utilizadas na rotina do experimento, isto é, os níveis de concentração e o número de replicatas devem ser iguais aos utilizados na rotina [51, 52].

A comparação estatística dos parâmetros das curvas de calibração, intercepto e inclinação, são feitos através do teste t-Student. Primeiramente deve-se aplicar um teste F para verificar se as variâncias dos parâmetros analisados são estatisticamente iguais entre si. O cálculo é feito da seguinte forma [51, 55]:

$$F_{calc} = \frac{s_{a1}^2}{s_{a2}^2} \text{ (eq. 21)}$$

em que $s_{a_1}^2 > s_{a_2}^2$ e representam as variâncias dos parâmetros das analisados curvas de calibração do analito no extrato da matriz e do analito puro em solvente.

Por meio de uma tabela de teste F deve-se obter o valor tabelado de F, F_{tab} , para os graus de liberdade do numerador e do denominador respectivamente iguais ao número de replicatas menos um, $GL = J_{replicatas} - 1$ para um nível de confiança de 95% [51].

Se o valor de F_{calc} for menor que o valor de F_{tab} para os graus de liberdade determinados, as variâncias são estatisticamente iguais. Nesse caso os desvios padrões podem ser agrupadas para formar a o desvio padrão agrupado, s_p e a igualdade dos parâmetros é testada pela estatística abaixo [51, 55]:

$$t_{calc} = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{s_p^2 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)}} \quad (eq. 22)$$

em que N_1 e N_2 são os números de níveis de concentração independentes de cada curva e s_p é dado por

$$s_p^2 = \frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{(N_1 + N_2 - 2)} \quad (eq. 23)$$

Se o valor de t_{calc} for menor que o de t_{tab} conclui se que as curvas possuem valores iguais aos do parâmetro analisado, caso contrário o parâmetro analisado não é estatisticamente igual para as duas curvas. O valor de t_{tab} é obtido na tabela de t-Student para graus de liberdade $\nu = N_1 + N_2 - 2$ e nível de significância $\alpha=0,05$ (5%) ou nível de confiança $1-\alpha=0,95$ (95%) [51].

Para o caso em que o valor de F_{calc} for maior que o valor de F_{tab} para os graus de liberdade determinados, as variâncias são estatisticamente diferentes e assim a igualdade dos parâmetros é avaliada pela estatística abaixo [51, 55]:

$$t_{calc} = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)}} \quad (eq. 24)$$

O número de graus de liberdade para obtenção do valor tabelado de t-Student, t_{tab} , é dado por [51, 55]:

$$GL = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} \right)^2}{N_1 + 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{N_2 + 1}} - 2 \quad (\text{eq. 25})$$

Se o valor de t_{calc} for menor que o de t_{tab} conclui-se que as curvas possuem valores iguais do parâmetro analisado, caso contrário o parâmetro analisado não é estatisticamente igual para as duas curvas. O valor de t_{tab} é obtido na tabela de t-Student para graus de liberdade avaliados acima e nível de significância $\alpha=0,05$ (5%) ou nível de confiança $1-\alpha=0,95$ (95%) [51].

Esta análise deve ser feita tanto para a inclinação como para o intercepto de forma que para que não haja efeito de matriz tanto o intercepto quanto a inclinação de ambas as curvas devem ser estatisticamente iguais. Isto é caso um deles não apresente igualdade estatística o efeito de matriz está presente e deve ser considerado.

1.4.5. Veracidade

Segundo o vocabulário internacional de metrologia (VIM 2012) veracidade é o grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência [57]. Ou seja, é a concordância entre a média de um número grande de resultados de um ensaio e o valor de referência aceito convencionalmente como verdadeiro.

A veracidade pode ser determinada através de ensaios de recuperação utilizando um MRC, procedimento mais indicado, ou através de uma matriz fortificada. A recuperação tem como objetivo corrigir o resultado em função de erros sistemáticos provenientes das etapas analíticas do procedimento [51]. A correção pode ser feita através do fator de correção, f_{rec} , que é o inverso da recuperação do procedimento sendo desta forma fator multiplicativo [51].

1.4.5.1. Procedimento para determinação da veracidade e do fator de recuperação

A estimativa da recuperação é feita através da análise de replicatas de uma amostra referência de concentração conhecida, seja esta um MRC certificado ou uma matriz fortificada. As análises devem ser feitas em pelo menos três níveis de

concentração, alto, médio e baixo, já que a recuperação pode variar com a concentração do analito [51, 54].

O fator de recuperação a partir de uma matriz fortificada pode ser obtido da seguinte forma [51]:

$$f_{rec} = \frac{c_f - c_i}{c_{ad}} \times 100 \text{ (eq. 26)}$$

Em que:

c_f = teor do analito medido após a fortificação;

c_i = teor analito medido na matriz não fortificada;

c_{ad} = teor do analito puro adicionado à matriz.

Já para o caso em que for usado um MRC o fator de recuperação é obtido segundo equação abaixo [51]:

$$f_{rec,MRC} = \frac{c_f}{c_{MRC}} \times 100 \text{ (eq. 27)}$$

Em que:

c_f = teor do analito medido na análise do MRC;

c_{MRC} = teor do analito declarado no certificado do MRC

A correção do resultado usando o fator de correção deve ser feita pela multiplicação pelo inverso do fator de recuperação acima demonstrado [51].

Não existe um critério geral para definir os valores aceitos da veracidade do procedimento de modo que este deve estar compreendido dentre intervalos especificados por norma ou legislação, contrato com o cliente, ou no último caso parâmetros especificados pelo laboratório.

1.4.5.2. Precisão

A precisão é a estimativa da variabilidade ou dispersão dos resultados de uma mesma amostra em condições definidas e entre ensaios independentes [51, 54].

A precisão pode ser expressa de três formas, repetitividade, precisão intermediária, e reprodutibilidade [51, 54].

A precisão de repetitividade é a aquela que os ensaios são realizados sob mesmas condições de medição, isto é, mesmo equipamento, analista, laboratório, momento do dia e etc [51].

A precisão intermediária é aquela em que há algumas variações nas condições de medição, porém algumas delas são mantidas. As condições que comumente

variam são os analistas, os dias em que são efetuadas as medições, equipamento e etc [51].

Na precisão de reprodutibilidade todas as condições são variadas, inclusive, por exemplo, o laboratório em que será executada a medição. Esse tipo de precisão pode ser estimada através da participação em ensaios interlaboratoriais colaborativos [51, 52].

1.4.5.3. Procedimentos para determinação da precisão

Para estimar a precisão de um procedimento deve-se analisar um conjunto de amostras, MRC ou matriz fortificada, em três níveis de concentração no mínimo em triplicata. Caso se deseje estimar a precisão de repetitividade as condições não devem ser alteradas. Isto é, o procedimento deve ser executado por um mesmo analista, equipamento, condições ambientais, e mesmo momento do dia. Caso o objetivo seja estimar a precisão intermediária devem-se variar os analistas, os dias de execução e se for necessário os equipamentos [51].

Após determinar a concentração do analito nas amostras deve-se calcular o desvio padrão das replicatas de cada nível, a média das concentrações de cada nível e calcular o coeficiente de variação que é dado por [51, 54]:

$$CV = \frac{s}{\bar{c}} \times 100 \text{ (eq. 28)}$$

Em que s é o desvio padrão amostral das replicatas e \bar{c} é a concentração média determinada do analito no nível de concentração estabelecido.

Os critérios de aceitação para o CV devem ser segundo norma ou legislação, contrato com cliente ou estabelecidos internamente pelo laboratório.

1.4.6. Incerteza de medição

A incerteza de uma medição é definida pelo VIM 2012 como um *parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas* [57]. Esta grandeza metrológica permite verificar se o resultado obtido é adequado para o fim pretendido. Desta forma a incerteza deve ser relatada em conjunto com o resultado de medição, e no caso desta não ser reportada, o resultado é mostrado de forma incompleta [51].

A incerteza final de um procedimento é proveniente da combinação estatística de várias fontes de incertezas sendo esta chamada de incerteza padrão combinada que é representada pelo símbolo u_c [58].

Em procedimentos de análise química as fontes com maior contribuição para o resultado final da incerteza padrão combinada são [51]:

- Incertezas de amostragem;
- Incertezas de precisão;
- Incertezas de recuperação;
- Incertezas dos parâmetros da curva de calibração (resposta instrumental, intercepto, inclinação e covariância entre intercepto e inclinação).

1.1.1.1. Procedimento de estimação da incerteza de medição

Existem dois métodos para cálculos de incerteza, *bottom-up* e *top-down*. Não há grandes diferenças no processo de cálculo pelos dois métodos sendo que ambos se baseiam na combinação das fontes de incertezas pela lei de propagação de incertezas. A diferença entre as duas é basicamente o grau de detalhamento do cálculo de forma que no método *top-down* utiliza-se informações prévias para determinar as fontes de incerteza que terão contribuição significativa no resultado final. No método *bottom-up* o cálculo é realizado utilizando todas as fontes de incertezas [58, 59].

Existem quatro etapas básicas para ambas as metodologias de cálculo e incertezas que são [58]:

- Especificar a equação completa mensurando;
- Identificar as fontes de incertezas;
- Estimar as incertezas de cada fonte;
- Calcular a incerteza padrão combinada.

Especificar a equação do mensurando é escrever a equação que representa o cálculo do valor final reportado. Devem-se especificar na equação todas as grandezas de entrada e todas as grandezas de saída, exemplo, cálculo de diluição, concentração extrapolada da curva de calibração, correção de recuperação, correção de precisão e etc., incluindo todas as etapas como preparo de amostras, condicionamento ambiental

no qual se deve manter a amostra durante a execução do ensaio e o processamento de dados [58].

A identificação das fontes de incerteza é realizada através da análise das características físico-químicas do analito, as etapas do procedimento e a experiência no processo. Uma forma de auxiliar na identificação destas fontes é a elaboração de um diagrama de Ishikawa, ou diagrama espinha de peixe. Neste diagrama as fontes são representadas e identificadas visualmente.

Identificadas às fontes de incerteza deve-se proceder para a estimação dos valores das incertezas padrões de cada fonte. Esta etapa é dependente do tipo de informação disponível para esta estimação. A estimação do tipo A é feita através de um processo estatístico no qual são avaliadas diversas medições das grandezas que atuam como fonte de incertezas, exemplo, o desvio padrão da média de uma das fontes de incerteza. A estimação do tipo B é baseada em informações prévias obtidas através de certificados de calibração e de análise, características dos instrumentos fornecidos em manuais de fabricantes e outras fontes [58].

O valor das incertezas padrões das fontes pode ser obtido por meio de estimações de incertezas padrões combinadas. Isto é, para a estimação da incerteza final de um procedimento pode ser necessário estimar a incerteza padrão combinada de uma das etapas do procedimento, de forma que a incerteza final é uma combinação dessas incertezas. Por exemplo, a incerteza padrão combinada de um processo de diluição de amostra envolve a incerteza de variação de temperatura, a incerteza de resolução e de volume do balão volumétrico, a incerteza de resolução e de volume da pipeta e etc, que são combinadas para chegar a um valor final de incerteza padrão para o procedimento de diluição. Essa incerteza é uma componente das incertezas padrão do procedimento que deve ser combinada com as demais incertezas para resultar no valor final da incerteza do procedimento [58].

Com os valores de incerteza padrão de cada fonte determinados deve-se proceder com a estimação da incerteza padrão combinada do procedimento. Esta é feita através da lei de propagação de incertezas e deve ser realizado com o auxílio de planilhas eletrônicas. O uso dessas planilhas auxilia muito a rotina de estimação de incerteza de um resultado, visto que, o modelamento e a combinação das incertezas das fontes já estão previamente modulados e validados, bastando inserir os valores das medições realizadas, e de algumas incertezas padrões das fontes [58].

1.4.6.1. Lei de propagação de incertezas.

A incerteza padrão combinada, u_c , para grandezas correlacionadas é [58]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j)} \quad (\text{eq. 29})$$

Em que:

- f é a função que representa a equação do mensurando;
- x_i é a variável que representa as grandezas de entrada da equação do mensurando;
- $\text{cov}(x_i, x_j)$ é a covariância entre as grandezas de entrada x_i e x_j .

No caso em que não houver correlação entre as grandezas de entrada, covariância nula ou $\text{cov}(x_i, x_j)=0$, o segundo termo é igual a zero e a incerteza padrão combinada é estimada apenas pelo primeiro termo da equação [58].

As diferenciais da lei de propagação de incertezas, $\frac{\partial f}{\partial x_i}$, são interpretadas como coeficientes de sensibilidade, isto é, esse coeficiente mede a variação do resultado final em função da variação da grandeza de entrada. Desta forma uma fonte pode ter uma incerteza padrão muito alta, porém seu coeficiente de sensibilidade é pequeno e desta forma a incerteza desta fonte pouco contribui para o resultado da incerteza padrão combinada [58].

Escrevendo a equação acima na forma de coeficientes de sensibilidade chega-se a [58]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^n c_i c_j \text{cov}(x_i, x_j)} \quad (\text{eq. 30})$$

1.4.6.2. Incerteza expandida

Recomenda-se que o resultado de um ensaio seja expresso com a incerteza expandida, U , que é uma medida de incerteza que possui um intervalo em torno do resultado de medição no qual abrange uma faixa extensa e confiável no qual os valores podem ser atribuídos ao mensurando [58].

A incerteza expandida é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada por um fator de abrangência k como mostrado abaixo [58]:

$$U = k u_c(y) \quad (\text{eq. 31})$$

O valor de k é escolhido de acordo com o nível de confiança requerido, de forma que este geralmente está entre 2 e 3 para fins de procedimentos de análise química. Porém, pode-se requerer que um valor específico seja determinado para k o qual é dependente do nível de confiança atribuído ao procedimento, tal como 90, 95 e 99% de confiança. Isto requer um nível de conhecimento muito profundo do experimento e de estatística, pois será necessário determinar a distribuição de probabilidade que caracteriza o resultado e a incerteza associada [58].

É possível, entretanto, fazer uma aproximação mais simplista que na maioria dos casos de ensaios de medição é adequada. Esta aproximação se baseia nas infinitas fontes de incertezas que contribuem para o resultado final e sendo assim a distribuição de probabilidade normal com infinitos graus de liberdade se adequa perfeitamente. Logo, tomando um nível de confiança de 95% o valor de $k=1,96$ e o intervalo mencionado, entre 2 e 3, corresponde a um intervalo de confiança entre 95% e 99% para esse caso [58].

1.4.7. Limite de detecção (LD)

A definição do VIM 2012 para LD é *Valor medido, obtido por um dado procedimento de medição para o qual a probabilidade de declarar falsamente a ausência de um componente em um material é β , sendo α a probabilidade de declarar falsamente a sua presença [57]*. Ou seja, é o menor teor de um analito que pode ser observado em um procedimento de análise para uma dada confiança estatística.

1.4.7.1. Procedimento para determinação do LD

A determinação do LD deve ser feita através da análise de um branco de amostra ou uma amostra com o menor teor do analito na faixa de linearidade estabelecida preparada em replicatas. Deste modo deve-se preparar 7 amostras brancas da matriz do analito e realizar a leitura das amostras e calcular a concentração do analito dado pelo experimento. Caso a técnica utilizada não apresente resposta instrumental distinguível em relação ao ruído para o branco devem-se fazer padrões diluídos até que o padrão de menor concentração analisado produza um sinal que possa ser distinguido do ruído. Esse caso é comum para as técnicas de cromatografia

e difração de Raios X sendo que o menor sinal distinguível pode ser dado como, por exemplo, a resposta instrumental 3 vezes maior que o ruído [52].

Calcula-se o desvio padrão das concentrações do analito e o limite de quantificação dado pela seguinte fórmula [52].

$$LD = \bar{c} + t_{(n-1,1-\alpha)}s \text{ (eq. 32)}$$

Em que

- \bar{c} é a concentração média obtida para a amostra analisada;
- t é a distribuição de Student para amostra de tamanho n e grau de significância α ;
- s é o desvio padrão amostral das concentrações da amostra analisada.

No caso de se utilizar uma amostra com a menor concentração que se pode detectar o valor de \bar{c} é zero [52].

O valor de LD deve atender as premissas anteriormente estabelecidas para validação. Este valor deve ser menor ou igual ao valor estabelecido por norma, regulamentações ou solicitação do cliente. Caso não haja um limite estabelecido por norma ou lei o laboratório deve estabelecer internamente um limite aceitável que permita sua operação e não comprometa os resultados [52].

1.4.8. Limite de quantificação (LQ)

Diferentemente do limite de detecção o limite de quantificação não possui uma definição formal no VIM 2012. Este é entendido como a menor concentração de analito que pode ser quantificada na amostra com certo grau de confiança estatística [52].

1.4.8.1. Procedimento para determinação do LQ

O procedimento para determinação do LQ é muito parecido com o procedimento para a determinação do LD [52].

A primeira etapa é igual modificando apenas a forma de cálculo que é expressa pela equação abaixo [52]:

$$LQ = \bar{c} + 10s \text{ (eq. 33)}$$

Os passos para obtenção da amostra são exatamente iguais aos do LD sendo possível aproveitar os dados para o cálculo do LQ.

O valor do LQ deve estar de acordo com o procedimento de realizado e as normas e limites exigidos por lei ou pelo cliente, de forma que este não deve ser superior, por exemplo, ao limite máximo permitido.

1.4.9. Robustez

Robustez é a medida da sensibilidade de um procedimento analítico a pequenas variações dos parâmetros analíticos ou condições experimentais. Sendo assim esse critério de desempenho não apresenta um valor numérico, ou seja, não é uma grandeza física e sim apresenta quais parâmetros ou condições experimentais devem ser controladas com maior atenção afim de que as pequenas variações não afetem a qualidade do resultado [51].

Um procedimento é dito robusto quando os resultados são reprodutíveis ao longo do tempo e também quando pequenas variações das condições experimentais não afetam significativamente o resultado analítico [51].

O estudo de robustez é realizado mediante pequenas variações nas condições ambientais e parâmetros analíticos, como temperatura de extração abertura, concentração dos reagentes, fluxo de gases no equipamento de análise etc [51].

As etapas para realizar esse estudo parte da identificação dos possíveis fatores que podem influenciar os resultados seguidos da variação em pequenas quantidades desses fatores, um por um através de um planejamento fatorial. Após essas etapas é necessário um estudo mais detalhado dos fatores que apresentaram uma maior contribuição para a variação do resultado. Com os dados acima levantados deve explicitar no procedimento de análise os cuidados especiais chamando a atenção para que sejam evitadas variações dessas condições experimentais [51].

