



JORDANY EMANUELLE PRADO DOS SANTOS

**CALIBRAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA ANÁLISE DE
AMOSTRAS LÍQUIDAS**

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2023

JORDANY EMANUELLE PRADO DOS SANTOS

**CALIBRAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA ANÁLISE DE
AMOSTRAS LÍQUIDAS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
curso de Química, para a obtenção do
título de bacharel.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

Orientador

*Aos meus pais, Kelli e Joilson pelo
amor incondicional que me move
todos os dias.*

*Ao meu irmão Jordan pela amizade
e companheirismo inestimáveis.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer aos meus pais Kelli e Joilson, pela compreensão, incentivo e amor incondicional ao longo de toda a minha vida, o que não seria diferente durante minha jornada acadêmica. Por serem a bússola que sempre me orientou, a luz que iluminou meus dias mais escuros e a força que impulsionou meus passos.

Ao meu irmão Jordan por todo companheirismo, inspiração e por ser um amigo inestimável. Suas palavras de incentivo e apoio foram o alicerce que sustentou meu percurso acadêmico. Juntos, crescemos e enfrentamos desafios, construindo memórias que levarei para sempre.

Ao meu namorado André, por estar sempre ao meu lado, apoiando-me com amor, paciência e compreensão. Você transformou meus desafios em triunfos e compartilhou cada vitória como se fosse sua. Seu apoio inabalável e amor constante me trazem a tranquilidade que preciso para superar os desafios da vida.

Aos meus amigos e colegas de curso Adriene, Aline, André, Artur, Bruna, Eduardo, Giovanna, Luiza, Thiago Adorno, Thiago Henrique e Rossini, obrigado por todo o apoio, discussões e momentos divertidos que compartilhamos durante esses anos. Sua amizade foi uma fonte constante de motivação e alegria.

Ao professor e orientador Dr. Bruno pela orientação, oportunidade e conhecimento que ele compartilhou comigo ao longo deste processo. Suas orientações e insights foram inestimáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras, por fornecer o ambiente acadêmico onde pude crescer intelectualmente e explorar meu interesse e paixão pela química.

Cada um de vocês desempenhou um papel extremamente significativo na minha jornada acadêmica, e por isso estou profundamente grata.

Muito obrigada a todos.

Jordany

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein

RESUMO

A calibração do equipamento de Fluorescência de Raios X Portátil (pXRF) para análise de amostras líquidas é essencial para assegurar resultados precisos e confiáveis em estudos e análises científicas. Este presente trabalho de conclusão de curso aborda a importância da calibração específica para amostras líquidas no contexto do pXRF. A calibração é realizada por meio da criação de curvas de calibração, utilizando padrões certificados e técnicas estatísticas para garantir a precisão dos resultados. A aplicação da fluorescência de raios X portátil não apenas para análises de água, mas também para diversas matrizes líquidas, emerge como uma alternativa notável quando há a demanda por análises rápidas, multielementares, de custo reduzido e sem a necessidade de um procedimento prévio de preparo complexo da amostra. A técnica de fluorescência de raios X é uma abordagem analítica que utiliza a emissão de raios X por materiais quando são irradiados com raios X ou partículas carregadas. Ao serem excitados, os átomos do material emitem raios X fluorescentes característicos, cujas energias são distintas para cada elemento. O presente estudo se dedica obtenção de curvas analíticas para amostras líquidas. Sabe-se que a aplicação da fluorescência de raios X portátil em amostras líquidas é menos difundida em comparação com sua vasta aplicabilidade em sólidos, portanto, faz-se necessária a utilização e exploração dessa técnica para mensurar sua confiabilidade em detrimento de seu potencial de aplicação.

Palavras-chave: Matrizes líquidas. pXRF. Calibração.

ABSTRACT

The calibration of portable X-ray Fluorescence (pXRF) equipment for the analysis of liquid samples is essential to ensure accurate and reliable results in scientific studies and analyses. This present thesis addresses the importance of specific calibration for liquid samples in the context of pXRF. Calibration is performed through the creation of calibration curves, using certified standards and statistical techniques to ensure the accuracy of the results. The application of portable X-ray fluorescence is not only limited to water analysis but also extends to various liquid matrices, emerging as a notable alternative when there is a demand for rapid, multielemental analyses, cost-effectiveness, and the absence of a complex sample preparation procedure. The X-ray fluorescence technique is an analytical approach that utilizes the emission of X-rays by materials when irradiated with X-rays or charged particles. When excited, the atoms in the material emit characteristic fluorescent X-rays, whose energies are distinct for each element. The present study is dedicated to obtaining analytical curves for liquid samples. It is known that the application of portable X-ray fluorescence in liquid samples is less widespread compared to its extensive use in solids. Therefore, it becomes necessary to use and explore this technique to assess its reliability in relation to its potential applications.

Keywords: Liquid matrices. pXRF. Calibration.

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

Fluorescência de raios X	XRF
Espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado	ICP-OES
Fluorescência de raios X portátil	pXRF
Sódio	Na
Magnésio	Mg
Alumínio	Al
Silício	Si
Fósforo	P
Enxofre	S
Cloro	Cl
Cálcio	Ca
Escândio	Sc
Titânio	Ti
Vanádio	V
Cromo	Cr
Manganês	Mn
Ferro	Fe
Cobalto	Co
Níquel	Ni
Cobre	Cu
Zinco	Zn
Bromo	Br
Chumbo	Pb

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. HIPÓTESES	11
4. REFERENCIAL TEÓRICO	12
4.1 Fluorescência de raios X	12
4.2 Fluorescência de raios X em amostras líquidas	14
5. MATERIAL E MÉTODOS	16
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
7. CONCLUSÕES	23
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existem diversas técnicas laboratoriais bem estabelecidas para quantificar concentrações elementares em amostras líquidas, entre elas cita-se a espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Apesar da precisão, técnicas laboratoriais, como a do ICP-OES, são caracterizadas por serem demoradas, apresentarem custos elevados e, sobretudo, pela falta de portabilidade. Essa última característica impossibilita a condução de análises em campo. (ZHOU et al., 2018)

