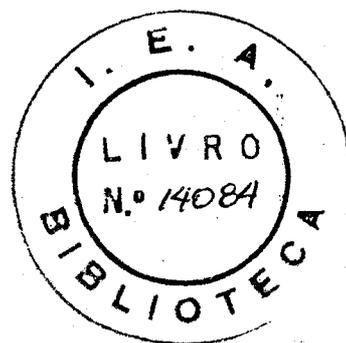


MARIA ELENA SANTOS TAQUEDA

APLICAÇÃO DE UM APARELHO PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X,  
POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA, EM ANÁLISE QUÍMICA DE MINÉRIOS  
DE MANGANÊS E FERRO

Orientador: Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco



Dissertação de Mestrado apre-  
sentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo

SÃO PAULO

1975

A Roberto e aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco pela introdução da autora no campo da pesquisa; pela orientação e dedicação dadas durante toda a investigação; pela revisão e adaptação do texto desta Dissertação.

Ao Dr. Edmundo Garcia Agudo pela ajuda e acompanhamento na parte experimental. Foi inestimável sua dedicação, introduzindo a autora no manuseio dos equipamentos utilizados.

Ao Dr. Wladimir Sanchez pela leitura do trabalho.

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni que não mediu esforços para adquirir, em 1973, o valioso equipamento de pesquisa aqui descrito, possibilitando abrir-se uma área de pesquisa de grande interesse para a investigação pura e aplicada.

À Indústria e Comércio de Minérios S.A. pelo fornecimento das amostras usadas nos ensaios experimentais.

## SUMÁRIO

O trabalho mostra as possibilidades que um aparelho portátil de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica oferece nos diversos campos de aplicação, tendo em vista as reservas minerais existentes no Brasil, algumas delas de grande vulto.

Esta dissertação inclui uma introdução do uso da técnica descrita no capítulo 2.

Efetuuou-se a análise química de manganês e ferro, empregando o aparelho portátil e determinou-se a precisão e a exatidão que podem ser obtidas em amostras de minérios cujas concentrações variam entre 30 e 60% para o manganês e entre 2 e 20% para o ferro.

A autora não tem a menor dúvida quanto a validade do emprego do aparelho descrito, pretendendo mesmo continuar a pesquisa nesta linha, quase inteiramente inexistente entre nós.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - COMPONENTES FUNDAMENTAIS DE UM ANALISADOR QUE EMPREGA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA E PRINCÍPIOS TEÓ- RICOS BÁSICOS PARA O USO DA TÉCNICA	
2.1.0 - Fontes.....	5
2.1.1 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação.....	5
2.1.2 - Métodos de excitação.....	7
2.1.3 - Elementos interferentes.....	10
2.1.4 - Encapsulamento de fontes.....	12
2.1.5 - Segurança radiológica.....	14
2.1.6 - Escolha da fonte.....	14
2.2.0 - Detectores e filtros balanceados.....	14
2.2.1 - Detectores de cintilação.....	15
2.2.2 - Detectores proporcionais.....	15
2.2.3 - Detectores de estado sólido.....	15
2.2.4 - Resolução dos detectores.....	16
2.2.5 - Filtros balanceados.....	18
2.3.0 - Geometria.....	18
2.3.1 - Diferentes arranjos fonte-amostra-detector..	21
2.3.2 - Taxa de contagem máxima para uma dada dis- tância amostra-detector.....	24
2.3.3 - Resposta do detector para cada tipo de ar- ranjo.....	26
2.4.0 - Sistema eletrônico associado.....	28
2.5.0 - Tipos de analisadores radioisotópicos em- pregados.....	28
2.5.1 - Analisador monoelementar.....	28
2.5.2 - Analisador multielementar.....	30
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	
3.1.0 - Objetivo.....	32