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de um procedimento para análise de α -quartzo cristalino em poeiras utilizando a técnica de difração de Raios X com uso de planilhas em Excel® para automatização do processo. Este trabalho também tem como objetivo específico servir como um manual técnico sobre a técnica de análise de sílica por difração de Raios X, validação de procedimentos de análise e cálculo de incertezas de medição para este tipo de procedimento de análise.

Como metas, podem ser enumeradas: Desenvolvimento e validação de um procedimento de análise por curva de calibração, cálculo de incertezas associadas ao procedimento e desenvolvimento de uma planilha em Excel®.

Para cumprimento das metas propostas foram realizados os seguintes passos:

- Desenvolvimento do procedimento de análise por curva de calibração;
- Elaboração de planilhas em Excel® para cálculos de preparo de padrões, regressão linear pelo MMQP, avaliação da regressão, cálculo da massa de amostras e estimação da incerteza de medição para análise por curva de calibração;
- Validação do procedimento de análise por curva de calibração;
- Cálculo de incertezas de medição para amostras simuladas.

2.1. Justificativa

Um dos problemas comumente encontrados em laboratórios que fazem uso da técnica de difração de Raios X é a falta de conhecimento teóricos dos executores da análise quanto à técnica utilizada. Em muitos casos estas pessoas se quer conhecem os princípios básicos de funcionamento da técnica, o que as torna técnicos sem capacidade crítica de entender os fenômenos associados à técnica. Sendo assim ficam incapazes de entender o procedimento de análise bem como distinguir e resolver de problemas de rotina. O tratamento estatístico dos dados é outra questão comumente encarada e nem sempre compreendida pelos executores. Análises estatísticas como regressão linear, correção dos picos de difração com base na transmitância da amostra, validação dos dados do procedimento e cálculo de incertezas de medição são exemplos deste caso. Entretanto, análises estatísticas como estas são muito importantes, uma vez que a cada dia a busca por acreditação na NBR ABNT ISO/IEC 17025:2005 é um objetivo comum de muitos laboratórios. Porém este tipo de tratamento de dados não é facilmente encontrado em referências como também o tratamento manual dos dados é uma rotina onerosa e em muitos casos não há pessoas capacitadas para sua aplicação.

A necessidade de padronização de um procedimento de análise para uma matriz de particulado brasileiro é de fundamental importância para a garantia de resultados confiáveis, uma vez que o uso de materiais de referência no qual a composição difere da matriz de particulado encontrado no Brasil é observado nas normas internacionais. Essa alteração de composição pode gerar diversos erros

associados ao efeito de matriz das amostras, já que a composição desses particulados no Brasil é geralmente composta por um alto teor de ferro, o qual não é considerado nas normas internacionais, por exemplo.

Além das questões já levantadas o custo operacional do procedimento normatizado é muito elevado, pois este faz uso de um filtro de prata por amostra, o que torna a execução do procedimento em alguns casos impraticável, levando alguns laboratórios a substituírem a membrana metálica por outra de menor custo, porém sem as devidas validações e correções estudadas nesta dissertação.

Sendo assim este trabalho foi desenvolvido com o intuito de promover a capacitação de pessoas nas técnicas de difração de Raios X para determinação de α -quartzo e validação de procedimentos, objetivando uma redução de custos operacionais por meio da substituição do filtro de prata por um filtro de ésteres mistos de celulose sobre um filtro de prata através de uma padronização de uma técnica de análise para amostras com composição próxima das encontradas na rotina de laboratórios brasileiros.

3. Experimental

3.1. Desenvolvimento do procedimento de análise por curva de calibração

A técnica de difração de Raios X foi escolhida para este trabalho, pois o interesse do procedimento de análise desenvolvido foi a determinação da fração cristalina de α -quartzo. Como já mencionado na introdução deste texto, esta técnica permite a identificação inequívoca das frações cristalinas do analito, inclusive diferenciando suas frações amorfas.

Também foi escolhido um procedimento com redeposição do particulado amostrado sobre outra membrana. Essa escolha foi direcionada devido à tendência de ocorrer orientações preferenciais dos cristais de α -quartzo.

Como o procedimento de amostragem de particulados já e bem definido segundo normas brasileiras e internacionais, item 1.2.1, foi necessário estabelecer uma etapa de liberação do particulado do filtro de PVC utilizado durante a amostragem. Foi escolhida a calcinação dos filtros a 800 °C, pois esta técnica minimiza o uso de solventes, elimina um interferente comum que é o grafite, destrói completamente a membrana de PVC, elimina a maioria dos compostos orgânicos que podem compor o particulado e principalmente não interfere no analito.

Para a etapa de filtração do particulado foi escolhido o filtro de acetado misto de celulose devido ao seu alto custo benefício, alta aderência do particulado filtrado além das vantagens já apresentado no item 1.3.6.

Os padrões de calibração foram preparados com o MRC 1878a no qual foram preparadas suspensões de concentração conhecida em água deionizada e a partir destas foram retiradas alíquotas de volume conhecido as quais foram filtradas no filtro de acetato de celulose misto.

O modelo de regressão linear escolhido para este trabalho foi o MMQP, já que os dados obtidos pela técnica de difração e principalmente pela técnica de preparo dos padrões são por si só heterocedásticos. Desta forma com a escolha desse modelo não é necessário fazer testes de homocedasticidade para cada curva traçada como também este modelo melhor representa a dispersão dos dados.

No preparo dos padrões também foi avaliado a diferença causada pelo uso de um pipetador automático de volume variável e pipetas volumétricas de vidro, sendo uma série de padrões preparados a partir das mesmas suspensões utilizando tanto o pipetador automático como as pipetas volumétricas de vidro. Foi escolhido o uso do pipetador automático devido à praticidade e a agilidade ganha durante o preparo dos padrões, visto que não houve uma diferença significativa nos resultados quando comparadas as duas formas de preparo.

A correção devido a efeitos de matriz foi realizada por meio do uso de um filtro de prata colocado sobre o filtro de acetado misto de celulose. Este filtro foi utilizado como referência interna para qual já existe tabela com fatores de correção para as intensidades de difração que são dependentes do ângulo de difração utilizado no procedimento e da transmitância da amostra.

Foram avaliados dois solventes para a dispersão do particulado, 2-propanol e água deionizada, entretanto o solvente 2-propanol não apresentou resultados satisfatórios, como pode ser visualizado nas Figuras 27 e 28. Este solvente deformou completamente a superfície dos filtros, tornando-as irregulares e enrugadas o que impossibilita a análise por difração de Raios X. Na Figura 28 pode-se observar o filtro sobre o suporte de leitura do equipamento sendo possível concluir que uma análise a ser realizada neste filtro é completamente inviável o que traria resultados errôneos devido a deslocamento de picos de difração e alteração das intensidades difratadas. Além disso, durante a etapa de preparo de padrões com este solvente houve gotejamento da suspensão após a retirada das alíquotas o que contribuiria substancialmente na qualidade dos padrões de calibração.



Figura 27: Filtro de acetato de celulose misto deformado devido ao uso de 2-propanol como solvente.



Figura 28: Filtro de misto de celulose deformado devido ao uso de 2-propanol sobre o suporte de leitura do difratômetro de Raios X.

Já o uso de água deionizada apresentou resultados satisfatórios tanto para o preparo dos padrões como para a característica dos filtros após a etapa de filtração. Como pode ser observado na Figura 29 o filtro ficou completamente plano e com superfície regular.



Figura 29: Filtro misto de celulose após o uso filtração utilizando água como solvente.

Foram estabelecidos dois procedimentos de leitura de amostras. Um mais rápido denominado leitura qualitativa cujo objetivo seria apenas a identificação da presença de α -quartzo nas amostras e outro mais lento denominado leitura quantitativa que tem como objetivo a quantificação da massa de α -quartzo nas amostras. A diferença entre esses dois procedimentos de leitura consiste principalmente no passo do goniômetro e no tempo de contagem em cada ponto. Isto se faz necessário porque para uma análise quantitativa quanto maior o tempo de análise melhores são os resultados e conseqüentemente melhor é o desempenho analítico da técnica. Sendo assim, para um melhor resultado no processo de quantificação seria necessário um tempo de análise em torno de 10 a 15 minutos. Este

tempo inviabilizaria um processo de rotina de análises de α -quartzo pelo método de difração, logo, um processo de seleção de amostras que possuem o analito por um método mais rápido se faz necessário de forma que se obter maior produtividade.

Na leitura quantitativa foi realizado um procedimento de normalização de intensidade dos picos de difração por meio do uso de um padrão externo. Esta normalização visa a correção devido a variações de fluxo de Raios X provenientes do tubo. Foram avaliados diferentes padrões externos como silício de alta cristalinidade e alumina. Para todos os padrões externos utilizados os resultados foram satisfatórios.

4. Materiais e Métodos

4.1. Reagentes

- MRC NIST 1878a;
- Alumina P.A. Vetec;
- Silício de alta cristalinidade Rigaku;
- Água Deionizada;
- 2-propanol P.A. Synth;
- Particulado de minério brasileiro coletado nas instalações das empresas.

4.2. Equipamentos

- Difratorômetro de Raios X Rigaku modelo MiniFlex II equipado com tubo de cobre;
- Forno Mufla Jung modelo LF0612;
- Balança analítica Sartorius modelo MAS 6.6S-00-DF
- Barra anti-eletricidade estática Sartorius;
- Ultrassom de banho Korndortech modelo CD 4820;
- Micropipeta de volume variável 1-10 mL Thermo Scientific modelo Finepipette 2;
- Micropipeta de volume variável 100-1000 μ L Thermo Scientific modelo Finepipette 2;
- Bomba de vácuo;
- Deionizador de água marca DellaAqua.

4.3. Materiais

- Filtro de PVC de 37 mm de diâmetro e 5 µm de tamanho de poro. Marca SKC;
- Filtro de prata de 25 mm de diâmetro e 0,45 µm de tamanho de poro. Marca Zefon;
- Filtro de acetato misto de celulose de 25 mm de diâmetro e 0,45 µm de tamanho de poro. Marca Sartorius;
- Sistema de filtração a vácuo. Marca Hialoquímica;
- Espátula;
- Cadinho de porcelana com tampa;
- Béquer de vidro de 50 mL;
- Béquer de vidro de 100 mL;
- Placa de petri descartável;
- Bastão de vidro;
- Balão volumétrico de 50,0 mL;
- Balão volumétrico de 100,0 mL.

4.4. Procedimento de análise de α -quartzo respirável em poeiras por difração de raios x.

O procedimento desenvolvido nesse trabalho é baseado na calcinação de um filtro de PVC, amostrador de campo, para liberação do particulado coletado. Essa calcinação é realizada em cadinho de porcelana com tampa a 800 °C durante uma hora.

A esse particulado é adicionado água deionizada transferindo-o para um béquer de 50 mL. O béquer é colocado em um ultrassom de banho por aproximadamente 3 minutos para dispersar o particulado e homogeneizar a suspensão.

Esta suspensão é filtrada em um filtro de acetato misto de celulose com uso de um sistema de filtração a vácuo.

Após a secagem do filtro a temperatura ambiente, este deve ser lido no difratômetro de raios x. Primeiramente é realizada uma leitura qualitativa rápida para identificação da presença de α -quartzo e em caso de detectado a presença do analito esta amostra é analisada em uma leitura lenta chamada de leitura quantitativa que visa a quantificação desse analito.

No Anexo II é mostrado o procedimento operacional padrão de análise desenvolvido neste trabalho.

4.5. Procedimento de estimação da incerteza de medição

Devido à complexidade da equação do mensurando a melhor estratégia para o cálculo da incerteza é fazer a propagação por partes da equação, isto é calcular a incerteza padrão combinada de cada termo e propagar para encontrar a incerteza padrão combinada da m_{quartzo} na amostra.

$$m_{\text{quartzo}} = \frac{I_{\text{cor}}^{\text{nor}} - b_0}{b_1} + C_{\text{prec}m_{\text{quartzo}}} \quad \therefore$$

$$m_{\text{quartzo}} = \frac{I_{\text{quartzo}} \times f(t) / I_{\text{padrão externo}} - b_0}{b_1} + C_{\text{prec}m_{\text{quartzo}}} \quad (\text{eq. 37})$$

Para o cálculo da incerteza de medição foi incluído o termo $C_{\text{prec}m_{\text{quartzo}}}$ a equação do mensurando o qual corresponde à correção devido à precisão na determinação da m_{quartzo} , esse termo é uma fonte de incerteza que deve ser considerada na incerteza final, provavelmente correspondendo a uma das maiores contribuições para a incerteza final. Entretanto, o valor da correção é zero não contribuindo para o valor da m_{quartzo} determinada pelo procedimento.

Primeiramente separaremos as equações tratando-as como se cada uma fosse uma equação do mensurando independente.

4.5.1. 1ª equação: Fator de correção, $f(T)$.

$$f(T) = \frac{-R \ln T}{(1-T^R)} \quad (\text{eq. 38})$$

Lembrando que:

$$R = \frac{\text{sen} \theta_{\text{Ag}}}{\text{sen} \theta_{\text{quartzo}}}$$

$$T = \frac{I_{\text{Ag amostra}}}{I_{\text{Ag branco}}}$$

Como a equação de $f(t)$ possui senos e exponenciais uma maneira mais simples para estimar a incerteza dessa equação seria encontrar uma função linear que explicasse razoavelmente os dados observados.

Como no procedimento é utilizado apenas o pico principal da sílica e da prata, isto é $\theta=26,66^\circ$ e $\theta=38,12^\circ$ respectivamente, nos tratamentos de dados serão utilizados apenas os fatores de correção para esses ângulos.

Plotando os dados de fator de correção em função da transmitância obtêm-se o seguinte gráfico.

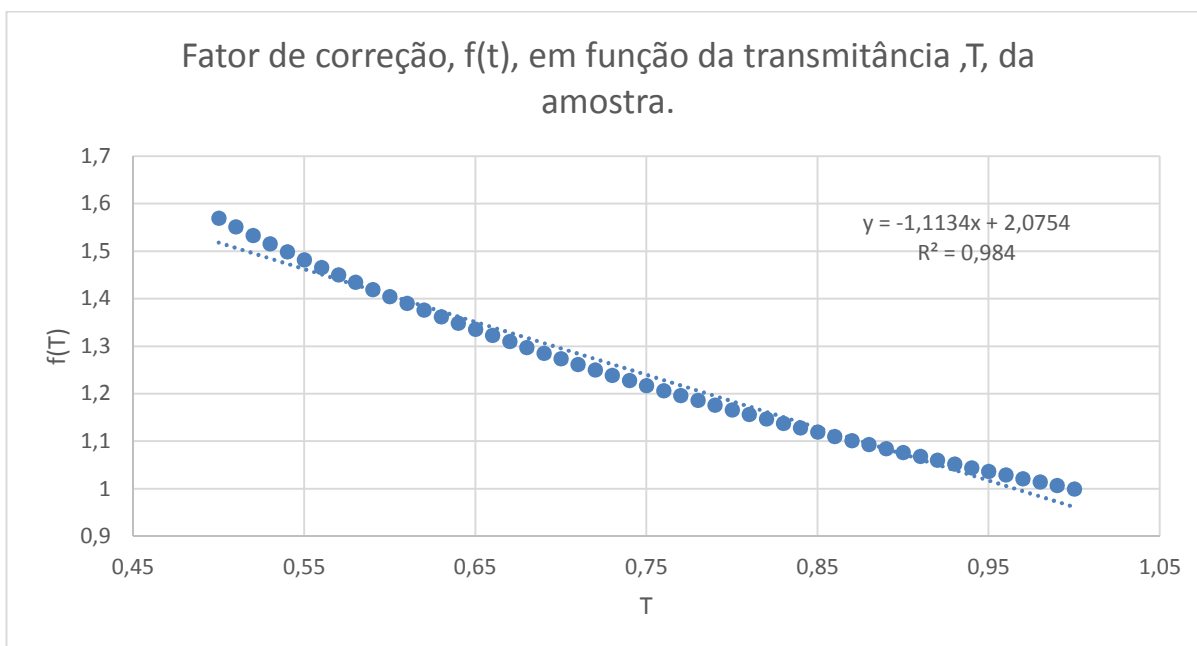


Gráfico 1: Gráfico representativo do fator de correção devido a efeitos de matriz em função da transmitância da amostra.

É possível observar no gráfico acima que um bom ajuste para os dados seria uma reta com equação $f(T) = -1,1134T + 2,0754$. Para fins de cálculo de incerteza essa é uma aproximação muito válida, pois facilitariam os cálculos, já que agora existe uma dependência linear de $f(t)$ em relação a T e esta fonte de incerteza certamente será muito pequena comparativamente com fontes como curva de calibração e precisão intermediária.

A incerteza da intensidade do pico da prata da amostra será obtida a partir de uma extrapolação de uma curva de desvio padrão da leitura da intensidade do pico em função da média da intensidade do pico da prata para amostra para uma dada massa. Já para a intensidade do pico da prata a incerteza será obtida pelo desvio padrão das N leituras feitas durante o dia de análise.

4.5.1.1. Coeficientes de sensibilidade de $f(T)$

Escrevendo $f(T)$ em função das intensidades da prata obtêm-se:

$$f(T) = -1,1134 \frac{I_{Ag \text{ amostra}}}{I_{Ag \text{ branco}}} + 2,0754 \quad (\text{eq. 39})$$

Para encontrar os coeficientes de sensibilidade deve-se diferenciar a equação acima em relação a cada uma das fontes de incerteza, logo:

$$\frac{\partial f(T)}{\partial I_{Ag amostra}} = \frac{-1,1134}{I_{Ag branco}} \quad (eq. 40)$$

$$\frac{\partial f(T)}{\partial I_{Ag branco}} = \frac{1,1134 I_{Ag amostra}}{I_{Ag branco}^2} \quad (eq. 41)$$

4.5.1.2. Incerteza combinada de $f(T)$

$$u_c^2(f(t)) = u_c^2(I_{Ag amostra}) \frac{\partial f(T)}{\partial I_{Ag amostra}} + u_c^2(I_{Ag branco}) \frac{\partial f(T)}{\partial I_{Ag branco}} \therefore$$

$$u_c^2(f(t)) = \sigma_{I_{Ag amostra}}^2 \frac{-1,1134}{I_{Ag branco}} + \sigma_{I_{Ag branco}}^2 \frac{1,1134 I_{Ag amostra}}{I_{Ag branco}^2} \quad (eq. 42)$$

4.5.2. 2ª equação: Intensidade normalizada e corrigida, I_{cor}^{nor}

$$\text{A equação da intensidade é: } I_{cor}^{nor} = \frac{I_{quartzo} \times f(t)}{I_{padrão externo}} \quad (eq. 43)$$

As fontes de incerteza são a Intensidade do quartzo, intensidade do padrão externo e o fator de correção.