A técnica de análise por fluorescência de raios X (XRF) tem sido amplamente empregada para a avaliação qualitativa e quantitativa da composição química em diversos tipos de amostras, de interesse nos setores agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Esta técnica, caracterizada por ser não destrutiva e de natureza instrumental, permite a análise simultânea de múltiplos elementos de forma eficiente, rápida e com custos acessíveis. (LEONARDO et al., 2017)

Uma abordagem substancial para mitigar desafios como as restrições de detecção em amostras específicas, a condução exclusiva de análises em laboratórios, a necessidade de extenso preparo de amostras ou a limitação à análise monoelementar, na qual apenas um elemento é analisado por vez, reside no emprego da fluorescência de raios X portátil (pXRF). Este método apresenta o potencial de superar as limitações anteriormente mencionadas, ao mesmo tempo em que oferece análises robustas e multielementares em campo, através da utilização de um sensor portátil.

O fundamento dessa técnica baseia-se na medição das intensidades dos raios X emitidos por determinado elemento, uma vez que, ao serem excitados cada elemento emite uma distinta radiação proveniente do fenômeno fotoelétrico sofrido. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009).

Em síntese, o pXRF é um equipamento utilizado para determinar a composição química de todos os tipos de materiais. Esses materiais podem estar no estado sólido, líquido, em pó, filtrado ou em outras formas. No entanto, a avaliação de líquidos por pXRF é comparativamente escassa. Isso se deve em parte aos desafios específicos associados à análise de amostras líquidas, como a necessidade de calibração apropriada para considerar a variabilidade na densidade, composição química e viscosidade.

A calibração do pXRF para amostras líquidas torna-se crucial para a obtenção de resultados precisos e confiáveis. Este processo envolve a criação de curvas de calibração específicas, adaptadas às características das amostras líquidas, utilizando padrões certificados. Além disso, técnicas estatísticas são empregadas para aprimorar a precisão das medições.

Embora o pXRF seja amplamente utilizado na análise de materiais sólidos, a expansão de sua aplicação para líquidos representa um avanço significativo. Este trabalho destaca a importância de superar as limitações associadas à análise de amostras líquidas por pXRF, enfatizando a necessidade de protocolos de calibração específicos para garantir a validade e a utilidade dessas análises em diversos campos científicos e industriais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar e otimizar a calibração de um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X (pXRF) para a análise precisa de amostras líquidas, visando aprimorar a confiabilidade e a exatidão dos resultados obtidos.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar uma revisão da literatura sobre técnicas de calibração em pXRF, com foco específico em aplicações para análise de amostras líquidas.
- b) Avaliar a influência de parâmetros experimentais na resposta do pXRF para diferentes elementos presentes em amostras líquidas.
- c) Aplicar métodos estatísticos para a construção de curvas de calibração, considerando a correlação entre intensidade de fluorescência e concentração conhecida dos elementos de interesse.
- d) Propor ajustes e melhorias na calibração com base nos resultados obtidos, visando aperfeiçoar a precisão e a confiabilidade do equipamento para a análise de amostras líquidas.

3. HIPÓTESES

Essas hipóteses fornecem uma base para a estruturação do trabalho, permitindo a investigação sistemática das variáveis envolvidas na calibração do pXRF para análise de amostras líquidas.

- a) **Influência das Configurações Instrumentais:** Supõe-se que variações nas configurações instrumentais, como voltagem, corrente e tempo de exposição, influenciarão significativamente a resposta do equipamento, sendo necessário otimizar esses parâmetros para uma calibração eficaz.

- b) Variação da Composição da Matriz: É esperado que a diversidade na composição da matriz das amostras líquidas, incluindo a presença de diferentes elementos e concentrações, impactará a resposta do pXRF, sendo crucial considerar essa variabilidade na calibração.
- c) Adaptação da Calibração para Diferentes Tipos de Amostras: Sugere-se que a calibração desenvolvida poderá necessitar de ajustes.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

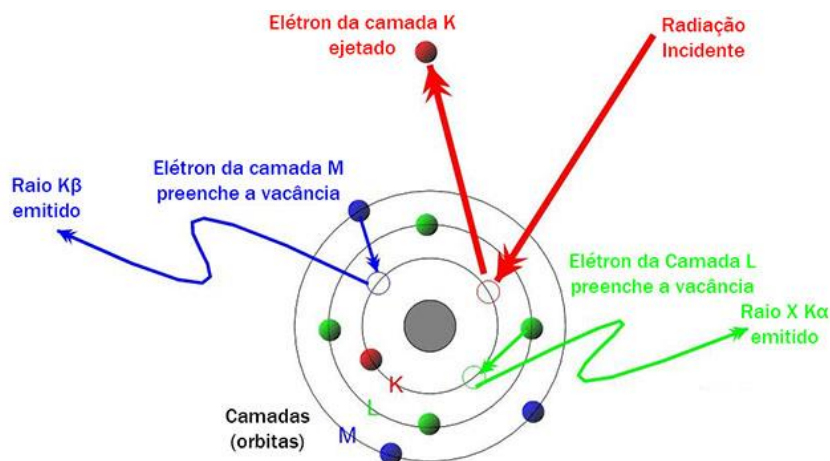
4.1 Fluorescência de raios X

O princípio físico da fluorescência de raios X baseia-se na possibilidade de induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama).

Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Mais especificamente, neste processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto a intensidade permite a medição da concentração do elemento de interesse na amostra analisada mediante uma prévia calibragem. (FERRETI, 2009)

Quando elétrons situados nas camadas mais internas do átomo, como as camadas K e L, interagem com fótons de energia correspondente à região dos raios X, o fenômeno de foto ejeção pode se manifestar, resultando na criação de vacâncias eletrônicas. A figura 1 exemplifica esse fenômeno, em um processo subsequente de restabelecimento da estabilidade, as vagas eletrônicas assim geradas são imediatamente preenchidas por elétrons provenientes das camadas mais adjacentes. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios X característicos de cada átomo presente na amostra. (JENKINS, 1999)

Figura 1 – Esquema de incidência e foto ejeção do átomo (



Fonte: ESSENCIS)

Os raios-X incidentes promovem a excitação dos átomos constituintes da amostra, resultando na emissão de linhas espectrais com energias características do elemento, cujas intensidades estão intrinsecamente vinculadas à concentração do mesmo. (IAEA, 1999) Em síntese, a análise por fluorescência de raios X pode ser compreendida como um processo composto por três fases distintas: a excitação dos elementos presentes na amostra, a dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e a subsequente detecção desses raios X.

A primeira manifestação do uso de raios X para análise elementar foi relatada por BARCKLA no início do século passado, ao observar os espectros característicos dos raios X (RIBEIRO, 2006). Ele fez a descoberta de que, para gases compostos por elementos de baixa massa atômica, a radiação secundária dispersa possuía o mesmo comprimento de onda médio que o feixe primário de raios X ao qual o gás estava exposto. Ele também identificou que a amplitude desse fenômeno de dispersão está diretamente correlacionada à massa atômica do gás em consideração. Conforme a massa do átomo aumenta, há uma maior presença de partículas carregadas associadas a ele. Essas partículas são responsáveis pela dispersão dos raios X. (RIBEIRO, 2006)

Elementos com baixo número atômico demonstram baixa sensibilidade analítica e uma energia de emissão reduzida, o que resulta em desafios na determinação por Fluorescência de Raios X (FRX) (SKOOG et al., 2009). No entanto, Moseley (1912) pioneiramente estabeleceu uma relação matemática fundamental entre a frequência e o número atômico de cada elemento investigado, um aspecto crucial para a espectrometria de fluorescência de raios X. (BORTOLETO, 2007)

Nesse contexto, entre as técnicas analíticas instrumentais modernas, a espectrometria de fluorescência de raios-X experimentou avanços significativos. Pode-se afirmar que a FRX está amplamente disseminada na comunidade científica devido à sua habilidade em determinar elementos químicos de forma geralmente rápida, sem prejudicar a integridade da matriz, com custos operacionais reduzidos e, em muitos casos, dispensando a necessidade de preparação extensiva da amostra.

Com o decorrer dos anos, houve diversos avanços na área de análises utilizando a fluorescência de raios X. Graças ao constante desenvolvimentos de novas tecnologias, houve o surgimento da fluorescência de raios X portátil (pXRF), que possibilitou a realização de análises imediatistas, em especial no campo, possibilitando técnicas rápidas sem a necessidade de aparatos laboratoriais ou de extensivos preparos de amostras. Entretanto, uma desvantagem em relação a técnica de XRF, é que a mesma não possui sensibilidade suficiente para detectar elementos com números atômicos (Z) baixos, onde, a dificuldade em detectá-los aumenta com a diminuição dos

valores de “Z”. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009) Ou seja, elementos considerados “leves” não são facilmente analisados por meio dessa técnica.

A Royal Society of Chemistry (2009) fornece uma visão geral sucinta da tecnologia pela qual um tubo de raios X em miniatura, dissipando alguns watts, é usado para excitar elementos, fazendo com que gerem raios X de fluorescência secundária com energias características para cada elemento. A abundância elementar é quantificada através do detector de desvio de silício (SDD), que fornece “maior resolução com pouca degradação na qualidade do espectro (por exemplo, alargamento ou desvio de pico dependente da taxa de contagem (Royal Society of Chemistry, 2009). (PEARSON et al., 2018)

Os resultados da medição por XRF portátil são influenciados por muitos fatores, como interferência espectral, efeito de matriz, tempo de feixe, teor de umidade, homogeneidade, tamanho de partícula, compacidade, atenuação do ar, filme fino, etc. (ZHOU et al., 2018) A aplicação do pXRF em análises espectrométricas é inegavelmente influenciada por diversos fatores, os quais desempenham papéis cruciais na obtenção de leituras precisas e representativas. Esses fatores emergem como parâmetros críticos que requerem uma cuidadosa consideração.

4.2 Fluorescência de raios X em amostras líquidas

Como dito anteriormente, os estudos utilizando a fluorescência de raios X portátil em amostras líquidas é escasso. Apesar dos limites de detecção serem comparativamente elevados em relação a outras técnicas analíticas, o pXRF destaca-se como uma ferramenta de triagem rápida e amplamente utilizada em aplicações ambientais. Entretanto, a aplicação do XRF portátil na análise in situ de amostras líquidas encontra limitações, notadamente devido aos elevados limites de detecção e à susceptibilidade do instrumento a danos. O limite de detecção, expresso em níveis de concentração (mgL^{-1}), revela-se relativamente elevado para análise de água doce, embora detenha potencial aplicabilidade na análise de águas contaminadas, especialmente aquelas afetadas por atividades mineradoras. (ZHOU et al., 2018)

Yang et al. (2002) conceberam uma abordagem para a determinação espectrométrica multi-elementar de metais presentes em óleo de motor usado. Neste método, uma pequena alíquota (0,5 mL) da amostra de óleo foi submetida à digestão com ácido e transferida para discos de extração em fase sólida, C-18, formando uma camada uniforme, que foi subsequentemente seca e analisada. Os sinais provenientes da análise dos discos e as curvas de calibração derivadas deles permanecem estáveis por pelo menos 2 meses. Os limites de detecção para Fe, Cu, Zn, Pb e Cr foram de 5, 1, 4, 2 e 4 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Recuperações desses elementos foram obtidas a partir de amostras enriquecidas numa faixa de 92 a 110%. A análise de dois materiais de referência e da amostra de óleo utilizada produziu resultados comparáveis aos encontrados por ICP OES. (SANTOS et al., 2013)