3.2.0 - O método empregado.....	32
3.2.1 - Equipamento.....	32
3.2.2 - Amostras e padrões.....	33
3.2.3 - Medidas e efeitos de interferência.....	33
3.3.0 - Resultados.....	34
3.3.1 - Análise de manganês.....	34
3.3.2 - Análise de ferro.....	43
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
4.1.0 - Quanto a precisão do método.....	52
4.2.0 - Quanto a exatidão do método.....	53
Apêndice A - O método dos mínimos quadrados.....	54
Apêndice B - A variância.....	57
Apêndice C - A comparação entre dois métodos analíticos..	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

# C A P Í T U L O 1

## INTRODUÇÃO

A Fluorescência de Raios X é uma técnica de análise utilizada amplamente, em laboratórios dos países desenvolvidos, dada sua sensibilidade e rapidez de resposta, o que permite grande número de determinações por dia, com grande precisão.

Ela é utilizada, frequentemente, nos laboratórios onde se efetuam análises rotineiras; apresenta, como vantagem, o fato de ser um ensaio não-destrutivo, permitindo ao analista dispor da amostra para ensaios repetitivos.

Outra variante dessa técnica é a Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica, empregada intensamente nos laboratórios e no campo, dada a existência de aparelhos portáteis, produzidos em escala comercial.

No Brasil, existem vários laboratórios instalados com aparelhos de Fluorescência de Raios X Convencionais ou por Excitação Radioisotópica. Entretanto, o aparelho portátil de Fluorescência de Raios X ainda não chegou a ser introduzido de maneira prática.

O objetivo deste trabalho é mostrar as possibilidades que um aparelho portátil oferece nos diversos campos de aplicação, tendo em vista as reservas minerais existentes no País, algumas delas de grande vulto.

Outro aspecto a ser considerado no trabalho de campo efetuado com o aparelho portátil, refere-se à fa

cidade de operação. Não se necessita pessoal especializado, porque depois de feita a calibração para uma determinada análise, as medições "in situ" podem ser feitas com pessoal de nível médio mediante simples treinamento prévio.

A idéia de produzir-se raios X característicos por meio de excitação da amostra com fontes radioisotópicas não é nova. Em 1946, Edwards e Pool (7) publicaram o primeiro trabalho sobre Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica, mas somente doze anos depois é que se iniciaram as primeiras aplicações práticas dessa técnica. Os problemas mais sérios referiam-se aos detectores empregados que apresentavam resolução muito baixa. A discriminação de energias através de filtros é o uso desses filtros, para isolar os raios X de um elemento particular, aconteceu apenas em 1959. A partir dessa data estenderam-se muito as aplicações desse novo método. Até 1966, publicaram-se 47 trabalhos e a partir daí, pela disponibilidade comercial de fontes seladas de excitação e pelo aperfeiçoamento dos detectores de estado sólido, com alta resolução, publicaram-se algumas centenas de trabalhos científicos.

Os analisadores radioisotópicos são mais compactos do que os analisadores convencionais, que utilizam tubos de raios X, por dois motivos fundamentais:

- Substituiu-se o tubo de raios X por uma pequena fonte radioisotópica;
- Eles permitem a seleção de energias por meio de um processo não dispersivo, sem cristal de difração.

Levando em conta o baixo custo das fontes radioativas seladas, a rapidez da análise e as medições "in situ", pode afirmar-se que a técnica de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica, com aparelhos portáteis, possui um futuro promissor no Brasil. Como desvantagem, no caso de aparelhos que usam detectores de cintilação, está a

baixa resolução. Outra desvantagem é o decaimento das fontes radioisotópicas, principalmente as de meia vida curta. Entretanto, as vantagens do uso dessa técnica são superiores às desvantagens mencionadas.

A aplicação da Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica abrange quase todos os campos onde a técnica convencional é utilizada (<sup>9,12,22</sup>), exceptuando apenas os que requerem limites de detecção muito baixos (ordem de ppm e ppb).

O aparelho portátil possibilita fazer-se uma investigação pormenorizada em uma determinada área onde se está prospectando.