A incerteza do fator de correção foi calculada no item 4.5.1.2 e as incertezas do quartzo e do padrão externo podem ser obtidas como discutido a seguir. Para a intensidade do quartzo a incerteza será obtida pela extrapolação de uma curva de desvio padrão da leitura da intensidade do pico de α -quartzo em função da média da intensidade do pico do α -quartzo para uma dada massa. Já para o padrão externo a incerteza será obtida pelo desvio padrão das N leituras feitas durante o dia de análise.

4.5.2.1. Coeficientes de sensibilidade de I_{cor}^{nor}

$$\frac{\partial I_{cor}^{nor}}{\partial I_{quartzo}} = \frac{f(T)}{I_{padrão externo}} \quad (eq. 44)$$

$$\frac{\partial I_{cor}^{nor}}{\partial I_{padrão externo}} = \frac{-I_{quartzo} f(T)}{I_{padrão externo}^2} = \frac{-I_{cor}^{nor}}{I_{padrão externo}} \quad (eq. 45)$$

$$\frac{\partial I_{cor}^{nor}}{\partial f(T)} = \frac{I_{quartzo}}{I_{padrão externo}} \quad (eq. 46)$$

4.5.2.2. Incerteza combinada de I_{cor}^{nor}

$$u_c^2(I_{cor}^{nor}) = u_c^2(I_{quartzo}) \frac{f(T)}{I_{padrão externo}} + u_c^2(I_{padrão externo}) \frac{-I_{cor}^{nor}}{I_{padrão externo}}$$

$$+ u_c^2(f(T)) \frac{I_{quartzo}}{I_{padrão externo}}$$

$$u_c^2(I_{cor}^{nor}) = \sigma_{I_{quartzo}}^2 \frac{f(T)}{I_{padr\tilde{a}o\ externo}} + \sigma_{I_{padr\tilde{a}o\ externo}}^2 \frac{-I_{cor}^{nor}}{I_{padr\tilde{a}o\ externo}} + u_c^2(f(T)) \frac{I_{quartzo}}{I_{padr\tilde{a}o\ externo}} \quad (eq. 47)$$

4.5.3. 3ª equação: equação da massa de quartzo prevista, m_{prev}

Separando a equação para tratar exclusivamente das fontes oriundas da leitura da amostra e da curva de calibração chega-se a seguinte equação:

$$m_{prev} = \frac{I_{cor}^{nor} - b_0}{b_1} \quad (eq. 48)$$

A incerteza da intensidade normalizada e corrigida já foi calculada no item 4.4.2.2. As incertezas dos parâmetros da curva de calibração poderão ser obtidas a partir dos dados de calibração do MMQP, s_{aw} e s_{bw} como mostrado no item 1.4.2.1.4.

4.5.3.1. Coeficientes de sensibilidade de m_{prev}

$$\frac{\partial m_{prev}}{\partial I_{cor}^{nor}} = \frac{-b_0}{b_1} \quad (eq. 49)$$

$$\frac{\partial m_{prev}}{\partial b_0} = \frac{I_{cor}^{nor}}{b_1} \quad (eq. 50)$$

$$\frac{\partial m_{prev}}{\partial b_1} = -\left(\frac{I_{cor}^{nor} - b_0}{b_1^2}\right) \quad (eq. 51)$$

4.5.3.2. Incerteza combinada de m_{prev}

$$u_c^2(m_{prev}) = \left(\frac{-b_0}{b_1}\right)^2 u_c^2(I_{cor}^{nor}) + u_c^2(b_0) \left(\frac{I_{cor}^{nor}}{b_1}\right)^2 + u_c^2(b_1) \left[-\left(\frac{I_{cor}^{nor} - b_0}{b_1^2}\right)\right]^2 + 2 \left(\frac{-b_0}{b_1}\right) \left[-\left(\frac{I_{cor}^{nor} - b_0}{b_1^2}\right)\right] c_{ov\ b_0, b_1} \quad (eq. 52)$$

4.5.4. 4ª equação: equação da massa de quartzo ($m_{quartzo}$)

$$m_{quartzo} = m_{prev} + C_{prec\ m_{quartzo}} \quad (eq. 53)$$

A incerteza de m_{prev} foi calculada no item 4.5.3.2 já a incerteza da correção de precisão será estimada a partir de uma extrapolação de um gráfico de desvio padrão da massa determinada em função da massa de α -quartzo na amostra.

4.5.4.1. Coeficientes de sensibilidade de Coeficientes de sensibilidade de m_{prev}

$$\frac{\partial m_{quartzo}}{\partial m_{prev}} = 1 \text{ (eq. 54)}$$

$$\frac{\partial m_{quartzo}}{\partial C_{prec_{m_{quartzo}}}} = 1 \text{ (eq. 55)}$$

4.5.4.2. Incerteza combinada de m_{prev}

$$u_c^2(m_{quartzo}) = u_c^2(m_{prev}) + u_c^2(C_{prec_{m_{quartzo}}}) \text{ (eq. 56)}$$

4.5.5. Incerteza expandida da $m_{quartzo}$

$$U_c = 2\sqrt{u_c^2(m_{quartzo})} \text{ (eq. 57)}$$

4.6. Planilhas eletrônicas em Excel®

As planilhas em Excel® foram desenvolvidas visando à automatização dos procedimentos de cálculos, tanto para regressão linear pelo MMQP da curva de calibração, cálculos da massa de α -quartzo nas amostras e cálculos de incerteza. As planilhas fazem a automação de forma que todos os cálculos sejam feitos a partir de bancos de dados já inseridos nas planilhas. Um exemplo é a correção do efeito de matriz que é dado pela multiplicação da intensidade por uma constante obtida pela transmitância da amostra. Com o lançamento dos dados referente à amostra na planilha os cálculos iterativos são realizados e a correção é feita de forma automática. Outro caso é a regressão pelo MMQP e a análise e aprovação da curva de calibração para uso. A partir dos dados brutos da suspensão, do volume das alíquotas para preparo dos padrões e as respostas instrumentais a planilha faz todo o processo de regressão incluindo as análises dos dados informando se a curva de calibração está ou não APROVADA para uso.

4.7. Validação do procedimento analítico

A validação do procedimento consistiu na avaliação dos parâmetros, linearidade, veracidade, precisão, limite de detecção e quantificação.

A seletividade não foi avaliada neste estudo, uma vez que já foram estabelecidos dentro do próprio procedimento técnicas para correção do efeito de

matriz que neste caso foi a correção das intensidades do pico de difração pelo fator de correção obtido pela transmitância da amostra em relação ao pico de prata.

Para avaliação da linearidade foram preparados várias séries de padrões os quais foram lidos no difratômetro de Raios X e foram gerados gráficos da resposta instrumental versus massa de α -quartzo. Foi feita uma regressão linear a partir dos dados acima utilizando o MMQP e a análise da desta foi feita pelo gráfico dos resíduos padronizados em relação a concentração de α -quartzo na amostra como também pelo teste t-Student do r_w^2 da regressão.

Para avaliação da veracidade e precisão foram preparadas 9 amostras simuladas contendo uma massa conhecida de α -quartzo a qual foi misturada a uma porção de particulado proveniente de empresas de mineração. Esse particulado foi caracterizado e não apresentou quantidades detectáveis de α -quartzo. As amostras simuladas foram lidas no difratômetro de Raios X e então a massa de α -quartzo foi obtida. Com esses dados foram realizados os testes de recuperação no qual foi estabelecida a recuperação média para cada nível de massa de α -quartzo e precisão intermediária no qual determinou-se o coeficiente de variação (CV) para cada nível de massa de α -quartzo.

A determinação dos limites de detecção e quantificação foi realizada por meio do preparo de uma série de amostras simuladas contendo uma massa mínima de α -quartzo na qual é possível diferenciar o sinal do ruído. A partir dessas amostras foram feitos os tratamentos de dados no qual o LD foi calculado como $\bar{m}_{\alpha\text{-quartzo}} + t_{(n-1,1-\alpha)}s$ e o limite de quantificação foi calculado como $\bar{m}_{\alpha\text{-quartzo}} + 10s$.

4.7.1. Procedimento de preparo das Amostras Simuladas

Foi preparado uma suspensão de aproximadamente 40 mg/L de α -quartzo e uma suspensão de aproximadamente 50 mg/L de particulado matriz.

Para o preparo dessas suspensões foram pesados aproximadamente 4,000 mg de MRC 1878a de α -quartzo e 12,500 mg de particulado matriz os quais foram transferidos quantitativamente com auxílio de água deionizada para um balão volumétrico de 100,0 mL para o α -quartzo e 250,0 mL para o particulado matriz.

Adicionou-se água deionizada até a metade dos balões que foram colocados em um ultrassom de banho durante 20 minutos para suspender o particulado. Ao final desta etapa os balões foram avolumados com água deionizada.

As suspensões de α -quartzo e do particulado matriz foram transferidas para béqueres de 100 e 250 mL respectivamente.

Foram separados e identificados 9 filtros de PVC de 37 mm de diâmetro e 0,5 µm de poro. A esses filtros foram adicionadas alíquotas das suspensões sobre sua superfície como descrito no Quadro 6 de forma a manter a massa de particulado matriz constante em todos os filtros variando apenas a massa de quartzo. Essas amostras foram preparadas em triplicada de massa de quartzo.

As amostras foram codificadas na forma que ASx.y em que x é um número de 1 a 3 que representa os teores de α-quartzo nas amostras, sendo que 1 é para a menor massa e 3 para a maior. Já y representa a replicata de preparo da amostra sendo que este número pode estar entre 1 e 3.

Quadro 5: Resumo das informações de preparo teóricas das amostras simuladas.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Suspensão de α-quartzo	Alíquota de α-quartzo	Massa de α-quartzo no filtro	Suspensão de particulado	Alíquota de Particulado	Massa de particulado no filtro
AS1	AS1.1	40 mg/L	1 mL	40 µg	50 mg/L	10 mL	0,5 mg
	AS1.2						
	AS1.3						
AS2	AS2.1		5 mL	200 µg			
	AS2.2						
	AS2.3						
AS3	AS3.1		10 mL	400 µg			
	AS3.3						
	AS3.3						

Os filtros foram secos em estufa durante 24 horas a temperatura de 50 °C e posteriormente foi executado o procedimento de análise como descrito no Anexo II.

4.7.2. Preparo de amostras para determinação do LQ e LD

Foram preparadas duas suspensões de aproximadamente 10 mg/L de α-quartzo e 50 mg/L de particulado matriz através da pesagem de aproximadamente 0,250 mg de α-quartzo e 12,500 mg de particulado matriz os quais foram avolumados em balões de 25,0 e 250,0 mL respectivamente.

A pesagem das amostras e o preparo dessas suspensões prosseguiram conforme descrito no item 4.7.1 para as amostras simuladas. Sendo que nesse caso foram preparadas 7 amostras nas quais foram pipetados 2,0 mL da suspensão de α-quartzo e 10,0 mL da suspensão do particulado matriz de forma que a massa de α-quartzo em cada filtro fosse aproximadamente 20 µg e a massa de particulado matriz aproximadamente 0,500 mg.

5. Resultados e Discussão

5.1. Planilhas eletrônicas em Excel®

As planilhas foram desenvolvidas através do uso de fórmulas e recursos avançados do Excel® como, *PROCV*, *CORRESP*, *SEERRO*, *ÉERRO*, *TABELA DINÂMICA*, *GRÁFICO DINÂMICO* e etc.

As planilhas foram validadas e são completamente automatizadas de forma que os cálculos complexos já apresentados neste texto são realizados de forma a simplificar a interface com o usuário minimizando a ocorrência de erros do operador.

O modelo da planilha pode ser analisado no Anexo I desta dissertação.

5.2. Validação do procedimento de análise com curva de calibração

Os critérios de aceitação para o procedimento foram definidos com base em parâmetros internacionais publicados pela NIOSH e por normas brasileiras sendo estes:

- Recuperação = 75%
- Precisão = 10%
- LD < 0,010 mg
- LQ < 0,030 mg

O valor estabelecido para o LQ foi estabelecido através do limite de tolerância para uma amostra contendo 100% de α -quartzo segundo o anexo 13 da NR 15. O limite de tolerância assim calculado representa a concentração de α -quartzo na atmosfera de trabalho em mg/m³, para encontrar o valor relativo a massa esse limite de tolerância foi multiplicado pelo menor valor do volume de amostragem que pode ser realizado que é 400 L.

Já o limite de detecção foi estabelecido como três vezes menor o limite de quantificação.

Quanto aos demais parâmetros avaliados, linearidade e incerteza de medição não existem parâmetros definidos pela NIOSH. Desta forma para o primeiro fica

estabelecido este ser aprovado no teste t-Student com 95% de confiança para os respectivos graus de liberdade como demonstrado no item 1.4.2.1.5.

Já para o critério de incerteza de medição não foi estabelecido um critério de aceitação, uma vez que não foram encontradas referencias de cálculos de incertezas para processos parecidos com o desenvolvido como também fica entendido que a incerteza máxima tolerada deve ser estabelecida pelo solicitante da análise.

5.2.1. Linearidade

O procedimento de preparo de padrões bem como o de leitura forneceu resultados nos quais foram possíveis ajustes lineares por meio de regressão pelo MMQP que resultaram em curvas de calibração lineares indiferentemente do padrão externo utilizado.

Em todas as curvas de calibração estudadas os resíduos padronizados apresentaram distribuição aleatória. Também em todas as curvas o teste t-Student comprovou a interpretação da distribuição dos resíduos padronizados tendo como resultado um $t_{calc} > t_{tab}$ e desta forma demonstrando que o ajuste é satisfatório.

No Gráfico 2 é apresentada a curva de calibração obtida quando foi utilizado silício de alto teor de cristalinidade como padrão externo.

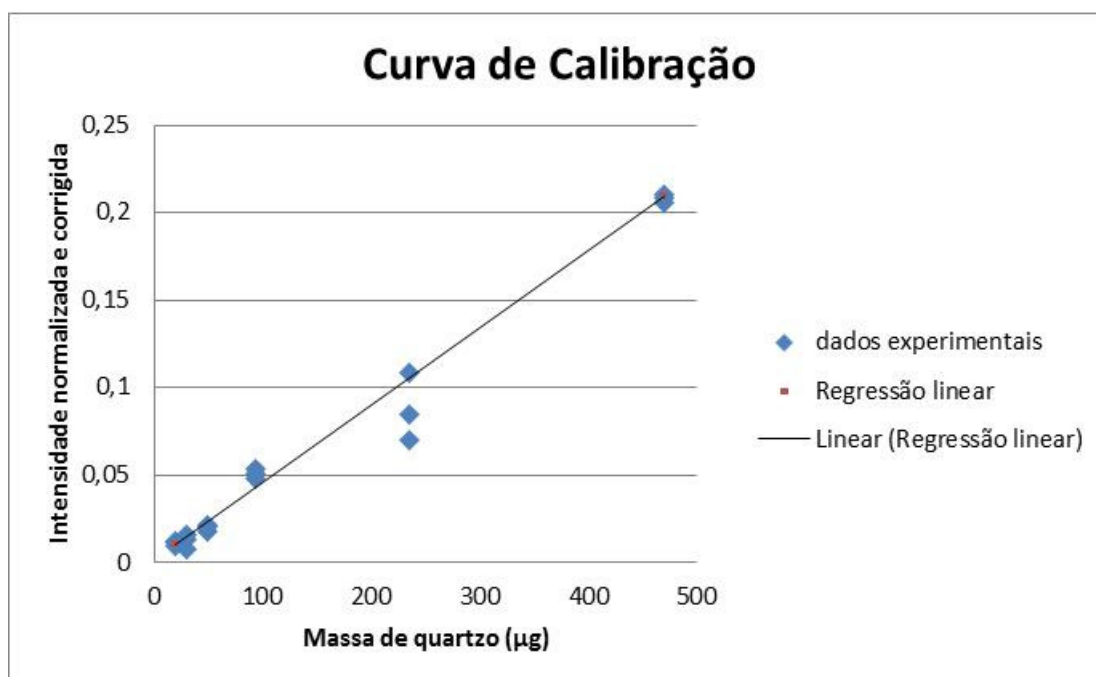


Gráfico 2: Curva de calibração utilizando padrão externo de silício de alta cristalinidade.

O Gráfico 3 apresenta a distribuição dos resíduos normalizados para a regressão linear dos dados contidos no Gráfico 2.

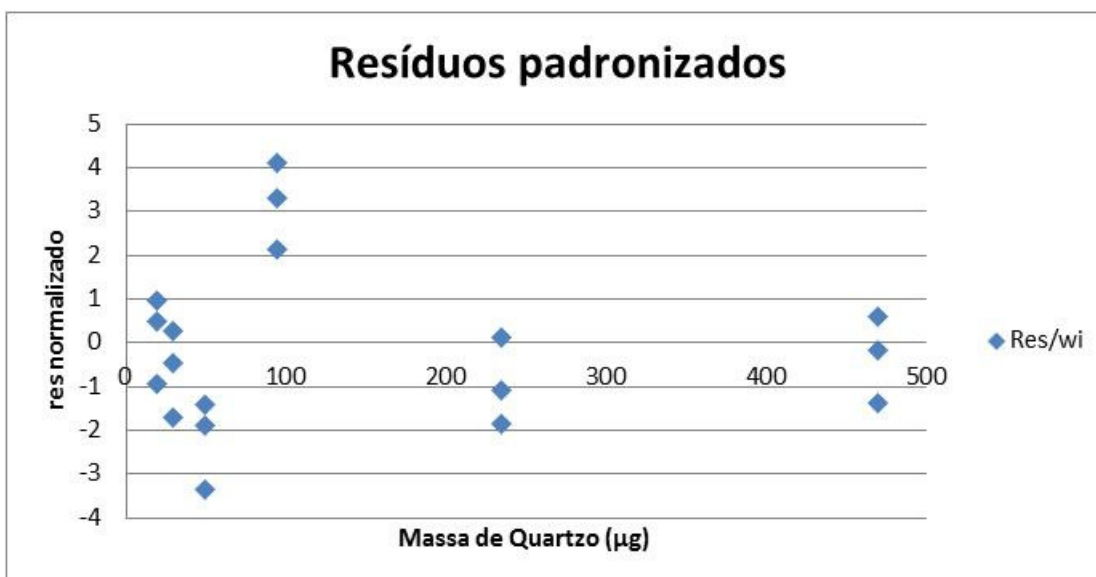


Gráfico 3: Distribuição de resíduos padronizados para curva de calibração utilizando silício como padrão externo.

Na Tabela 1 são apresentados os dados da regressão linear pelo MMQP obtidos pela planilha em Excel® para a curva de calibração utilizando silício como padrão externo.

Tabela 1: Dados de regressão linear para curva de calibração utilizando padrão externo de silício.