Tihonen et al. (2022) realizaram a medição simultânea de Mn, Ni, Cu, Zn, Pb e U em amostras provenientes de fontes naturais em um intervalo de 15 minutos após a coleta. Os metais são pré-concentrados a partir de uma amostra de 10 mL de água utilizando um filtro nanoporoso, baseado em silício poroso termicamente carbonizado e modificado com bifosfonato. A análise dos metais pode ser realizada de forma conveniente no filtro utilizando um analisador XRF portátil em condições de campo. O sistema foi empiricamente calibrado para uma matriz de água lacustre com pH neutro e baixas concentrações de metais alcalinos. Foi observada uma forte correlação entre as intensidades de XRF e os resultados obtidos por ICP MS, abrangendo uma faixa de concentração de 50 a 10.000 μgL^{-1} . Utilizando um analisador XRF DPO-2000C, os limites de detecção foram determinados como 103, 86, 92, 35, 44 e 43 μgL^{-1} para Mn, Ni, Cu, Zn, Pb e U, respectivamente. (TIHONEN et al., 2022)

Cita-se também um estudo inicial de Eksperiandova et al. (2002) onde realizaram a avaliação de águas residuais por pXRF usando ágar e gelatina como matriz de retenção para águas poluídas. Eles obtiveram desvios padrão relativos razoavelmente baixos (até 0,08%) para vários metais em baixas concentrações ($<400 \text{ mg L}^{-1}$). (PEARSON et al., 2018)

Yamini et al. (2009) apresentaram um método de baixo custo e de execução simples para a determinação simultânea de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em água, após um processo de pré-concentração. A etapa de pré-concentração baseou-se na sorção dos analitos em sílica gel em pó, enquanto o reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) foi empregado como agente quelante. A influência de parâmetros como pH, temperatura, tempo de agitação, quantidade de ligante e volume de amostra foi minuciosamente investigada. Foram obtidos limites de detecção de 0,120; $9,75 \times 10^{-4}$; 0,075; 0,070; 0,061; 0,089; 0,029 e 0,044 mg L^{-1} para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente. (SANTOS et al., 2013)

Teixeira et al. (2009) apresentaram uma abordagem analítica alternativa, empregando a técnica de XRF para a determinação de íons cloreto e sulfato em amostras de etanol combustível, mediante um procedimento de precipitação. O método de pré concentração compreende a precipitação do analito na forma de cloreto de prata e sulfato de bário, seguida por filtração através de papel de filtro. A técnica de pré-concentração adotada neste estudo envolve a precipitação do analito na forma de cloreto de prata e sulfato de bário, seguida por uma filtração utilizando papel de filtro. Este papel de filtro demonstrou ser um substrato adequado para análises por de fluorescência. Os elementos foram identificados diretamente nos filtros, utilizando as linhas de prata e bário para a determinação indireta dos íons cloreto e sulfato, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado com sucesso na determinação de íons cloreto e sulfato em amostras de etanol hidratado combustível, coletadas em diferentes postos de combustíveis. (SANTOS et al., 2013)

De maneira análoga, Swanhart et al. (2014) utilizaram o cloro como indicador da salinidade do solo de pasta saturada, alcançando um R^2 de calibração de 0,83. Além disso, obtiveram um R^2 ainda mais robusto de 0,90 ao empregar múltiplos elementos e regressão linear múltipla. Dado que ambos representam sais presentes no solo, há fundamentos para sugerir que o pXRF pode ser eficiente na avaliação da salinidade da água, utilizando elementos isolados ou múltiplos, como substitutos (por exemplo, Cl, Ca, S, K).

Em 2008, Zawisza desenvolveu uma abordagem para a determinação de berílio. Neste estudo, foi delineado um método de precipitação seletiva empregando cloreto de hexamina de cobalto (III) e carbonato de amônio, com uma solução de EDTA atuando como agente complexante, para a quantificação de traços de berílio por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X. As condições ideais para a formação do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_2(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram minuciosamente investigadas. Posteriormente, o complexo foi retido em um filtro de membrana, e o cobalto foi quantificado por meio de FRX na linha $K\alpha$. O método apresenta as vantagens relacionadas à preparação da amostra e à minimização dos efeitos adversos provenientes da interferência de outros elementos. (SANTOS et al., 2013)

Pearson et al. (2017) ampliaram o uso de pXRF determinando diretamente a salinidade da água com base em determinações elementares de águas salinas em uma bancada de teste coberta. Usando regressão linear por partes de Cl detectado por pXRF, eles obtiveram valores de R^2 de 0,77 (RMSE $0,95 \mu\text{S cm}^{-1}$) em relação à condutância elétrica. Outros dados não publicados de Pearson et al. investigou a utilidade do PXRF para quantificar metais em soluções de calibração ICP padrão. Os resultados mostraram o potencial para determinação multielementar com precisão de $\pm 10\%$ em relação aos valores de referência certificados. (PEARSON et al., 2018)

Portanto, usar o pXRF em amostras líquidas, embora menos comum que em materiais sólidos, amplia significativamente a capacidade de análise. A calibração desempenha um papel crucial para garantir resultados precisos e confiáveis, dada a complexidade das variações de densidade, composição química e viscosidade em amostras líquidas. Este estudo busca explorar e aprimorar métodos específicos de calibração para amostras líquidas, contribuindo para a eficácia e confiabilidade contínua da pXRF nesse domínio analítico em evolução.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Obtenção de curvas-padrão