Nas minas, ele é empregado com frequência nos trabalhos de galerias, para análise semiquantitativa. Para isso, basta encostar a cabeça medidora do aparelho portátil de Fluorescência de Raios X em contacto com a parede da galeria. O aparelho pode ser calibrado para uma finalidade específica. Quando a matriz não apresenta variação sensível, os resultados podem ser considerados bons. Obtém-se resultados melhores nas análises de amostras moídas, onde podem ser alcançadas precisões significativas (<sup>6,16</sup>). Na medição de rochas, de parede de galeria ou de quaisquer outros tipos de amostras que não apresentem geometria fixa de medição, os resultados devem ser considerados como semiquantitativos.

Nas indústrias de materiais laminados ou de beneficiamento de minério existe a possibilidade de colocar-se no interior de um sistema, em diversos pontos de interesse, cabeças detectoras ligadas a uma unidade analisadora central. Esse sistema permite obter registro contínuo da variação de espessura ou concentração do elemento analisado em função do tempo. Esse material pode estar sob a forma de lama, pulverizado ou em solução. No primeiro caso, necessita-se conhecer a concentração de sólidos em suspensão, por meio da densidade da suspensão.

Entre os trabalhos já publicados, relativos ao tema, citam-se: a determinação de chumbo em lamas de alimentação para o processo de flotação feita por Ellis et alii (8), o conteúdo de cinzas no carvão (14,21), a concentração de carbonato de cálcio em lamas, na fabricação de cimento estudada por Starns e Clarks (23) e o estudo do comportamento do cobre em diversas matrizes com o aparelho portátil de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica (10,6).

## C A P Í T U L O 2

### COMPONENTES FUNDAMENTAIS DE UM ANALISADOR QUE EMPREGA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA E PRINCÍPIOS TEÓ- RICOS BÁSICOS PARA O USO DA TÉCNICA

Um analisador radioisotópico por Fluorescência de Raios X consiste nos componentes básicos seguintes:

- Fonte de excitação radioisotópica;
- Detector;
- Sistema eletrônico associado.

#### 2.1.0 - Fontes

##### 2.1.1 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação

Emissores alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ), raios X e radiação de freamento são empregados como fontes de excitação radioisotópica na Fluorescência de Raios X.

Utilizam-se fontes em larga faixa de energias (5 a 150 keV), com atividades específicas suficientes para produzir emissão de  $10^7$  a  $10^8$  fótons/s, por  $\text{cm}^2$  de superfície e sempre que possível com meia vida superior a um ano. É desejável que as fontes emitam uma ou poucas linhas espectrais para excitar a região de interesse, eficientemente, com a mínima radiação de fundo.

a) Excitação com fontes alfa ( $\alpha$ )

As partículas alfa excitam a camada K dos elementos leves, isto é, elementos com número atômico abaixo de 29. A excitação do núcleo ou a interação com o campo coulombiano do núcleo é  $10^{-4}$  vezes menor do que a intensidade dos raios X característicos, e por isso não influencia os resultados.

b) Excitação com fontes beta ( $\beta$ )

Quando as partículas beta interagem com a amostra podem ocorrer fenômenos que conduzem a efeitos não desprezíveis no espectro obtido. Ocorrem, simultaneamente com a excitação direta ( com produção de raios X-K e X-L da amostra ), o retroespalhamento das partículas beta, a produção da radiação de freamento, a excitação dos raios X-K e X-L da amostra resultante da radiação de freamento, o espalhamento Compton da radiação de freamento da fonte e o espalhamento Rayleigh dos raios X da janela da fonte.

c) Excitação com fontes gama ( $\gamma$ ) e com raios X

Quando um fóton interage com a amostra ocorrem diversos efeitos, sendo os mais importantes os seguintes:

Efeito Compton que consiste no espalhamento inelástico de fótons por elétrons livres. A secção de choque para o espalhamento Compton diminui quando a energia do fóton aumenta e depende apenas do número de elétrons por unidade de massa da amostra;

Efeito fotoelétrico que é um processo inelástico, que ocorre com elétrons ligados. A secção de choque para o efeito fotoelétrico diminui com a energia do fóton e aumenta com o número atômico da amostra alvo. Para fótons com

energia acima do limite de absorção K, a secção de choque varia com  $E^{-2,8}$ ;

Efeito Rayleigh que consiste no espalhamento elástico de fótons com eléctrons ligados. É mais importante para fótons de baixa energia. O espalhamento se dá na direcção do fóton incidente.