Equação de regressão $y=b_w+a_wX$	
b_w	2,17E-03
a_w	4,40E-04
$S(b_w)$	7,05E-04
$S(a_w)$	3,63E-06
$COV(b_w,a_w)$	-1,50E-09
r_w	9,98E-01
N° de pontos	18
GL	16
$\alpha(\%)$	5
$t_{(\alpha,GL)}$	2,119905299
r^2_w	0,995840416
t_{rw}	61,89134659
Curva de Calibração	APROVADA

O Gráfico 4 apresenta a curva de calibração quando utilizado alumina como padrão externo.

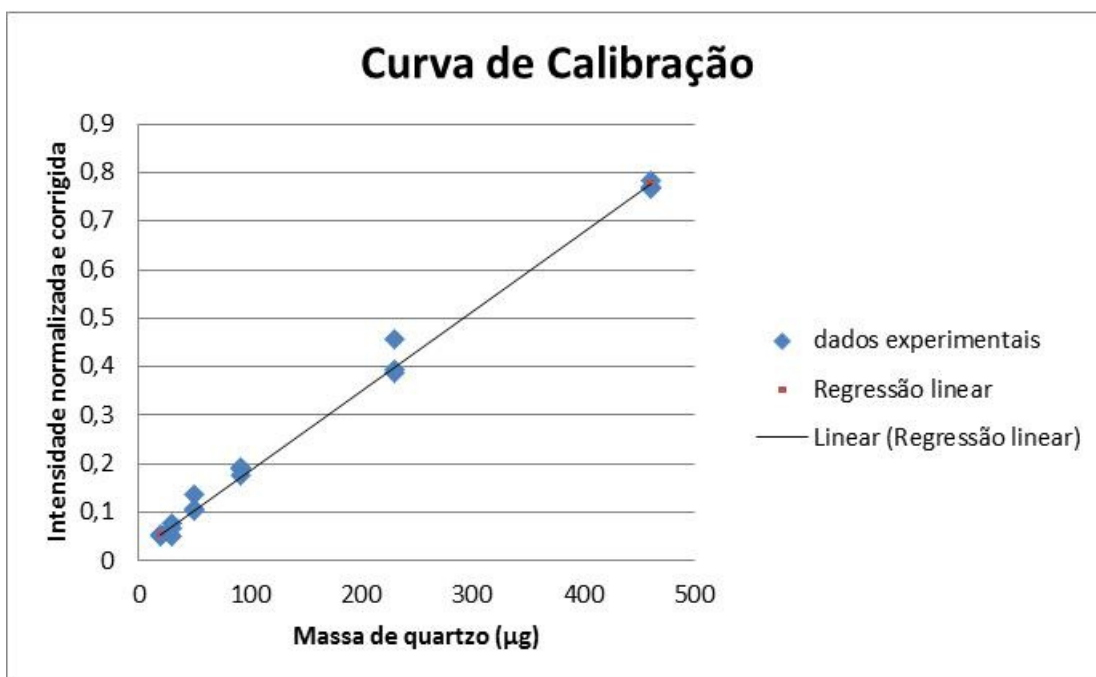


Gráfico 4: Curva de calibração utilizando padrão externo de alumina.

No Gráfico 5 é mostrada a distribuição aleatória dos resíduos normalizados para os dados de regressão linear do Gráfico 4.

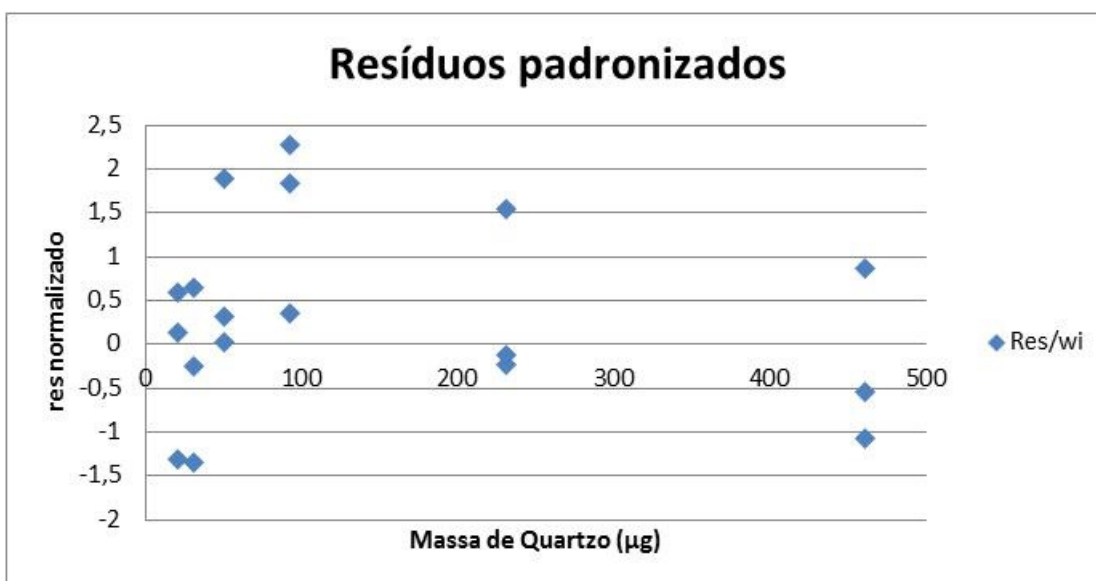


Gráfico 5: Distribuição de resíduos padronizados para curva de calibração utilizando alumina como padrão externo.

Na Tabela 2 são apresentados os dados da regressão linear pelo MMQP obtidos pela planilha em Excel® para a curva de calibração utilizando alumina como padrão externo.

Tabela 2: Dados de regressão linear para curva de calibração utilizando padrão externo de alumina.

Equação de regressão $y=b_w+a_wX$	
b_w	0,019860024
a_w	0,001639874
$S(b_w)$	0,000844762
$S(a_w)$	1,07122E-05
$COV(b_w,a_w)$	-3,84652E-09
r_w	0,999544355
$N=i \times j$	18
$GL=N-2$	16
$\alpha(\%)$	5
$t_{(\alpha,GL)}$	2,119905299
r^2_w	0,999088917
t_{rw}	132,4594807
Curva de Calibração	APROVADA

Os Gráficos 2 e 4 mostraram que os dados experimentais se alinham bem ao longo do polinômio proposto para a regressão linear. Como o polinômio proposto é de primeiro grau visualmente é possível dizer que houve uma boa correlação entre esses dados e a reta de calibração. Também foi possível analisar a partir desses gráficos que as variâncias dos dados entre os níveis de calibração não são estatisticamente iguais, visto que visualmente é notório a grande dispersão dos dados entre níveis, sendo estes dados heterocedásticos. Esta constatação justifica o uso do MMQP como método de regressão linear, visto que o uso do MMQO é possível apenas para dados homocedásticos o que não foi observado em nenhum dos gráficos apresentados.

Os Gráficos 3 e 5 apresentaram uma distribuição aleatória dos resíduos normalizados para os dados de calibração do Gráfico 2 e 4 respectivamente. É possível observar que os resíduos padronizados estão distribuídos aleatoriamente o que caracteriza um bom ajuste dos dados com o polinômio proposto para regressão e que o método de regressão utilizado foi acertado para este tipo de distribuição de dados.

As Tabelas 1 e 2 apresentam todos os dados de regressão para as curvas de calibração. Nessas tabelas é possível analisar a inclinação, o intercepto, as incertezas e covariâncias desses parâmetros como também a análise da qualidade da regressão pela estatística t-Student.

Os dados contidos nas Tabelas 1 e 2 corroboram as análises acima quanto a qualidade dos ajustes dos dados ao polinômio da regressão linear. Para ambas o teste t-Student para o coeficiente de correlação foi superior ao valor tabelado o que analiticamente evidencia a qualidade do ajuste independente do padrão externo utilizado.

5.2.2. Veracidade

5.2.2.1. Caracterização do particulado de minério brasileiro

A Figura 30 o difratograma da amostra de particulado de minério utilizado como matriz no preparo das amostras simuladas.

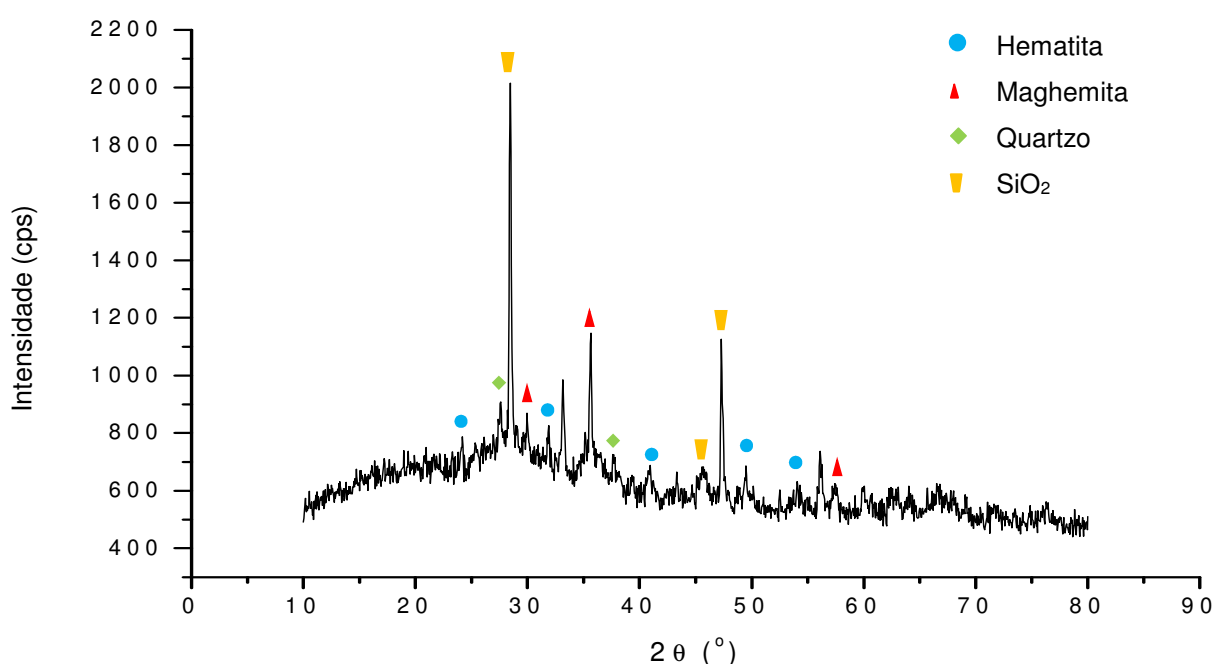


Figura 30: Difratograma da amostra de particulado.

No difratograma apresentado da Figura 30 observa-se a presença de picos de fases cristalinas da hematita, maghemita, de uma fase de quartzo que não o α -quartzo e de um dióxido de silício que não foi atribuída a nenhuma fase mineralógica conhecida. É importante ressaltar principalmente que não foi identificada picos de difração do α -quartzo que é o analito desse procedimento de análise.

Para avaliar melhor o particulado matriz foi realizada a leitura quantitativa conforme Anexo II para o particulado matriz a fim de avaliar se na condição de análise das amostras seria possível detectar picos de α -quartzo, já que esta é uma condição em que é possível detectar menores teores desse analito.

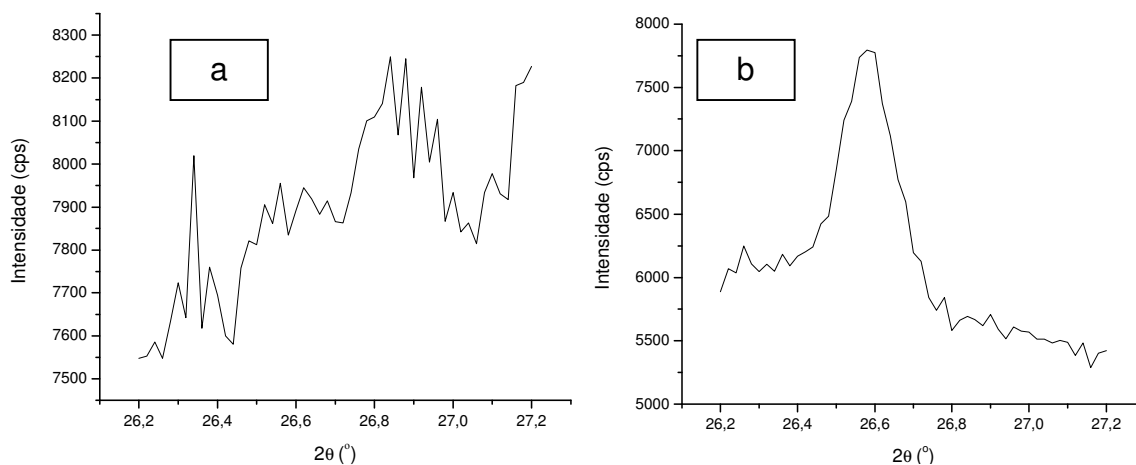


Figura 31: a) Difratoograma da amostra de particulado nas condições de análise quantitativas, item 4.4.5.2. b) Difratoograma da amostra simulada AS1.1 nas condições de análise quantitativas, item 4.4.5.2.

Na Figura 31-a é mostrado um difratograma da amostra de particulado cuja leitura foi realizada exatamente nas condições de análise, Anexo II item 8.2.4.1. Comparativamente na Figura 31-b é mostrado um difratograma da amostra simulada AS1.1 nas mesmas condições de análise. A análise da Figura 31-a mostra que não foi obtido nenhum pico de difração na região do pico principal do α -quartzo. Comparativamente é possível notar que a Figura 31-b mostra um pico de difração de alta intensidade nessa região mesmo sendo utilizada uma amostra simulada com massa de α -quartzo muito baixa, aproximadamente 35 μg . Esse resultado corrobora a informação que não foi detectado α -quartzo em concentrações as quais interfeririam a análise.

Esses resultados mostram que o particulado coletado possui as características necessárias para utilização como matriz branca no preparo das amostras simuladas, principalmente porque não foi evidenciada a presença de α -quartzo e as fases presentes são as mais comumente encontradas em particulados de minério brasileiro.

5.2.2.2. Preparo das amostras simuladas

Foram pesadas as seguintes massas de α -quartzo e particulado para preparo das suspensões:

- $m_{\alpha\text{-quartzo}} = 4,031 \text{ mg}$
- $m_{\text{particulado}} = 13,019 \text{ mg}$

Como foram utilizados balões de 100,0 mL e 250,0 mL para o preparo das suspensões de α -quartzo e particulado respectivamente e como o MRC de α -quartzo

possui um grau de cristalinidade de 93,7% conforme certificado, as concentrações obtidas foram de:

- $C_{\alpha\text{-quartzo}} = 37,770 \text{ mg/L}$
- $C_{\text{particulado}} = 52,076 \text{ mg/L}$

Desta forma as amostras simuladas preparadas em triplicada de massa de α -quartzo apresentaram as massas descritas no Quadro 7.

Quadro 6: Resumo das informações finais do preparo das amostras simuladas.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Suspensão de α -quartzo	Alíquota de α -quartzo	Massa de α -quartzo no filtro	Suspensão de particulado	Alíquota de Particulado	Massa de particulado no filtro
AS1	AS1.1	37,770 mg/L	1 mL	37,770 μg	52,076 mg/L	10 mL	0,521 mg
	AS1.2						
	AS1.3						
AS2	AS2.1		5 mL	188,850 μg			
	AS2.2						
	AS2.3						
AS3	AS3.1		10 mL	377,700 μg			
	AS3.3						
	AS3.3						

5.2.2.3. Recuperação

As amostras simuladas foram submetidas a ensaios de recuperação no qual foi determinada a massa de α -quartzo em cada amostra pelo procedimento de ensaio desenvolvido, Anexo II.

A partir desses dados foi calculada a recuperação de cada amostra como também a recuperação média de cada nível de concentração. Os resultados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados dos ensaios de recuperação das amostras simuladas.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Massa de α -quartzo no filtro	Massa de α -quartzo determinada	Recuperação	Recuperação média
AS1	AS1.1	37,770 μg	28,859 μg	76,41%	84,78%
	AS1.2		34,281 μg	90,76%	
	AS1.3		32,923 μg	87,17%	
AS2	AS2.1	188,85 μg	166,703 μg	88,27%	85,22%
	AS2.2		164,313 μg	87,01%	
	AS2.3		151,802 μg	80,38%	
AS3	AS3.1	377,700 μg	313,541 μg	83,01%	81,82%
	AS3.3		301,385 μg	79,79%	
	AS3.3		312,148 μg	82,64%	

Os difratogramas das amostras simuladas, do filtro de prata e do padrão externo para cada conjunto de amostras são mostrados no Anexo IV.

Os resultados apresentados mostraram uma recuperação média superior a 80% para todos os conjuntos de amostras analisadas.

A Tabela 3 também mostra que o menor valor de recuperação ocorreu para as amostras simuladas com maior massa de α -quartzo. Isto provavelmente ocorreu devido a uma pequena perda de particulado, já que com maior quantidade de particulado a deposição pode não ter acontecido apenas na superfície do filtro com também sobre uma camada de particulado depositado o que diminuiu sua fixação.

Mesmo com esse pequeno desvio os resultados apresentados na Tabela 3 possibilitam a aplicação do procedimento na rotina analítica da análise de α -quartzo em minério brasileiro, pois o desvio foi pequeno e os valores foram superiores ao valor de corte de 75% de recuperação.

5.2.3. Precisão

A partir dos dados do ensaio de recuperação foi calculado o desvio padrão dos resultados de massa de α -quartzo das amostras simuladas. Com esse dado também foi calculado o coeficiente de variação para cada nível de concentração. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos ensaios de precisão nas amostras simuladas.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Massa de α -quartzo no filtro	Massa de α -quartzo determinada	Desvio padrão	Coeficiente de variação (CV)
AS1	AS1.1	40,310 μg	28,859 μg	2,82 μg	8,81%
	AS1.2		34,281 μg		
	AS1.3		32,923 μg		
AS2	AS2.1	201,55 μg	166,703 μg	8,00 μg	4,97%
	AS2.2		164,313 μg		
	AS2.3		151,802 μg		
AS3	AS3.1	403,10 μg	313,541 μg	6,65 μg	2,15%
	AS3.3		301,385 μg		
	AS3.3		312,148 μg		

Os resultados apresentados mostraram um coeficiente de variação (CV) está dentro do preestabelecido como valor limite para aceitação do procedimento para uso na rotina analítica que é de 10%.

Os dados de CV apresentaram um comportamento esperado em que o maior valor desse coeficiente ocorreu para as amostras com menor massa de α -quartzo e a menor precisão relativa ocorreu para a maior massa do analito.