Para a obtenção de curvas analíticas no equipamento portátil de fluorescência de raios X (pXRF), utilizou-se um padrão multielementar Specsol® para análises via ICP-OES na

concentração de 100 mg L^{-1} contendo os seguintes elementos: Alumínio (Al), boro (B), cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), fósforo (P), enxofre (S), zinco (Zn), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni) e chumbo (Pb). O padrão foi diluído para a obtenção das seguintes concentrações (mg L^{-1}): 50; 25; 10; 5; 1 e 0,1. Na sequência, uma alíquota foi transferida para porta-amostras específicos para análise no pXRF garantindo-se uma espessura mínima da amostra de 1 cm (FIGURA 1a mostra as amostradas devidamente acondicionadas e prontas para a leitura no equipamento). As análises via pXRF foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Bruker® modelo S1 Titan 800 nas seguintes condições (FIGURA 1b):

- a) Utilizando-se a calibração *Geoexploration* do fabricante durante 90 s. Neste caso, as concentrações dos elementos são reportadas.
- b) Utilizando-se o modo *Spectrometer mode* durante 30 s, sem filtro, corrente de $25 \mu\text{A}$ e voltagem de 15 keV.
- c) Utilizando-se o modo *Spectrometer mode* durante 30 s, sem filtro, corrente de $40 \mu\text{A}$ e voltagem de 10 keV.

Figuras 1a e 1b- Evidenciando as amostras devidamente acondicionadas e o equipamento pXRF em uso, respectivamente.



(FONTE: Do autor, 2023)

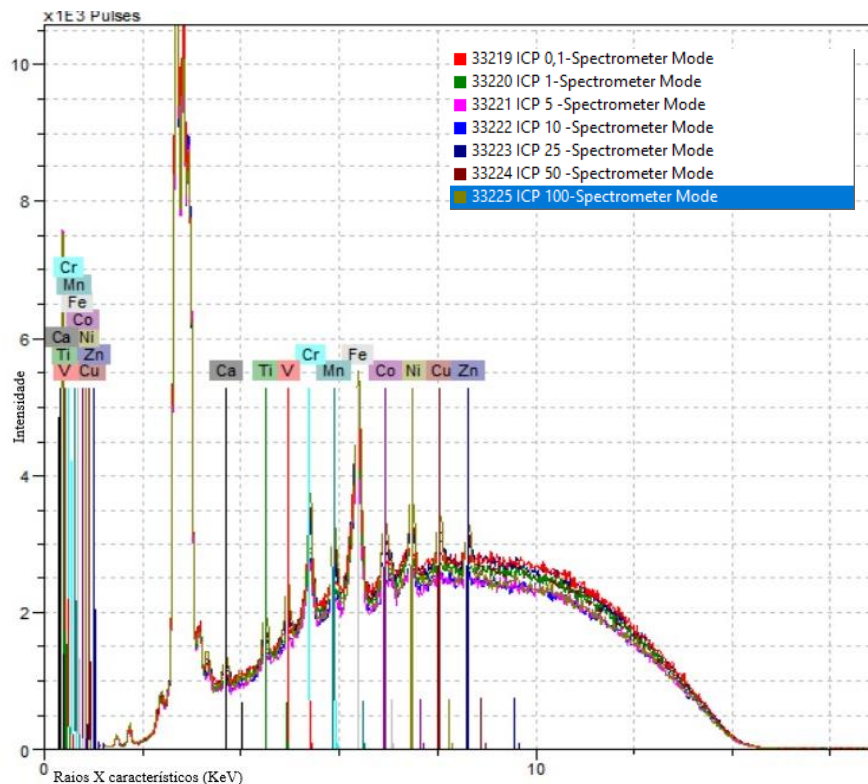


(FONTE: Do autor, 2023)

Quando as amostras foram analisadas no modo *Spectrometer mode*, os espectros obtidos foram interpretados no software Artax®. A figura 2 permite a elucidação desse processo de obtenção dos espectros (utilizando a configuração de corrente de $25 \mu\text{A}$ e voltagem de 15 keV e sem filtro), onde no eixo y temos as intensidades dos picos, e no eixo x temos os valores de raios x emitidos característicos de cada elemento. Após deconvolução do espectro, obtiveram-se as intensidades dos picos de cada elemento presentes nas diferentes concentrações. Para cada elemento, as intensidades foram plotadas no eixo das abscissas e, no eixo das ordenadas, as

respectivas concentrações, ajustando-se uma equação linear ($y = a + bx$). A significância das equações obtidas foi avaliada pelo valor de R^2 da equação. Todos os procedimentos para obtenção de gráficos e curvas foram realizados no software Excel.

Figura 2 – Espectros obtidos pelo Artax® durante o processo de identificação dos picos.



FONTE: Do autor, 2023

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Curvas-padrão

Na Tabela 1 são apresentados os valores de intensidade obtidos para cada elemento estudado nas duas combinações de corrente e voltagem. Os valores destacados em negrito referem-se aos elementos cuja intensidade aumentou com o aumento da concentração nominal. A análise dos dados obtidos por meio do modo *Geoexploration* revelou que este não se mostrou apropriado para a avaliação dos elementos em consideração, culminando em valores discrepantes em relação às expectativas estabelecidas, ou seja, não apresentaram nenhuma correspondência com as concentrações nominais. Esta inadequação é atribuída à natureza específica do modo de calibração, que é concebido para análises elementares de amostras sólidas, não sendo, portanto, condizente com a análise dos elementos provenientes de matrizes líquidas em foco.

Tabela 1- Intensidades obtidas para cada elemento em duas combinações de corrente e voltagem e as concentrações obtidas no modo *Geoexploration*.