### 2.1.2 - Métodos de excitação

#### a) Excitação primária ou direta

A radiação emitida pela fonte excita directamente a amostra e esta emite os raios X característicos que são detectados por meio de um sistema apropriado.

Na tabela I, acham-se relacionados os principais nuclídeos usados como fontes primárias.

#### b) Excitação secundária ou indireta

A radiação emitida pela fonte excita um alvo de material conhecido, e este emite os raios X característicos que vão excitar a amostra. Uma das vantagens da excitação secundária é a pureza do espectro.

Na tabela II, listam-se os principais nuclídeos usados como fontes secundárias.

#### Conjuntos fonte-alvo

São construídos de acordo com:

- Os diversos tipos de materiais da fonte e do alvo;
- Os diferentes sistemas de detecção.

O conjunto consiste em um emissor de

TABELA I

Propriedades dos nuclídeos usados como fontes primárias

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Tipo de decaimento	Fóton emitido	
			(keV)	(%)
$^{55}\text{Fe}$	2,7	CE	6 raios X-K do Mn	28,5
$^{238}\text{Pu}$	86,4	$\alpha$	12-17 raios X-L do U	13,0
$^{109}\text{Cd}$	1,27	CE	88 22 raios X-K da Ag	4,0 107,0
$^{125}\text{I}$	0,16	CE	35 27 raios X-K do Te	7,0 138,0
$^{210}\text{Pb}$	22	$\beta$	47 11-13 raios X-L do Bi mais radiação de freamento até 1,17 MeV	4,0 24,0
$^{241}\text{Am}$	428	$\alpha$	60 14-21 raios X-L do Np 662	36,0 37,0 $10^{-3}$
$^{153}\text{Gd}$	0,65	CE	103 97 70 41 raios X-K do Eu	20,0 30,0 2,6 110,0
$^{57}\text{Co}$	0,74	CE	700 136 122 14 6,4 raios X-K do Fe	0,2 8,8 88,9 8,2

TABELA II

Propriedades dos núclídeos usados em fontes de radiação de freamento.

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Energia máxima (keV)	Alvo	Eficiência da produção de radiação de fundo (fótons/ $\beta$ )	Intervalo de energia útil (keV)
$^3\text{H}$	12,3	18	Zr	$4,0 \cdot 10^{-5}$	2-12
$^{147}\text{Pm}$	2,6	220	Al	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10-100
$^{85}\text{Kr}$	10,7	670	C	$1,0 \cdot 10^{-2}$	25-100
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	28,0	2270	Al	$6,0 \cdot 10^{-2}$	50-200

raios X ou de raios gama e de um alvo secundário, não radioativo, escolhido para que sua energia de emissão esteja imediatamente acima do limite de absorção do elemento a ser analisado (11,12,19). Isso faz com que a eficiência analítica seja alta.

O conjunto fonte-alvo deve ser construído, observando dois fatores muito importantes, a saber:

- Perdas na produção de fótons (diminui a eficiência geométrica;
- O intervalo de raios X característicos espectralmente puro.

Os alvos são feitos, em geral, misturando-se o elemento (alvo) com uma substância ligadora, como por exemplo a resina epoxy, e fundidos em moldes apropriados.

A figura 1 mostra um conjunto fonte-alvo incorporado a um cintilador. O projeto apresenta excelente eficiência geométrica e permite fácil substituição do alvo.

A figura 2 mostra outro tipo de conjunto fonte-alvo que apresenta a vantagem de ser compacto e a desvantagem de não possibilitar a troca do alvo.