Portanto os resultados apresentados possibilitam a aplicação do procedimento na rotina analítica da análise de α -quartzo em minério brasileiro segundo o critério de precisão.

5.2.4. Incerteza de medição

Os cálculos de incerteza de medição foram realizados na planilha em Excel® desenvolvida neste trabalho.

Todas as fontes de incertezas foram caracterizadas como fontes do tipo A na qual foram realizados procedimentos de medição para determinação das incertezas padrão.

O diagrama de Ishikawa ou diagrama espinha de peixe ou diagrama de causa e efeito mostrado na Figura 32 é uma forma de representação e análise das fontes de incertezas. Neste diagrama é possível observar quais são as fontes de incerteza que contribuem para a incerteza final bem como as fontes de incertezas indiretas que contribuem para fontes de incertezas que são combinadas para chegar ao resultado final da incerteza de medição da amostra. As três fontes diretas de contribuição para a incerteza do resultado são a curva de calibração, a leitura da amostra e a precisão do procedimento. Dentro destas existem os parâmetros da curva, o fator de correção, as intensidades dos picos de difração, do α -quartzo, do padrão externo e da prata tanto para o branco como para a amostra.

Para estimação das incertezas padrão da intensidade do pico de difração do α -quartzo, da intensidade de difração da prata na amostra e da precisão do procedimento de análises foi necessário construir modelos por meio de gráficos de desvio padrão em função da variável de interesse no qual foram feitos ajustes para determinação de uma equação da curva como mencionado no item 4.5.

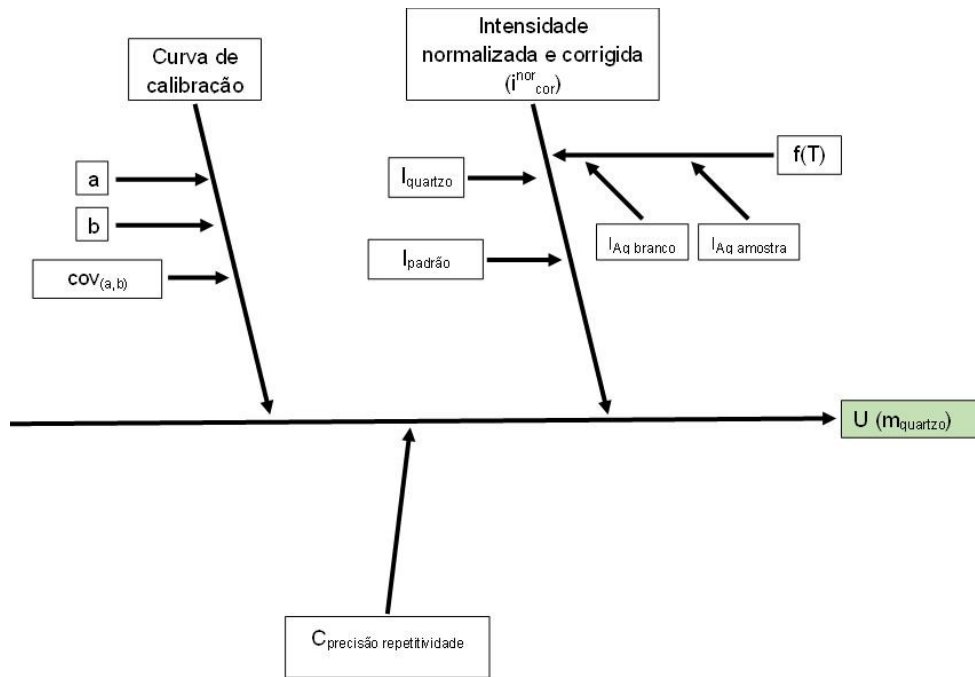


Figura 32: Diagrama de Ishikawa para as fontes de contribuição de incerteza da massa de α -quartzo.

O Gráfico 6 mostra a distribuição dos dados bem como a equação obtida para estimação da incerteza padrão da intensidade do pico da prata.

A equação mostrada no gráfico será utilizada para estimar o desvio padrão da intensidade do pico de prata na amostra no qual a intensidade da prata na amostra lida no procedimento será utilizada na equação para se obter o desvio padrão da intensidade do pico de prata.

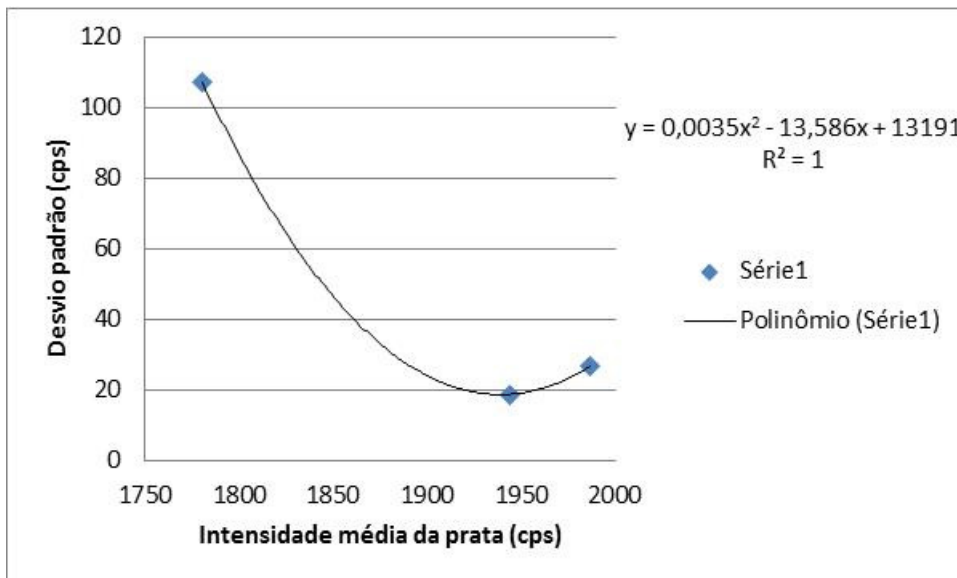


Gráfico 6: Desvio padrão da intensidade da prata na amostra em função de sua intensidade.

O mesmo será realizado para a intensidade do quartzo, Gráfico 7, e para a precisão do procedimento, Gráfico 8.

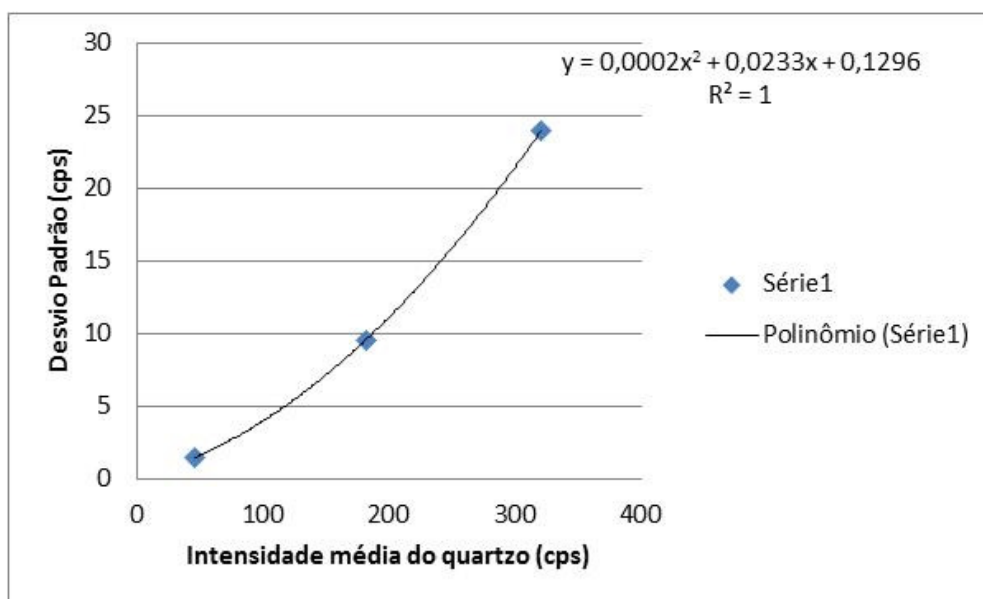


Gráfico 7: Desvio padrão da intensidade do quartzo na amostra em função de sua intensidade.

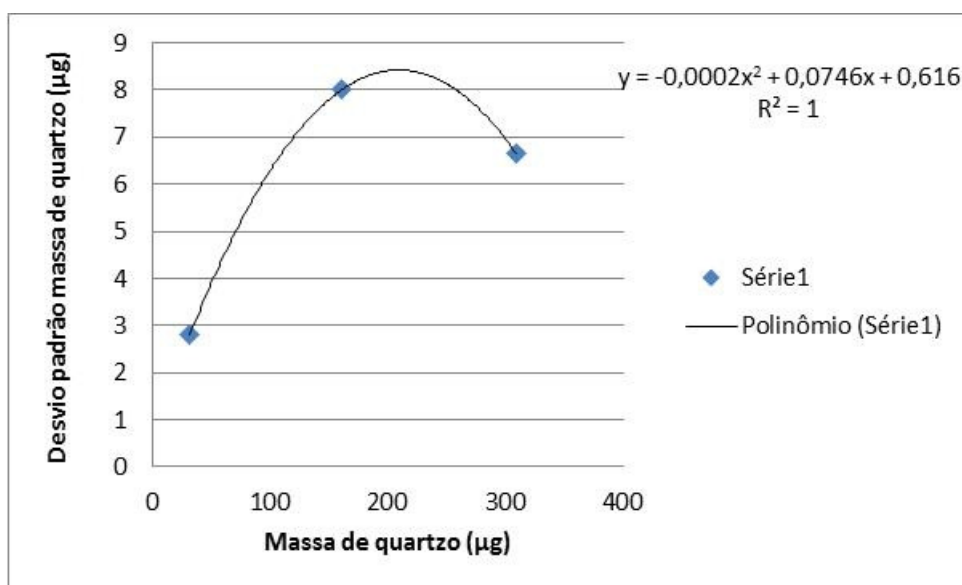


Gráfico 8: Desvio padrão da massa de α -quartzo em função da massa de α -quartzo na amostra.

A aplicação deste procedimento de estimação de incertezas padrão é vantajosa para cálculos aqui utilizados, pois o ensaio realizado no procedimento é destrutivo. Apesar da técnica de difração de raios x não ser destrutiva uma amostra é utilizada completamente no ensaio, não restando outras porções para realizar as medidas de desvio padrão das grandezas de interesse. Portanto não é possível o preparo de mais de uma amostra e desta forma não há como realizar a leitura da amostra em replicada para calcular o desvio padrão. Sendo assim apesar da pouca quantidade de pontos para realização do ajuste de dados esta é a melhor opção para obtenção de desvios

padrões próxima aos reais. Vale ressaltar, entretanto, que esse modelo pode ser aprimorado ao longo do tempo no qual o procedimento é realizado, isto é à medida que forem preparadas amostras de controle para verificação da qualidade do procedimento esses dados podem compor os já desenvolvidos aqui de forma a se obter resultados cada vez melhores.

Já para as demais fontes, as incertezas padrões foram obtidas direto dos dados de medição. Para os parâmetros da curva a incerteza padrão foi calculada conforme referido no item 4.5.3 a exemplo dos valores calculados nas Tabelas 1 e 2. Para a intensidade do pico do padrão externo como o da prata no branco foi utilizado o desvio padrão das medições realizadas no dia.

Os cálculos das incertezas de medição são mostrados no Anexo I, no qual a planilha de cálculo desenvolvida mostra todos os dados utilizados para cada amostra simulada.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos cálculos de incerteza para cada amostra simulada.

Tabela 5: Resultado do cálculo de incerteza de medição para as amostras simuladas analisadas na validação.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Massa de α -quartzo determinada	Incerteza padrão combinada (u_c)	Fator de Abrangência	Incerteza expandida (U)
AS1	AS1.1	0,0289 mg	0,0026 mg	2	0,0052 mg
	AS1.2	0,0343 mg	0,0029 mg		0,0058 mg
	AS1.3	0,0329 mg	0,0029 mg		0,0058 mg
AS2	AS2.1	0,167 mg	0,0075 mg		0,015 mg
	AS2.2	0,164 mg	0,0075 mg		0,015 mg
	AS2.3	0,152 mg	0,0073 mg		0,015 mg
AS3	AS3.1	0,3135 mg	0,0044 mg		0,0088 mg
	AS3.3	0,3014 mg	0,0049 mg		0,0098 mg
	AS3.3	0,3121 mg	0,0044 mg		0,0088 mg

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das incertezas relativas para cada amostra simulada.

Tabela 6: Incertezas relativas para cada amostra simulada analisada na validação.

Amostra Simulada	Replicata da Amostra Simulada	Massa de α -quartzo determinada	Incerteza padrão relativa (CV)	Incerteza expandida relativa (CVE)
AS1	AS1.1	0,0289 mg	9,02%	18,04%
	AS1.2	0,0343 mg	8,57%	17,15%
	AS1.3	0,0329 mg	8,68%	17,35%
AS2	AS2.1	0,167 mg	4,50%	9,00%
	AS2.2	0,164 mg	4,55%	9,10%
	AS2.3	0,152 mg	4,83%	9,66%
AS3	AS3.1	0,3135 mg	1,39%	2,78%
	AS3.3	0,3014 mg	1,64%	3,28%
	AS3.3	0,3121 mg	1,42%	2,83%

Os dados das Tabelas 5 e 6 mostram que a incerteza de medição expandida do procedimento de determinação da massa de α -quartzo em poeiras ambientais possui um valor máximo em torno de 18% o que é altamente tolerável, pois esse valor foi obtido para uma massa de aproximadamente 0,030 mg que é muito baixa e está nos limites inferiores da curva de calibração o que contribui substancialmente para o aumento da incerteza.

Também é possível observar nos resultados a diminuição gradativa da incerteza de medição percentual (CV e CVE) com o aumento da massa de quartzo na amostra o que já era de se esperar visto que as contribuições fixas, como curva de calibração e outras fontes têm menor incidência no resultado além de que a precisão dos resultados para maiores massas são maiores.

Os cálculos também mostraram que a fonte que mais contribui para o resultado da incerteza de medição é a precisão de repetitividade do procedimento, sendo que as outras fontes são quase que insignificantes frente à contribuição da precisão. O Gráfico 9 apresenta um comparativo das fontes de incerteza com a incerteza final do procedimento para a amostra AS1.1 corroborando o que foi dito no paragrafo acima. O observado no Gráfico 9 para amostra AS1.1 também ocorreu para as demais amostras simuladas.

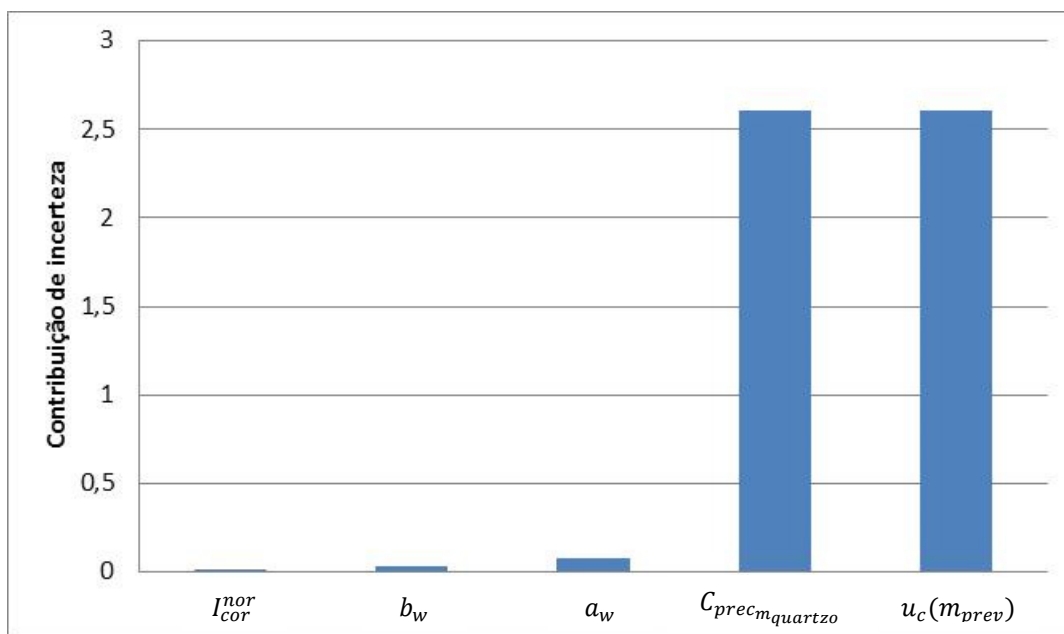


Gráfico 9: Principais fontes de incerteza para a amostra AS1.1.

Logo os resultados apresentados mostraram que as incertezas calculadas para as amostras simuladas estão dentro de uma faixa tolerável de aceitação. A falta de parâmetros para determinar o valor máximo de incerteza, visto que não foi encontrado na literatura cálculos de incerteza para procedimento como este, torna a análise mais

complexa. Entretanto segundo o guia de validação na NIOSH existe uma estimativa de 25% de precisão tolerável. Estendendo o conceito de precisão para a incerteza de medição é possível dizer que os valores obtidos atenderam o proposto pelo referido guia e desta forma o procedimento está apto para ser utilizado na rotina de análise de amostras de α -quartzo em poeiras respiráveis segundo este critério.

5.2.5. Limite de detecção e quantificação

5.2.5.1. Preparo de amostras para determinação do LD e LQ

Foram pesadas as seguintes massas de α -quartzo e particulado para preparo das suspensões:

- $m_{\alpha\text{-quartzo}} = 0,271 \text{ mg}$
- $m_{\text{particulado}} = 12,096 \text{ mg}$

Como foram utilizados balões de 25,0 mL e 250,0 mL para o preparo das suspensões de α -quartzo e particulado respectivamente, e conforme informação do certificado do MRC cuja percentual de cristalinidade é de 93,7% as concentrações obtidas foram de:

- $C_{\alpha\text{-quartzo}} = 10,840 \text{ mg/L}$
- $C_{\text{particulado}} = 51,784 \text{ mg/L}$

Desta forma as amostras preparadas para determinação do LD e DQ apresentaram as massas α -quartzo e particulado descritas no Quadro 8.

Quadro 7: Resumo das informações finais do preparo das amostras para determinação do LD e LQ.

Amostra	Suspensão de α -quartzo	Alíquota de α -quartzo	Massa de α -quartzo no filtro	Suspensão de particulado	Alíquota de Particulado	Massa de particulado no filtro
LQ1	10,840 mg/L	1,5 mL	0,016 mg	52,076 mg/L	10 mL	0,518 mg
LQ2						
LQ3						
LQ4						
LQ5						
LQ6						
LQ7						

5.2.5.2. Determinação do LD e LQ

As amostras preparadas no item acima, 5.2.5.1, foram analisadas pelo procedimento desenvolvido, no qual foi determinada a massa de α -quartzo em cada amostra. Com esses resultados também foi calculado o desvio padrão.