E	Intensidades (25 μ A e 15 keV)							Intensidades (40 μ A e 10 keV)							<i>Geoexploration</i>						
	Concentrações da curva-padrão (mg L ⁻¹)							Concentrações da curva-padrão (mg L ⁻¹)							Concentrações da curva-padrão (mg L ⁻¹)						
	0,1	1	5	10	25	50	100	0,1	1	5	10	25	50	100	0,1	1	5	10	25	50	100
Na	15	21	138	37	152	43	107	96	55	97	74	1	28	81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mg	56	92	93	165	95	40	120	17	38	105	161	53	25	108	0,992	0,856	10,585	0,937	0,728	0,810	0,899
Al	715	807	737	818	822	678	878	441	417	405	450	476	408	498	0,288	0,235	0,266	0,248	0,213	0,229	0,238
Si	1044	1023	996	1206	1183	1076	1412	686	723	638	794	799	746	947	0,172	0,160	0,174	0,184	0,149	0,172	0,157
P	1	1	8	1	1	1	1	1	1	4	1	8	18	64	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	914	923	1137	1537	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	1	1	1	553	719	617	1402	-3	130	74	3253	3004	2857	3198	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ca	1	1	1	725	1386	2007	3326	523	574	631	399	801	1071	1901	0,007	0,007	0,007	0,006	0,010	0,019	0,024
Ti	1253	1357	1310	1812	1961	3439	5222	732	431	484	745	948	1689	1974	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
V	425	477	823	1090	1832	3930	6420	1333	1065	1350	1294	1661	2400	4251	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	9065	9641	8762	9129	11653	13082	14811	4841	4114	4021	3778	4682	6094	6765	0,006	0,003	<LOD	0,006	0,007	0,013	0,006
Mn	2232	2061	2030	2176	3402	5608	8437	1719	1186	1118	1659	1860	3128	3889	0,006	0,001	0,003	0,003	0,015	0,024	<LD
Fe	25603	24889	22708	2357	27513	28905	30583	5007	4740	4431	4373	5312	6041	7199	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Co	1379	1823	2251	1674	3012	5786	9003	584	694	881	843	106	1658	2460	<LD	<LD	0,001	0,003	0,007	0,014	0,024
Ni	4010	5202	4378	4330	6631	8921	12047	1820	1469	1378	1433	1600	1960	2595	<LD	<LD	<LD	0,0007	0,0032	0,007	0,0140
Cu	2725	2708	2604	2667	4130	6526	8957	1980	1789	1407	1565	1708	1859	1742	<LD	0,0004	0,0007	<LD	0,001	0,005	0,010
Zn	1212	1043	1146	1259	2649	4230	6894	1797	1374	1300	1226	1566	1340	1202	<LD	<LD	0,0004	0,0008	0,002	0,003	0,008
Cd	14	22	33	31	46	12	56	0	0	0	0	0	0	0	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0008	0,002	0,003

Embora o pXRF seja teoricamente capaz de determinar muitos elementos, a excitação de elementos de baixo número atômico (por exemplo, <K) é frequentemente problemática, dada a atenuação da fluorescência no ar. (WEINDORF et al., 2014) Em outras palavras, mesmo na modalidade espectrométrica, a identificação ou influência nas intensidades de elementos de baixo número atômico, como Mg, Al, Si, P, S e K, não foi manifestada em decorrência do aumento da concentração. Elementos leves não são detectados ou são detectados com baixa eficiência devido à natureza do fenômeno da fluorescência de raios X, que está intrinsecamente vinculado à interação entre os raios X e os elétrons dos átomos do material analisado. Elementos leves têm poucos elétrons, resultando em fluorescência de intensidade diminuta. (CAMARANEIVA, 2011)

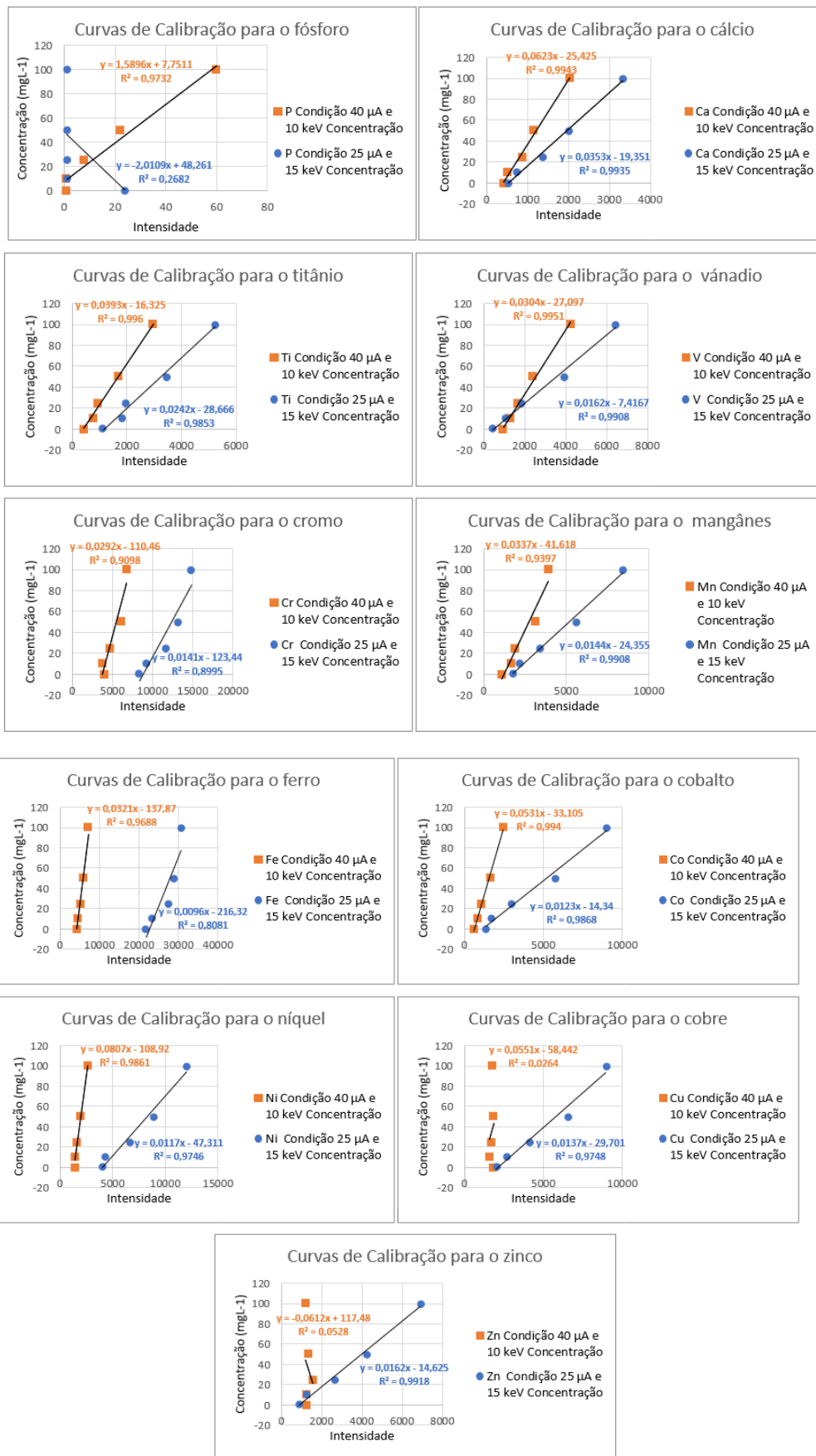
A detecção ocasional de elementos leves pode ser atribuída à contaminação do material analisado ou a imprecisões na calibração do equipamento. Portanto, mesmo que as intensidades analisadas apresentem uma tendência crescente, é necessário considerar a possibilidade de esses valores refletirem ruídos e interferências externas ao equipamento.