### 2.1.3 - Elementos interferentes

A detecção da radiação de fundo indesejada, proveniente da radiação de alta energia, é um problema por ser considerado. Em consequência, surgem novos projetos para a obtenção de isótopos radioquimicamente puros. A capacidade dos detectores de estado sólido em fornecerem alta resolução e alta sensibilidade torna mais rigorosa a exigência na dos materiais usados no conjunto.

Muitas vezes, os raios X da camada K da

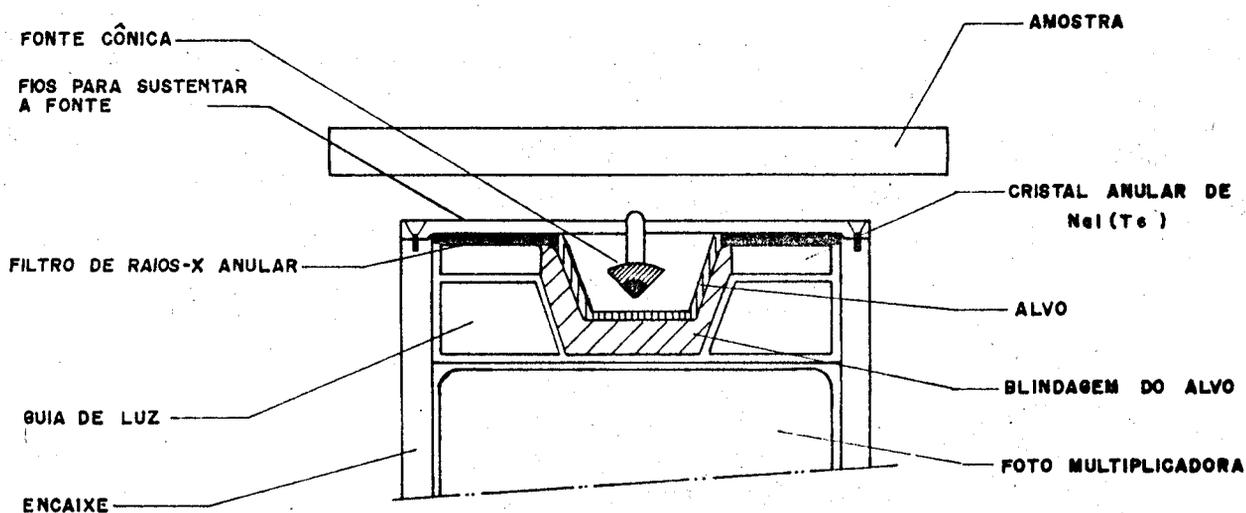


FIG. 1 - CONJUNTO FONTE-ALVO-DETECTOR PARA UM CINTILADOR

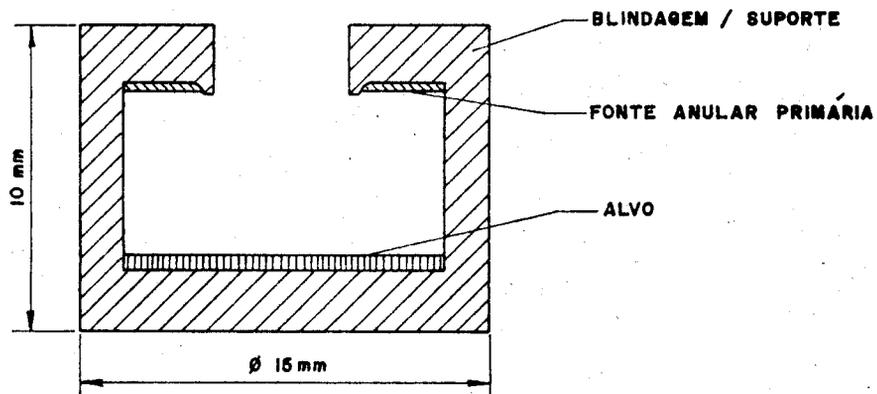


FIG. 2- OUTRO TIPO DE CONJUNTO FONTE - ALVO

blindagem são excitados pela fonte, podendo aparecer nos resultados das análises.