O limite de detecção foi calculado conforme item 1.4.7.1 no qual foi utilizado um grau de significância de 1%, ou seja, confiança de 99%, com graus de liberdade iguais a 6 de forma que o valor de t de Student é igual a 3,14. Já o limite de quantificação foi calculado de acordo com o item 1.4.8.1

A Tabela 7 apresenta os resultados do ensaio de determinação do LD e do LQ.

Tabela 7: Resultados de determinação do valor de LD e LQ.

Amostra	Massa de α -quartzo no filtro	Massa de α -quartzo determinada	Desvio padrão do resultado (s)	LD ($t_{(0,99,6)}s$)	LQ (10s)
LQ1	0,016 mg	0,015 mg	0,002 mg	0,006 mg	0,020 mg
LQ2		0,010 mg			
LQ3		0,010 mg			
LQ4		0,014 mg			
LQ5		0,011 mg			
LQ6		0,011 mg			
LQ7		0,013 mg			

Os resultados apresentados mostraram um LD e um LQ menor do que o valor foi pré-estabelecido como valor limite para aceitação do procedimento para uso na rotina analítica. Desta forma esses resultados apresentados possibilitam a aplicação do procedimento na rotina analítica uma vez que o valor de limite de quantificação ficou abaixo do valor do limite de tolerância para uma amostra contendo 100% de α -quartzo.

6. Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido e validado um procedimento de análise de α -quartzo em poeiras respiráveis de ambientes de trabalho que se mostrou adequado, segundo as normas brasileiras e internacionais, para aplicação em rotinas analíticas em laboratórios.

O procedimento desenvolvido foi baseado na norma NIOSH 7500, mas com uma diferença significativa no custo operacional de análise. A substituição de um filtro de prata metálica por um filtro de acetato de celulose sobreposto a um filtro de prata metálica se mostrou eficiente na retenção do particulado, o que não pode ser observado no filtro de prata metálica sendo necessário o uso de uma solução de fixação.

Além da melhor fixação do particulado a diminuição do custo operacional foi grande, uma vez que o custo de um filtro de prata está em torno de R\$ 25,00 e o de acetado misto de celulose em torno de R\$ 1,00. Sabe-se que a indústria está sempre em busca de processos que tenham alto valor agregado, isto é, elevada confiabilidade e resultados coerentes, mas com baixo custo operacional. Esta redução de custo de cerca de 25 vezes, aliado aos resultados confiáveis demonstrados neste trabalho torna possível uma ampla aplicação em diversos laboratórios, os quais muitas vezes faziam a troca do filtro de prata por um de menor custo sem as devidas validações do procedimento.

A utilização de um particulado matriz proveniente de ambientes de trabalho brasileiro foi de fundamental importância para a validação deste procedimento, pois as principais fontes de emissão desse agente ocupacional são mineradoras os quais possuem alto teor de ferro o qual não é um constituinte do MRC indicado para esta análise. Isto é essencial uma vez que o ferro possui uma borda de absorção no comprimento de onda do cobre, tubo utilizado na análise, que contribui essencialmente para radiação de fundo.

A escolha do solvente para dispersão do particulado foi feita substancialmente devido às características da interação entre o solvente e o filtro de celulose. A utilização de 2-propanol não foi possível, já que este dissolveu parcialmente o filtro e após a secagem este se mostrou com uma superfície completamente irregular sendo impossível a utilização na rotina analítica. Já a substituição do 2-propanol pela água foi eficiente e eficaz, já que o filtro manteve sua superfície plana e os resultados de validação mostraram que o procedimento apresentou os parâmetros de desempenho satisfatórios segundo os valores pré-estabelecidos.

A correção de efeitos de matriz foi realizada pelo filtro de prata colocado sob o filtro de celulose sendo esta baseada na transmitância da amostra. Foi possível observar que o fator de correção foi adequado, uma vez que os resultados das amostras simuladas foram exatos.

A validação do procedimento apresentou resultados dentro dos limites considerados aceitáveis para aplicação do procedimento em rotinas analíticas, com curvas apresentando linearidade em uma extensa faixa de calibração. A utilização do MMQP foi importante para esse resultado, visto que os dados de calibração não são homocedásticos, portanto não sendo necessário fazer uso de testes de comparação de variância para cada curva de calibração o que dificultaria a rotina analítica e inseriria mais uma etapa que poderia ocasionar erros durante a execução da análise.

A validação mostrou resultados exatos, com uma recuperação superior a 80% para todas as faixas de calibração e com um CV inferior a 10% o que em conjunto com o limite de quantificação de 0,020 mg inferior ao menor limite de tolerância de 0,031, mg possibilita a aplicação do procedimento na rotina.

A incerteza de medição calculada para cada amostra também apresentou valores baixos até mesmo quando considerada a incerteza expandida. O maior valor foi para as amostras de baixa concentração sendo este inferior a 20% o que é plenamente aceitável ainda mais se considerado que essa incerteza representa uma massa muito pequena de α -quartzo. O valor obtido ainda é menor que o valor estabelecido pela NIOSH como tolerância máxima de precisão, 25%, estendendo o conceito de incerteza de medição como uma medida da dispersão de resultados.

Com planilha em Excel[®] desenvolvida para este procedimento foi possível integrar todas as etapas da rotina analítica, incluindo preparo de padrões, plotagem, regressão linear e análise estatística da curva de calibração, cálculos de resultado final que incluem os cálculos para o fator de correção, padrão externo, massa de α -quartzo na amostra incluindo sua incerteza de medição associada.

Portanto o procedimento mostrou-se passível de aplicação em rotinas de laboratórios de análise de α -quartzo em poeiras ambientais respiráveis.

Fica como perspectiva a utilização do refinamento de estruturas pelo algoritmo de Ritveld para análise semiquantitativa dos terrores de α -quartzo das amostras de forma a confrontar os resultados com os obtidos neste trabalho. Para aprimoramento do modelo de cálculo de incertezas objetiva-se a inclusão de mais dados ao modelo de cálculo à medida que o procedimento é aplicado na rotina e os controles de qualidade são avaliados. Também fica como perspectiva a adequação deste procedimento para análise das demais fases cristalinas da sílica, cristobalita e tridimita.

7. Referências Bibliográficas

1. (IARC), <http://www.iarc.fr/>. [visitado em 2013 05/11/2013].
2. IARC, *Sílica, some silicates, coal dust and para aramide fibrils*. IARC monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans., 1997. **68**.
3. Ehrlich, C., et al., *Respirable Crystalline Silica (RCS) emissions from industrial plants – Results from measurement programmes in Germany*. Atmospheric Environment, 2013. **68**(0): p. 278-285.
4. Carneiro, A.P.S., et al., *Índice de exposição à sílica na atividade de mineração de ouro*. Revista de Saúde Pública, 2006. **40**: p. 83-91.

5. Mason, E., et al., *A brief overview of crystalline silica*. Journal of Chemical Health and Safety, 2010. **17**(2): p. 6-8.
6. Chisholm, J.E., *Determination of cristobalite in respirable airborne dust using x-ray diffraction*. Analytica Chimica Acta, 1994. **286**(1): p. 87-95.
7. Bahrami, A.R., et al., *Determination of exposure to respirable quartz in the stone crushing units at Azendarian-West of Iran*. Ind Health, 2008. **46**(4): p. 404-8.
8. Brasil, M.d.T.e.E.d., *ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES*, M.d.T.e. Emprego, Editor 1978.
9. (NIOSH), www.cdc.gov/niosh [visitado em 2013 04/11/2013].
10. (OSHA), www.osha.gov/2013 [cited 2013 04/11/2013].
11. Hygienists, A.C.o.G.I., *Limites de Exposição Ocupacional para Substâncias Químicas e Índices de Exposição para Agentes Físicos e Biológicos.*, ed. ACGIH2012.
12. Miles, W.J., et al., *Chemical methods of analysis for crystalline silica: A critical literature review*. Analytica Chimica Acta, 1994. **286**(1): p. 3-7.
13. Gómez-Tena, M.P., et al., *Sílice Cristalina respirable: Metodologías de análisis*. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio, 2012. **51**(2): p. 119-126.
14. National Institute of Occupational Safety and Health, *Silica, Crystalline, By XRD (filter redeposition)*, in 7500, NIOSH, Editor 2003: Manual of Analytical Methods.
15. Santos, A.M., et al., *Norma Conceição do Amaral Coleta de Material Particulado Sólido Suspenso no Ar de ambientes de Trabalho*, in NHO 08, FUNDACENTRO, Editor 2007.
16. (Sensidyne) <http://www.sensidyne.com/air-sampling-equipment/gilian-air-sampling-pumps/bdx-ii-air-sampling-pump/>. [visitado em 2013 20/12/2013].
17. (Zefon) <http://www.zefon.com/store/37mm-cassette-w-pvc-filters.html>. [visitado em 2013 20/12/2013].
28. Verpaele, S. et al., *A comparison of the performance of samplers for respirable dust in workplaces and laboratory analysis for respirable quartz*. Ann Occup Hyg, 2013. **57**(1): p. 54-62.
- 19.
20. (Sensidyne) <http://www.skill-tec.com/800061-ciclone-de-nylon-sensidyne>. [visitado em 2013 20/12/2013].
- 21.
- (Entech) <http://www.entech.co.th/en/category/%E0%B9%80%E0%B8%84%E0%B8%A3%E0%B8%B7%E0%B9%88%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%A1%E0%B8%B7%E0%B8%AD%E0%B8%A7%E0%B8%B1%E0%B8%94/page/6/>. [visitado em 2013 20/12/2013].
22. (Frontline) <http://www.frontline-safety.co.uk/casella-plastic-cyclone-higgins-dewell-c-79-p-5145>. 2013 20/12/2013].
23. Lima, S.C., *Estudo da Técnica de Difração de Raios X*, 2006, Universidade Federal de Feira de Santana: Departamento de Física.
24. Jenkins, R., *Introduction to X-ray powder diffractometry*. A series of monographs on analytical chemistry and its applications, ed. J.D. Winefordner. Vol. 138. 1996.
25. Vitalij K. Pecharsky, P.Y.Z., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*2005.
26. <http://www.brasilecola.com/fisica/o-que-sao-ondas-eletromagneticas.htm>. 20/12/2013].
27. <http://tudosobregeoprocessamento.blogspot.com.br/2011/06/espectro-eletromagnetico-29.html>. 20/12/2013].

28. B.D. Cullity, S.R.S., *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed 2001.
29. Woolfson, M.M., *An Introduction to X-ray Crystallography* 1997: Cambridge University Press.
30. http://12q.te.pt/index.php?class_name=Conteudos&meth=showConteudo&id=4067. 22/12/2013].
31. <http://corro4v072.blogspot.com.br/2008/03/estrutura-cristalina.html>. 22/12/2013].
32. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indices_miller_plan_exemple_cu_be.png. 22/12/2013].
33. <http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>. 23/12/2013].
34. <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/xrd-7000.shtml>. 10/01/2014].
35. Ron Jenkins, R.L.S., *Introduction to X-ray powder diffractometry*, ed. I. John Wiley & Sons 1996.
36. Renault, J., et al., *New x-ray diffraction method of additions for crystalline silica*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **286**(1): p. 129-133.
37. Clark, G.L., et al., *Diffraction Analysis for Silica*. *Analytical Chemistry*, 1954. **26**(9): p. 1413-1416.
38. NIOSH, *SILICA, CRYSTALLINE, by XRD (filter redeposition)*, 2003, National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
39. Chen, C.H., et al., *Effects of uniformities of deposition of respirable particles on filters on determining their quartz contents by using the direct on-filter X-ray diffraction (DOF XRD) method*. *J Hazard Mater*, 2010. **176**(1-3): p. 389-94.
40. Hurst, V.J., et al., *Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffractometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1997. **337**(3): p. 233-252.
41. Salter, T.L. et al., *Quartz determination in kaolin at the 0.1% level*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **286**(1): p. 49-55.
42. Morgan, L.E., et al., *Quantitative determination of respirable quartz in bulk samples of organoclay by combined air classification / x-ray diffraction*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **286**(1): p. 81-86.
43. Elton, N.J., et al., *Determination of quartz in kaolins by x-ray powder diffractometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **286**(1): p. 37-47.
44. Yabuta, J., et al., *Determination of free silica in dust particles: effect of particle size for the X-ray diffraction and phosphoric acid methods*. *Ind Health*, 2003. **41**(3): p. 249-59.
45. Stacey, P., et al., *An International comparison of the crystallinity of calibration materials for the analysis of respirable alpha-quartz using X-ray diffraction and a comparison with results from the infrared KBr disc method*. *Ann Occup Hyg*, 2009. **53**(6): p. 639-49.
46. Eypert-Blaison, C., et al., *Validation of the analysis of respirable crystalline silica (quartz) in foams used with CIP 10-R samplers*. *Ann Occup Hyg*, 2011. **55**(4): p. 357-68.
47. Foreland, S., et al., *Determinants of exposure to dust and dust constituents in the Norwegian silicon carbide industry*. *Ann Occup Hyg*, 2013. **57**(4): p. 417-31.
48. EURACHEM, C., *Guide to Quality in Analytical Chemistry*, 2002.
49. Ministério da Agricultura, P.e.A., *Manual de garantia da qualidade analítica*, MAPA/ACS, Editor 2011. p. 227.
50. INMETRO, *ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS* C.G.d. Acreditação, Editor 2011. p. 19.

51. Técnicas, A.B.d.N., *Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração*, ABNT, Editor 2005.
52. EURACHEM, *The Fitness for Purpose fo Analytical Methods, A laboratory guide to method validation and related topics*, 1998, EURACHEM.
53. Meier , P.C., et al., *Statistical methods in analytical chemistry and its applications*. 2nd ed, ed. J.D. Winefordner. Vol. 153. 2000: Wiley Interscience.
54. Miller, J.N., et al., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th ed2005.
55. INMETRO, *Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e termos associados*. VIM 2012 ed2012: INMETRO. 94.
56. EURACHEM/CITAC, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd ed, ed. A.W. S L R Ellisson2011.
57. Bell, S., *A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement*. 2nd ed. Measurement Good Practice Guide. Vol. 11. 2001.

8. Anexos

8.1. Anexo I – Planilha Excel® desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartz

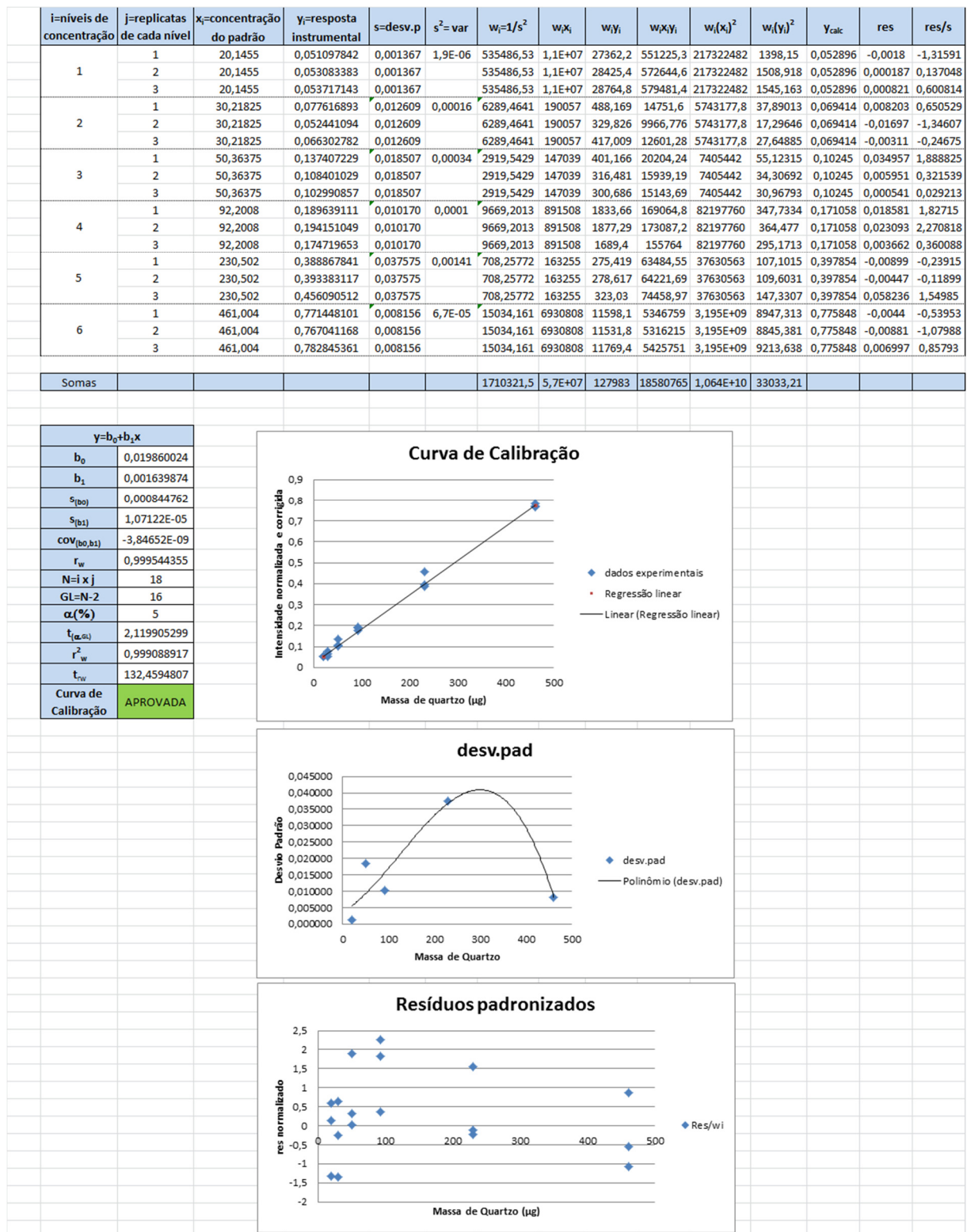


Figura 33: Planilha de estimativa e análise dos parâmetros de regressão linear pelo MMQP desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartz.