Observa-se que, na condição 25 μA e 15 keV, apenas determinados elementos demonstraram um aumento proporcional da intensidade em relação ao incremento consecutivo da concentração. Notavelmente, os elementos Ca, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu e Zn exibiram um comportamento aceitável e propício para a elaboração da curva de calibração. Por outro lado, na condição 40 μA e 10 keV, observou-se uma discreta variação nos elementos que apresentaram um comportamento aceitável, incluindo P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Ao comparar os dois conjuntos, destaca-se a ausência simultânea dos elementos P, Cr, Co, Fe e Zn. A figura 3 permite observar todas as curvas de calibração e suas respectivas equações da reta.

Para o P a condição 25 μA e 15 keV não foi adequada para identificação e posterior quantificação. Já na condição 40 μA e 10 keV, a partir da concentração de 5 mg L⁻¹, obteve-se um bom ajuste da regressão linear com R^2 igual a 0,97. Para Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni, em ambas as combinações de corrente e voltagem, ótimos ajustes foram obtidos com valores de R^2 variando de 0,80 a 0,99. Observou-se para todos esses elementos que para uma dada concentração maiores valores de intensidade foram obtidos na condição 25 μA e 15 keV, o que é interessante para fins de identificação no espectro.

A intensidade do sinal de fluorescência é diretamente relacionada à concentração dos elementos na amostra. Dois parâmetros cruciais que afetam essa intensidade são a corrente elétrica e a voltagem utilizadas durante a análise. A corrente elétrica impacta a intensidade do sinal, pois a quantidade de prótons incidentes na amostra é proporcional à corrente elétrica. Já a voltagem influencia a intensidade do sinal, pois a energia dos raios X gerados é proporcional à voltagem aplicada.

Figura 3 – Curvas de calibração obtidas para os elementos P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn.



(FONTE: Do autor)

Portanto, quando a voltagem é aumentada, a energia dos fótons emitidos também aumenta, o que pode melhorar a sensibilidade da técnica e permitir a detecção de elementos em concentrações mais baixas. No entanto, é importante lembrar que o aumento da voltagem também pode aumentar a absorção de raios X pela amostra, o que pode afetar a precisão da medição. Portanto, é importante escolher a voltagem adequada para cada amostra e realizar medidas de referência em amostras padrão para garantir a precisão da medição. (NASCIMENTO FILHO, 1999)

Quando a voltagem é mantida em níveis muito reduzidos, a energia dos raios X pode tornar-se insuficiente para promover a excitação dos elétrons presentes nos átomos da amostra, resultando potencialmente em uma redução na intensidade do sinal de fluorescência. Tal condição pode acarretar na perda de sensibilidade para a detecção de elementos específicos. Em certos contextos, a redução da voltagem pode ser vantajosa para a análise de elementos leves, notadamente o carbono e o nitrogênio, cujas energias de excitação são mais baixas. Adicionalmente, a diminuição da voltagem pode ser estrategicamente empregada para mitigar a produção de calor no equipamento, contribuindo para o aumento da estabilidade do sistema analítico.

Já corrente pode interferir nos resultados da fluorescência de raios X, pois ela está diretamente relacionada à intensidade do feixe de raios X emitido pelo equipamento. Quando a amperagem é aumentada, a intensidade do feixe de raios X também aumenta, o que pode melhorar a sensibilidade da técnica e permitir a detecção de elementos em concentrações mais baixas. No entanto, é importante lembrar que o aumento da amperagem também pode aumentar a produção de calor no equipamento, o que pode afetar a estabilidade do sistema e a precisão da medição. (NASCIMENTO FILHO, 1999)

Diversas configurações de energia e filtros são passíveis de aplicação em diferentes materiais para a detecção de uma vasta gama de elementos, uma aplicação potencialmente relevante para amostras de água. Contudo, quando se empregam configurações de baixa energia com filtros de alumínio/titânio, tradicionalmente utilizados para otimizar a análise de enxofre e cloro, nota-se uma sutil incerteza na resposta de fótons quando direcionada a amostras de água. (Drake & MacDonald, 2022)

Dessa forma, ao alterar as configurações do equipamento, nomeadamente a corrente e a amperagem, é possível favorecer a análise de alguns elementos em detrimento de outros, cujas intensidades aumentaram com o acréscimo da concentração. Logo, para uma análise otimizada, torna-se imperativo escolher a configuração mais apropriada para o elemento de interesse, assegurando que as intensidades observadas estejam em conformidade com as concentrações avaliadas. (WEINDORF et al., 2014)

Curvas adequadas para Zn ($R^2 = 0,99$) e Cu ($R^2 = 0,97$) foram obtidas apenas na condição 25 μA e 15 keV. Para todos os elementos (Tabela 1), a concentração mínima detectável parece ser 5 mg L^{-1} . Esse valor é menor que o sugerido para Cu (21 mg L^{-1}) e Pb (28 mg L^{-1}).