Inclinação	0,00164		nº interno	I _{quartzo}	I _{prata}	I _{padrão externo}	I _{prata} /I _{prata médio}	I _{quartzo norm}	Fator de correção	Massa de quartzo (µg)
Intercepto	0,01986		AS1.1	44	2000	705	0,9	0,0624113	1,0765	28,859
I _{prata branco}	2079		AS1.2	47	2005	660	0,91	0,0712121	1,0683	34,281
	2222		AS1.3	46	1956	681	0,88	0,0675477	1,0933	32,923
	2314		AS2.1	183	1963	677	0,89	0,2703102	1,0848	166,703
	2225		AS2.2	190	1944	718	0,88	0,264624	1,0933	164,313
	2312		AS2.3	171	1925	701	0,87	0,2439372	1,1019	151,801
	2262		AS3.1	344	1851	727	0,84	0,4731774	1,1286	313,541
	2069		AS3.2	296	1657	701	0,75	0,4222539	1,2175	301,385
I _{prata branco médio}	2211,86		AS3.3	322	1833	689	0,83	0,467344	1,1378	312,148

Figura 34: Planilha de cálculo de resultados das amostras desenvolvida para o procedimento de análise de α-quartzo.

Data de preparo dos padrões		28/03/2014							
Massa de quartzo (mg/L)	1,075	Volume pipetado (mL)	2	Massa de quartzo (µg)					
Pureza	93,7%		2	20,1455					
Volume do balão (mL)	100		3	30,21825					
C _{suspensão} (mg/L)	10,0728		5	50,36375					
Massa de quartzo (mg/L)	4,92	Volume pipetado (mL)	2	Massa de quartzo (µg)					
Pureza	93,7%		2	92,2008					
Volume do balão (mL)	100		5	230,502					
C _{suspensão} (mg/L)	46,1004		10	461,004					
		Padrão	Massa de quartzo (µg)	I _{quartzo}	I _{prata}	I _{padrão externo}	I _{prata} /I _{prata médio}	Fator de correção	I ^{corr} _{norm}
I _{prata branco}	2079	20-1	20,1455	34	2088	695	0,94	1,0445	0,0511
	2222	20-2	20,1455	34	2064	674	0,93	1,0523	0,05308
	2314	20-3	20,1455	36	2082	700	0,94	1,0445	0,05372
	2225	30-1	30,21825	50	2114	663	0,96	1,0292	0,07762
	2312	30-2	30,21825	35	2002	713	0,91	1,0683	0,05244
	2262	30-3	30,21825	44	2125	683	0,96	1,0292	0,0663
	2069	50-1	50,36375	88	2105	664	0,95	1,0368	0,13741
I _{prata branco médio}	2211,86	50-2	50,36375	69	2002	680	0,91	1,0683	0,1084
		50-3	50,36375	68	2039	700	0,92	1,0602	0,10299
		100-1	92,2008	118	1977	675	0,89	1,0848	0,18964
		100-2	92,2008	124	1872	715	0,85	1,1195	0,19415
		100-3	92,2008	108	1870	692	0,85	1,1195	0,17472
		250-1	230,502	246	1997	681	0,9	1,0765	0,38887
		250-2	230,502	261	2077	693	0,94	1,0445	0,39338
		250-3	230,502	277	1952	664	0,88	1,0933	0,45609
		500-1	461,004	486	1859	711	0,84	1,1286	0,77145
		500-2	461,004	465	1923	668	0,87	1,1019	0,76704
		500-3	461,004	490	1976	679	0,89	1,0848	0,78285

Figura 35: Planilha de cálculo de dados para os padrões de calibração desenvolvida para o procedimento de análise de α quartzo.

T	Fator de correção
1,00	1
0,99	1,0071
0,98	1,0144
0,97	1,0217
0,96	1,0292
0,95	1,0368
0,94	1,0445
0,93	1,0523
0,92	1,0602
0,91	1,0683
0,90	1,0765
0,89	1,0848
0,88	1,0933
0,87	1,1019
0,86	1,1106
0,85	1,1195
0,84	1,1286
0,83	1,1378
0,82	1,1471
0,81	1,1566
0,80	1,1663
0,79	1,1762
0,78	1,1863
0,77	1,1965
0,76	1,2069
0,75	1,2175
0,74	1,2283
0,73	1,2394
0,72	1,2506
0,71	1,2621
0,70	1,2738
0,69	1,2857
0,68	1,2979
0,67	1,3103
0,66	1,323
0,65	1,3359
0,64	1,3491
0,63	1,3626
0,62	1,3765
0,61	1,3906
0,60	1,405
0,59	1,4198
0,58	1,4349
0,57	1,4504
0,56	1,4662
0,55	1,4824
0,54	1,4991
0,53	1,5161
0,52	1,5336
0,51	1,5515
0,50	1,5699

Figura 36: Planilha de dados referentes ao fator de correção para o procedimento de análise de α -quartzo.

Amostra	Grandezas de entrada e fontes de incerteza					Função distribuição de probabilidade			Contribuição de incerteza			
	Fonte	Símbolo	Valor	Meio intervalo	Unidade	Tipo	Nome	Divisor k	u_{ci}	c_i	$(u_{ci})_c$	
AS1.1	fator de correção f(T)	$I_{Ag amostra}$	2000	19	cps	A	Normal	1	19	-0,000503378	-0,00956418	
		$I_{Ag branco}$	2211,857143	101,0864788	cps	A	Student	2,64575131	38,20709768	0,000455163	0,017390462	
	Total						Incerteza padrão quadrática de f(t)					0,000393902
	Intensidade normalizada e corrigida I^{nor}_{cor}	$I_{quartzo}$	44	1,542	cps	A	Normal	1	1,542	0,00152695	0,002354557	
		$I_{padrão\ externo}$	705	20,92911316	cps	A	Student	3	6,976371054	-9,5299E-05	-0,000664841	
		f(T)	1,0765	0,019846957	u.a.	A	Normal	1	0,019846957	0,062411348	0,001238675	
	Total						Incerteza padrão quadrática de I^{nor}_{cor}					7,52027E-06
	Massa de quartzo $m_{quartzo}$	I^{nor}_{cor}	0,067185816	0,002742311	cps	A	Normal	1	7,52027E-06	-12,11070376	-9,10758E-05	
		b_D	0,019860024	0,000844762	cps	A	Normal	1	0,000844762	40,97011627	0,034609996	
		b_1	0,001639874	1,07122E-05	cps μg^{-1}	A	Normal	1	1,07122E-05	7385,077084	0,079110328	
		$COV_{b0,b1}$	-3,84652E-09	-3,84652E-09	cps μg^{-1}	A	Normal	1	-3,84652E-09	1	-3,84652E-09	
	Total						Incerteza padrão quadrática de $m_{quartzo}$					0,005128643
	Precisão de repetitividade	$C_{repetitividade}$	0	2,602339035	μg	A	Normal	1	2,602339035	1	2,602339035	
	Total						Incerteza padrão quadrática de $C_{repetitividade}$					6,772168453
	Resultado		Incerteza padrão combinada			Fator de abrangência		Incerteza expandida		Incerteza padrão relativa %	Incerteza expandida relativa %	
	m_{REV} (mg)		$u_c(m_{REV})$ (mg)			k		U (95%) (mg)		CV	CVE	
	0,0289		0,0026			2		0,005206648		9,02%	18,04%	
AS1.2	fator de correção f(T)	$I_{Ag amostra}$	2005	21	cps	A	Normal	1	21,1575	-0,000503378	-0,010650218	
		$I_{Ag branco}$	2211,857143	101,0864788	cps	A	Student	2,64575131	38,20709768	0,000456301	0,017433938	
	Total						Incerteza padrão quadrática de f(t)					0,000417369
	Intensidade normalizada e corrigida I^{nor}_{cor}	$I_{quartzo}$	47	1,6665	cps	A	Normal	1	1,6665	0,001618636	0,002697458	
		$I_{padrão\ externo}$	660	20,92911316	cps	A	Student	3	6,976371054	-0,000115267	-0,000804142	
		f(T)	1,0683	0,020429619	u.a.	A	Normal	1	0,020429619	0,071212121	0,001454837	
	Total						Incerteza padrão quadrática de I^{nor}_{cor}					1,00395E-05
	Massa de quartzo $m_{quartzo}$	I^{nor}_{cor}	0,076075909	0,003168512	cps	A	Normal	1	1,00395E-05	-12,11070376	-0,000121585	
		b_D	0,019860024	0,000844762	cps	A	Normal	1	0,000844762	46,39132252	0,039189625	
		b_1	0,001639874	1,07122E-05	cps μg^{-1}	A	Normal	1	1,07122E-05	7385,068194	0,079110233	
		$COV_{b0,b1}$	-3,84652E-09	-3,84652E-09	cps μg^{-1}	A	Normal	1	-3,84652E-09	1	-3,84652E-09	
	Total						Incerteza padrão quadrática de $m_{quartzo}$					0,005158614
	Precisão de repetitividade	$C_{repetitividade}$	0	2,938301995	μg	A	Normal	1	2,938301995	1	2,938301995	
	Total						Incerteza padrão quadrática de $C_{repetitividade}$					8,633618615
	Resultado		Incerteza padrão combinada			Fator de abrangência		Incerteza expandida		Incerteza padrão relativa %	Incerteza expandida relativa %	
	m_{REV} (mg)		$u_c(m_{REV})$ (mg)			k		U (95%) (mg)		CV	CVE	
	0,0343		0,0029			2		0,005878359		8,57%	17,15%	

Figura 37: Planilha de cálculos de incertezas desenvolvida para o procedimento de análise de α -quartzo.

8.2. Anexo II – Procedimento de análise para α -quartzo em poeiras por difração de Raios X com uso de curva de calibração.

8.2.1. Calcinação do filtro.

- Retirar o filtro de PVC do cassete e coloca-lo dentro de um cadinho de porcelana, com o auxílio de um bastão de vidro e uma pinça.
- Cobrir o cadinho com uma tampa de porcelana e levar para calcinar em um forno mufla horizontal a 800 °C durante uma hora.
- Após resfriar, retirar o cadinho da mufla e adicionar alguns mL de água deionizada ao particulado restante no cadinho.
- Transferir quantitativamente a suspensão para um béquer de 50 mL.

8.2.2. Filtração do particulado

- Colocar o béquer com a suspensão em um ultrassom de banho por cerca de 3 minutos.
- Montar o sistema de filtração a vácuo com o filtro de acetado misto de celulose.
- Adicionar água deionizada ao sistema de filtração e ligar a bomba de vácuo para molhar o filtro.
- Retirar o béquer do ultrassom de banho e transferir quantitativamente a suspensão para o sistema de filtração.
- Deixar a suspensão sedimentar por alguns segundos antes de aplicar o vácuo.
- Ligar a bomba de vácuo até que toda a suspensão tenha passado pelo filtro.
- Lavar o béquer diversas vezes com água deionizada e transfira para o funil de filtração.
 - Não transferir a suspensão ou a água para o sistema de filtração quando a coluna d'água estiver abaixo da metade do funil de filtração para não perturbar o particulado já depositado sobre o filtro.
 - Não lavar o funil de filtração para não perturbar a camada de particulado depositado sobre o filtro.

- Desligar o vácuo quando o filtro estiver praticamente seco.
- Colocar o filtro em uma placa de petri identificada.

8.2.3. Calibração do difratômetro de raios x.

8.2.3.1. Preparo dos padrões

Preparar 2 suspensões de quartzo em água com concentração de aproximadamente 10 mg/L e 50 mg/L.

- Pesar aproximadamente 1,000 e 5,000 mg do MRC NIST 1878a.
- Transferir quantitativamente cada um dos padrões pesados para balões volumétricos de 100,0 mL.
- Adicionar água deionizada até a metade do balão volumétrico.
- Suspender o particulado em ultrassom de banho por aproximadamente 20 minutos.
- Avolumar o balão volumétrico com água deionizada.
- Homogeneizar a suspensão e transfira para um béquer de 100 mL.
- Colocar o béquer em ultrassom de banho e deixar durante o restante do procedimento.
- Montar o filtro de acetato de celulose no sistema de filtração a vácuo e adicionar alguns mL de água deionizada para molhar o filtro.
- Ligar o vácuo e deixar até que sobre metade da água no funil de filtração.
- Desligar o ultrassom de banho e retirar alíquotas de 2, 3, 5 ou 10 mL das suspensões para formar padrões de 20, 30 e 50 µg e 100, 250 e 500 µg das suspensões de 10 e 50 mg/L respectivamente.
- Transferir as alíquotas para o sistema de filtração sobre uma coluna de água.
- Deixar a suspensão sedimentar por alguns segundos antes de ligar o vácuo.
- Ligar o vácuo e filtrar a suspensão rapidamente.
 - Não lavar as paredes internas do funil de filtração após o final da deposição para não reorganizar o material depositado no filtro.
- Desligar o vácuo após o filtro estar parcialmente seco.

- Retirar o filtro do sistema de filtração e coloque numa placa de petri identificada.
- Preparar os padrões em triplicata.

8.2.3.2. Curva de calibração.

- Plotar o gráfico de I_{cor}^{nor} versus massa do padrão em μg .
 - Os pontos de calibração devem estar ao longo de uma linha reta.
 - Utilizar o método dos mínimos quadrados ponderados para fazer a regressão linear, sendo a ponderação feita pelo $1/\sigma^2$.
- Determinar o intercepto e a inclinação da curva de calibração.

8.2.3.3. Correção e normalização das intensidades

A intensidade corrigida é dada por:

$$I_{cor}^{nor} = \frac{I_{quartzo} \times f(t)}{I_{padrão\ externo}} \quad (eq. 34)$$

Em que

$I_{quartzo}$ = intensidade integrada do pico do quartzo

$I_{padrão\ externo}$ = intensidade integrada do pico do padrão externo

$f(t)$ = fator de correção devido à auto-absorção de raios x do padrão.

8.2.3.3.1. Determinação do fator de correção

O fator de correção $f(t)$ é uma função do ângulo de difração da prata, do quartzo e da transmitância da amostra ($I_{Ag\ amostra}/I_{Ag\ branco}$). A transmitância determinada pela razão entre a intensidade integrada do pico de difração do filtro de prata pela intensidade integrada média do pico de difração da prata na presença apenas do filtro de celulose. O Quadro 5 apresenta os diferentes valores do fator de correção de acordo com a transmitância e o ângulo de difração.

A equação do fator de correção devido à auto-absorção é:

$$f(t) = -R \ln T / (1 - T^R) \quad (eq. 35)$$

Em que

$$R = \sin \theta_{Ag} / \sin \theta_{quartzo}$$

$$T = I_{Ag amostra} / \sqrt{I_{Ag branco}}$$

8.2.4. Procedimentos de leitura dos amostras e padrões

8.2.4.1. Leitura qualitativa

Executar o seguinte procedimento para amostras e o branco analítico.

- Montar o filtro da amostra ou branco sobre o filtro de prata no porta amostra do difratômetro de raios x.

Programar a seguinte condição de leitura:

- Passo do goniômetro: 0,05 ° em 2 θ
- Tempo de contagem: 1 s
- Faixa de ângulo: 18 a 38 ° em 2 θ

Caso a amostra apresente os picos relativos à fase de quartzo esta deve ser levada pra a leitura quantitativa, item 4.4.4.2 deste procedimento.

8.2.4.2. Leitura quantitativa

Executar o seguinte procedimento para amostras contendo sílica e padrões.

- Montar o filtro da amostra ou branco sobre o filtro de prata no porta amostra do difratômetro de raios x.

Programar a seguinte condição de leitura:

- Determinação do pico de Quartzo
 - Passo do goniômetro: 0,02 ° em 2 θ
 - Tempo de contagem: 10 s
 - Faixa de ângulo: 26,2 a 27,2 ° em 2 θ
- Determinação do pico da prata do filtro
 - Passo do goniômetro: 0,05 ° em 2 θ
 - Tempo de contagem: 2 s
 - Faixa de ângulo: 37,5 a 39 ° em 2 θ

- Determinação do pico padrão externo de silício
 - Passo do goniômetro: 0,05 ° em 2θ
 - Tempo de contagem: 2 s
 - Faixa de ângulo: 27,5 a 29,5 ° em 2θ
- Determinar a intensidade integrada de cada pico de difração das espécies acima considerando a subtração do background.

8.2.5. Controle da qualidade

- Fazer um branco analítico para toda batelada de amostras que processada. Isto é calcinar um filtro de PVC branco (sem amostra) e passa-lo pelas demais etapas deste procedimento.
- Calibração do difratômetro de raios x deverá ser feita no mesmo dia em que a etapa de quantificação, item 4.4.5.2 deste procedimento, for realizada.
- Secar os filtros de celulose em um processo lento, de preferência dentro da placa de petri já identificada, de modo a evitar que este enrugue perdendo sua planaridade.

8.2.6. Cálculos

A massa de quartzo em uma amostra é dada pela seguinte equação do mesurando:

$$m_{\text{quartzo}} = \frac{I_{\text{quartzto}} \times f(t) / I_{\text{padrão externo}}}{b_1} \therefore m_{\text{quartzo}} = \frac{I_{\text{cor}}^{\text{nor}} - b_0}{b_1} \quad (\text{eq. 36})$$

- Em que b_0 =intercepto e b_1 =inclinação da curva de calibração.

Quadro 8: Fatores de correção de intensidade em função do ângulo de difração e da transmitância da amostra

T	2θ Sílica	26.66	26.66	20.83	20.83	21.93	21.93	21.62	21.62
T	2θ Prata	38.12	44.28	38.12	44.28	38.12	44.28	38.12	44.28
1,00		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0,99		1,0071	1,0082	1,0091	1,0105	1,0087	1,0100	1,0088	1,0101
0,98		1,0144	1,0166	1,0184	1,0212	1,0174	1,0201	1,0177	1,0204
0,97		1,0217	1,0251	1,0278	1,0321	1,0264	1,0305	1,0268	1,0309
0,96		1,0292	1,0337	1,0373	1,0432	1,0355	1,0410	1,0360	1,0416
0,95		1,0368	1,0425	1,0470	1,0544	1,0447	1,0517	1,0453	1,0524
0,94		1,0445	1,0514	1,0569	1,0659	1,0541	1,0625	1,0548	1,0635
0,93		1,0523	1,0605	1,0670	1,0776	1,0636	1,0736	1,0645	1,0747
0,92		1,0602	1,0697	1,0772	1,0894	1,0733	1,0849	1,0743	1,0861
0,91		1,0683	1,0791	1,0876	1,1015	1,0831	1,0963	1,0844	1,0977
0,90		1,0765	1,0886	1,0982	1,1138	1,0932	1,1080	1,0945	1,1096
0,89		1,0848	1,0983	1,1089	1,1264	1,1034	1,1199	1,1049	1,1216
0,88		1,0933	1,1081	1,1199	1,1392	1,1137	1,1320	1,1154	1,1339
0,87		1,1019	1,1181	1,1311	1,1522	1,1243	1,1443	1,1261	1,1464
0,86		1,1106	1,1283	1,1424	1,1654	1,1350	1,1568	1,1370	1,1592
0,85		1,1195	1,1387	1,1540	1,1790	1,1460	1,1696	1,1481	1,1722
0,84		1,1286	1,1493	1,1657	1,1927	1,1571	1,1827	1,1595	1,1854
0,83		1,1378	1,1600	1,1777	1,2068	1,1685	1,1959	1,1710	1,1989
0,82		1,1471	1,1709	1,1899	1,2211	1,1800	1,2095	1,1827	1,2126
0,81		1,1566	1,1821	1,2024	1,2357	1,1918	1,2232	1,1946	1,2266
0,80		1,1663	1,1934	1,2150	1,2506	1,2038	1,2373	1,2068	1,2409
0,79		1,1762	1,2050	1,2280	1,2658	1,2160	1,2516	1,2192	1,2555
0,78		1,1863	1,2168	1,2411	1,2812	1,2284	1,2663	1,2319	1,2703
0,77		1,1965	1,2288	1,2546	1,2971	1,2411	1,2812	1,2447	1,2855
0,76		1,2069	1,2410	1,2683	1,3132	1,2540	1,2964	1,2579	1,3009
0,75		1,2175	1,2535	1,2822	1,3297	1,2672	1,3119	1,2713	1,3167
0,74		1,2283	1,2662	1,2965	1,3456	1,2806	1,3278	1,2849	1,3328
0,73		1,2394	1,2792	1,3110	1,3637	1,2944	1,3440	1,2989	1,3493
0,72		1,2506	1,2924	1,3259	1,3812	1,3084	1,3605	1,3131	1,3661
0,71		1,2621	1,3059	1,3410	1,3991	1,3226	1,3774	1,3276	1,3883
0,70		1,2738	1,3197	1,3565	1,4174	1,3372	1,3946	1,3424	1,4008
0,69		1,2857	1,3337	1,3723	1,4362	1,3521	1,4122	1,3576	1,4187
0,68		1,2979	1,3481	1,3885	1,4553	1,3673	1,4303	1,3730	1,4370
0,67		1,3103	1,3682	1,4050	1,4749	1,3829	1,4487	1,3888	1,4558
0,66		1,3230	1,3777	1,4218	1,4949	1,3987	1,4675	1,4050	1,4749
0,65		1,3359	1,3931	1,4390	1,5154	1,4150	1,4868	1,4215	1,4945
0,64		1,3491	1,4087	1,4567	1,5363	1,4316	1,5064	1,4383	1,5145
0,63		1,3626	1,4247	1,4747	1,5578	1,4485	1,5266	1,4556	1,5350
0,62		1,3765	1,4411	1,4931	1,5797	1,4659	1,5472	1,4732	1,5560
0,61		1,3906	1,4578	1,5120	1,6022	1,4836	1,5684	1,4913	1,5775
0,60		1,4050	1,4749	1,5314	1,6252	1,5018	1,5900	1,5098	1,5995
0,59		1,4198	1,4925	1,5511	1,6488	1,5204	1,6122	1,5287	1,6221
0,58		1,4349	1,5104	1,5714	1,6730	1,5394	1,6349	1,5481	1,6452
0,57		1,4504	1,5288	1,5922	1,6978	1,5590	1,6582	1,5679	1,6689
0,56		1,4662	1,5476	1,6135	1,7233	1,5790	1,6820	1,5883	1,6932
0,55		1,4824	1,5670	1,6353	1,7494	1,5995	1,7065	1,6092	1,7181
0,54		1,4991	1,6858	1,6577	1,7762	1,6205	1,7317	1,6306	1,7437
0,53		1,5161	1,6071	1,6807	1,8037	1,6421	1,7575	1,6525	1,7699
0,52		1,5336	1,6279	1,7043	1,8319	1,6642	1,7840	1,6751	1,7969
0,51		1,5515	1,6493	1,7285	1,8609	1,6870	1,8112	1,6982	1,8246
0,50		1,5699	1,6713	1,7534	1,8908	1,7103	1,8391	1,7220	1,8531

8.3. Anexo III – Artigo para submissão na Revista Química Nova.

TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE QUARTZO EM POEIRAS RESPIRÁVEIS: UMA ABORDAGEM COMPARATIVA ENTRE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.

Leandro A. Magalhães^a, Wagner da N. Mussel^a, Maria I. Yoshida^{a*}.

^aDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

TECHNIQUES FOR DETERMINATION OF QUARTZ IN RESPIRABLE DUSTS: A COMPARATIVE APPROACH OF X-RAY DIFFRACTION AND INFRARED SPECTROSCOPY: The occurrence of diseases caused by exposure to respirable dusts containing crystalline silica is one of the major concerns of industrial hygiene, since thousands of peoples suffered of silicosis and lung cancer caused by this type of exposure during their work activities. Thereby a high demand for development and study of analytical methods for analysis of crystalline silica in respirable dust arises. This development was focused mainly in two different methods of analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. In this work, procedures of analysis using above techniques are presented and a comparative approach of each other are made.

8.4. Anexo IV – Difractogramas de amostras simuladas

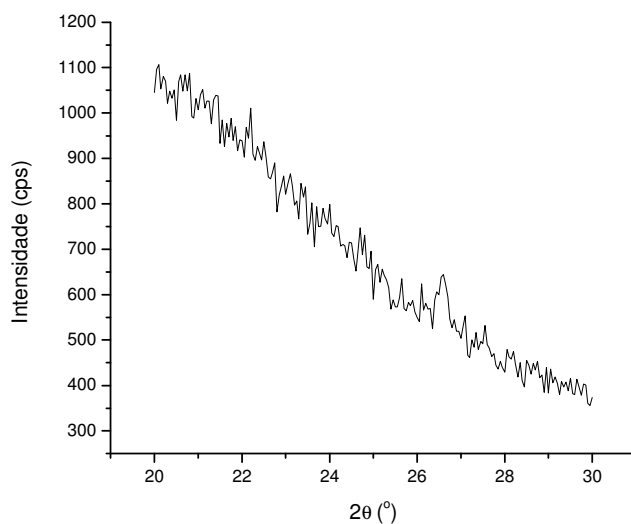


Figura 38: Difractograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS1.1.

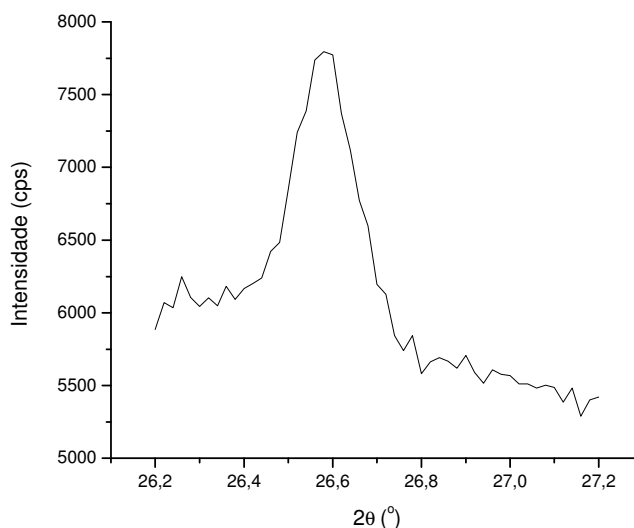


Figura 39: Difractograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS1.1.

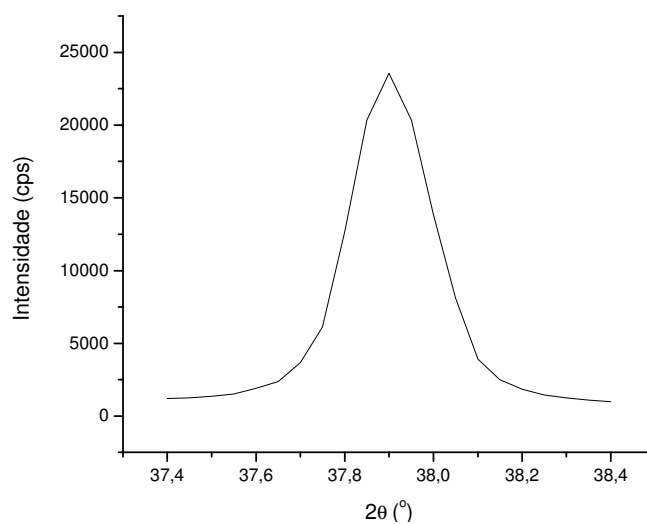


Figura 40: Difractograma do pico de prata da amostra simulada AS1.1.

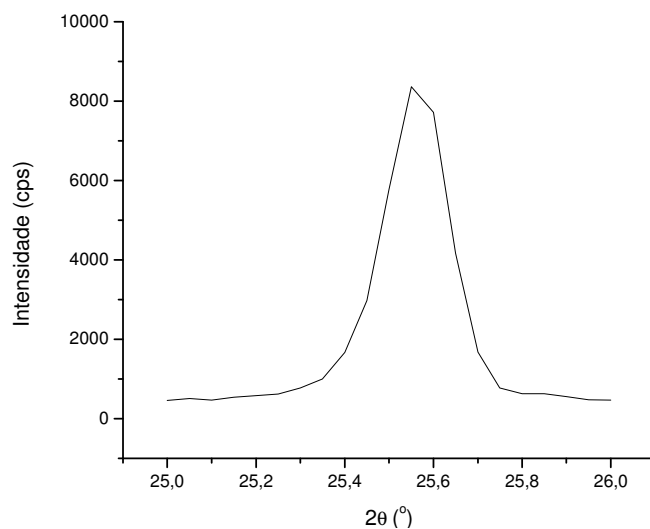


Figura 41: Difratograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS1.1.

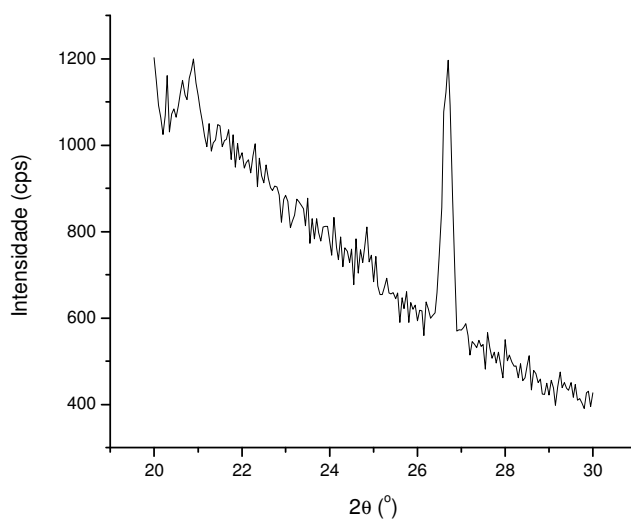


Figura 42: Difratograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS2.1.

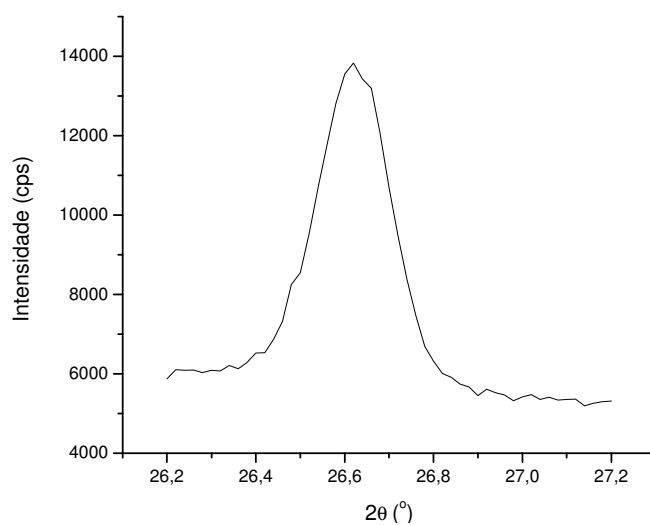


Figura 43: Difratograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS2.1.

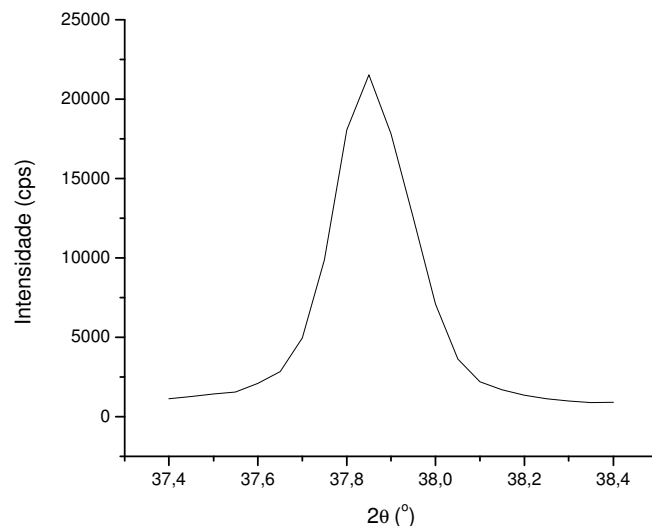


Figura 44: Difratograma do pico de prata da amostra simulada AS2.1.

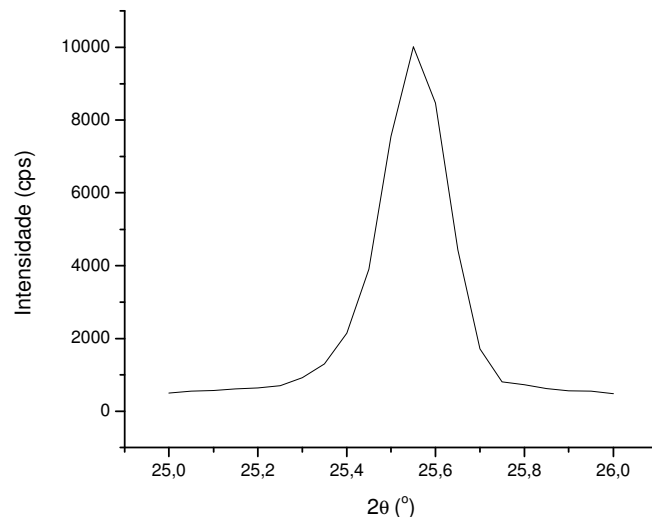


Figura 45: Difratograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS2.1.

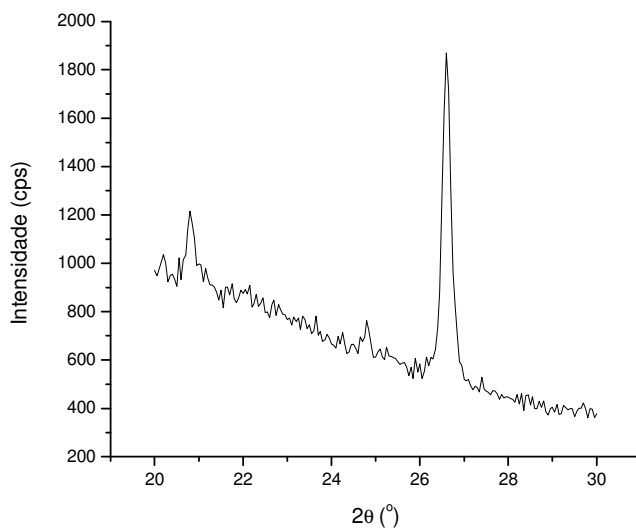


Figura 46: Difratograma da leitura qualitativa da amostra simulada AS3.1.

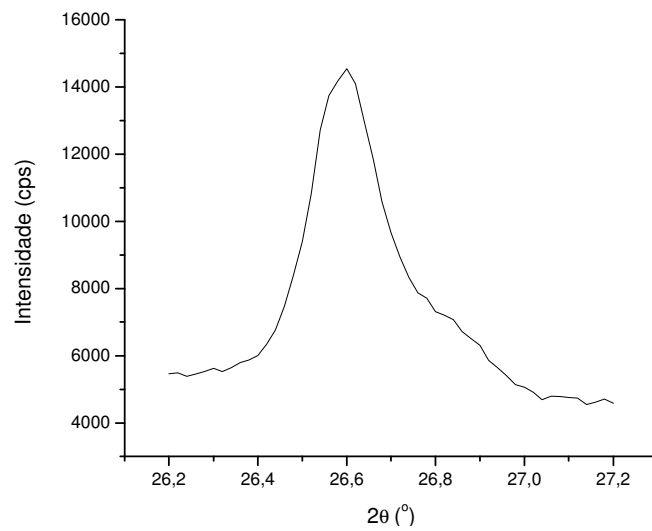


Figura 47: Difratograma da leitura quantitativo da amostra simulada AS3.1.

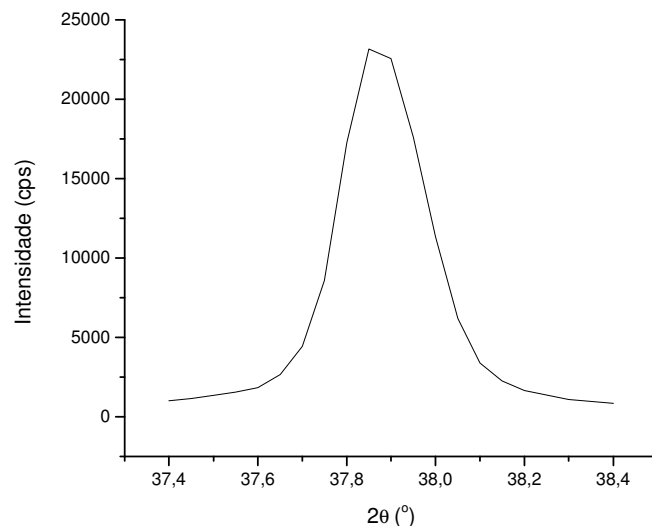


Figura 48: Difratograma do pico de prata da amostra simulada AS3.1.

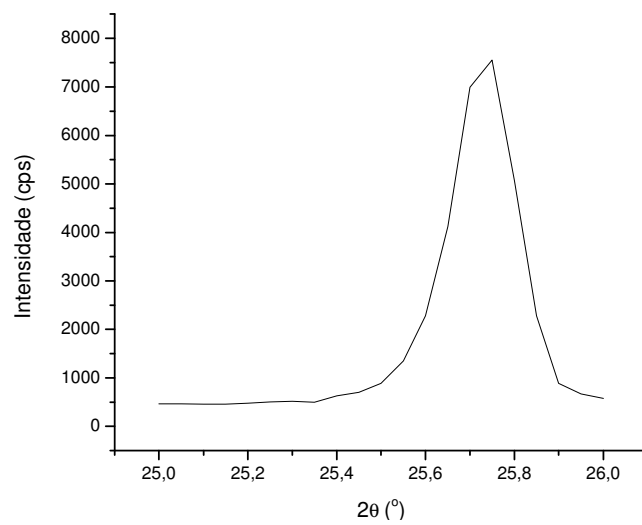


Figura 49: Difratograma do pico do padrão externo para análise da amostra simulada AS3.1.