Os resultados aqui obtidos mostram o potencial do pXRF para análise também de amostras líquidas, corroborando com algumas poucas aplicações já realizadas para este fim. Como exemplo, Pearson et al. (2018) analisaram com sucesso 309 amostras de água provenientes de áreas de mineração do Sul da África com uso de pXRF. Entretanto, foram empregados modelos de predição das concentrações dos elementos K, Mn, Zn, Ca, Cu, Fe, K, Mn e Zn, utilizando-se as respectivas intensidades dos espectros e as concentrações obtidas via ICP-OES. Na China, o pXRF mostrou-se eficiente na determinação da concentração de Cu e Pb em águas poluídas com concentrações acima de 20 mg L^{-1} (Zhou et al., 2018). No Brasil e no mundo, muitas situações podem ser beneficiadas pelo uso de pXRF, como a análise de diferentes efluentes (proveniente de estações de tratamento, curtumes, etc.), águas residuárias da agricultura, drenagem ácida de mineração, resíduos de laboratório, etc.

7. CONCLUSÕES

A análise de amostras líquidas via fluorescência de raios X portátil (pXRF) é possível mediante uma adequada calibração do equipamento. A performance do equipamento é influenciada pelo elemento a ser analisado e pelas combinações de corrente e voltagem. A detecção de elementos de baixo número atômico, como o P, foi facilitada pelo aumento da corrente e diminuição da voltagem. Por outro lado, a diminuição da corrente e aumento da voltagem aumentou as intensidades dos elementos Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Cu.

Para todos esses elementos, curvas de calibração com elevados valores de R^2 foram obtidos. Nas condições operacionais testadas neste trabalho, o limite de detecção para todos os elementos parece estar restrito a 5 mg L^{-1} . A partir deste trabalho, outras calibrações podem ser realizadas variando-se com mais detalhes as condições operacionais ou realizando a otimização usando o software Artax. Além disso, as curvas obtidas podem ser validadas com uso de diferentes amostras líquidas com a composição elementar previamente conhecida.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PEARSON, Delaina; WEINDORF, David C; CHAKRABORTY, Somsubhra; *et al.* Analysis of metal-laden water via portable X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Hydrology*, v. 561, p. 267–276, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022169418302671>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. *Fundamentos de química analítica*. 8 São Paulo: Cengage Learning, 2009, 999 p.

ESSENCIS. Como XRF funciona? Essencis Technologies. Disponível em: <<https://essencistech.com.br/como-o-xrf-funciona/>>. Acesso em: 29 nov. 2023.

FERRETI, Marco. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revistas.usp.br*. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/cpc/article/view/15639/17213>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

SANTOS, Elenir; MOREIRA GAMA; ROBSON; *et al.* ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS. [s.l.:s.n.], 2013. Disponível em: <<https://www.conhecer.org.br/enciclop/2013b/MULTIDISCIPLINAR/espectrometria.pdf>>.

MELQUIADES, F.L. *et al.* Quantification of metals in river water using a portable EDXRFsystem. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 69, n. 2, p. 327-333, 2011.

TEIXEIRA, L. S. G. *et al.* Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. *Talanta*, v.72, n. 3, p. 1073-1076, 2007.

YAMINI, Y.; AMIRI, N.; KARIMI, M. Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered sílica gel. *Journal of X-Ray Spectrometry*, v. 38, n. 6, p. 474-478, 2009.

YANG, Z.; HOU, X.D.; JONES, B.T. Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks. *Talanta*, v. 59, n. 4, p. 673-680, 2002.

“Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Instrumentation, Application and Interpretation.” *Google Books*, 2022, books.google.com.br/books?id=fPmXEAAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ptBR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Accessed 28 Nov. 2023.

CAMARA, Neiva Augusto. ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA de CAMADAS PICTÓRICAS ARTÍSTICAS POR ESPECTRÔMETROS PORTÁTEIS de FLUORESCÊNCIA de RAIOS X.

LEONARDO, BRUNO, et al. “A Utilização E a Relevância Multidisciplinar Da Fluorescência de Raios X.” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, no. 4, 29 May 2017, www.scielo.br/j/rbef/a/mJH5NgLXg7bTdX7TD7HWCyC/#, <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0089>. Accessed 28 Nov. 2023.

Pearson, Delaina, et al. “Water Analysis via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry.” *Journal of Hydrology*, vol. 544, 1 Jan. 2017, pp. 172–179, www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022169416307247, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.11.018>. Accessed 28 Nov. 2023.

TIIHONEN, Tommi E, et al. “Real-Time On-Site Multielement Analysis of Environmental Waters with a Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) System.” *Analytical Chemistry*, vol. 94, no. 34, 16 Aug. 2022, pp. 11739–11744, pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.analchem.2c01490, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c01490>. Accessed 28 Nov. 2023.

WEINDORF, David C, et al. “Advances in Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications.” *Advances in Agronomy*, 1 Jan. 2014, pp. 1–45, www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128021392000019, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802139-2.00001-9>. Accessed 28 Nov. 2023.

ZHOU, Shubin, et al. “Rapid in Situ Determination of Heavy Metal Concentrations in Polluted Water via Portable XRF: Using Cu and Pb as Example.” *Environmental Pollution*, vol. 243, 1 Dec. 2018, pp. 1325–1333, www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749118327398, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.087>. Accessed 28 Nov. 2023.

Nascimento Filho, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: ESALQ, 1999. Disponível em: http://www.lpn.usp.br/ensino/pos-graduacao/disciplinas/2012/LPN5780/aula_2.pdf. Acesso em: 10 de outubro de 2021.