#### 2.1.4 - Encapsulamento de fontes

O material radioativo é incorporado a cápsula primária da fonte, geralmente, de três maneiras:

- Eletrodeposição;
- Como pó, compactado com alumínio;
- Como verniz cerâmico.

Formas de encapsulamentos de fontes

As cápsulas apresentam-se, em geral, nas geometrias:

- Em forma de disco;
- Cônica;

embora, às vezes, sejam utilizadas fontes puntiformes e cilíndricas.

A geometria mais comum é a discoide, existindo dois tipos de encapsulamentos, um para energias entre 10 a 50 keV e o outro para energias superiores a 50 keV.

As figuras 3 e 4 mostram os dois tipos de encapsulamentos para fontes em forma de disco.

As fontes cônicas, geralmente, são de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{109}\text{Cd}$  ou  $^{60}\text{Co}$ . Essa forma é empregada para uso com cintiladores.

A figura 5 mostra um encapsulamento cônico em arranjo fonte-amostra-detector, para um cintilador típico.

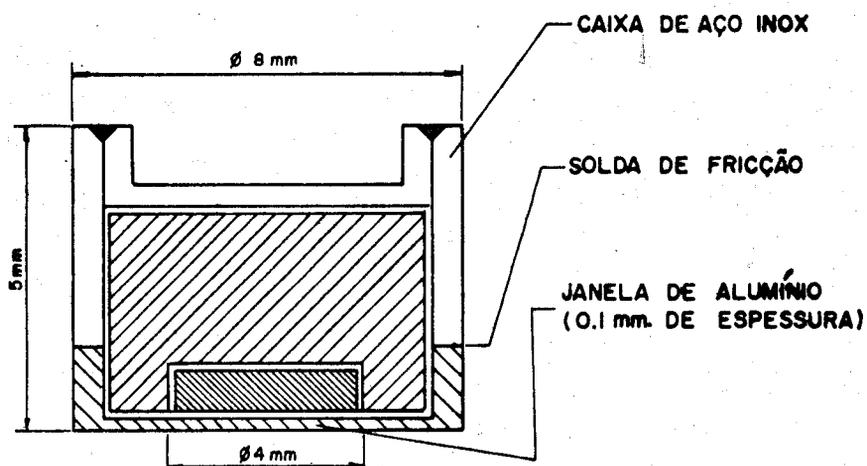


FIG.3: ENCAPSULAMENTO PARA FONTES COM EMISSÃO ABAIXO DE 50keV

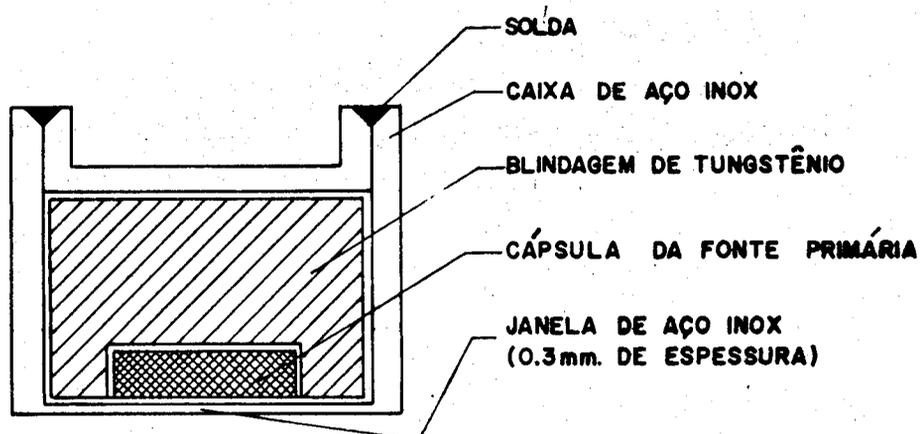


FIG. 4 : ENCAPSULAMENTO PARA FONTES COM EMISSÃO ACIMA DE 50keV

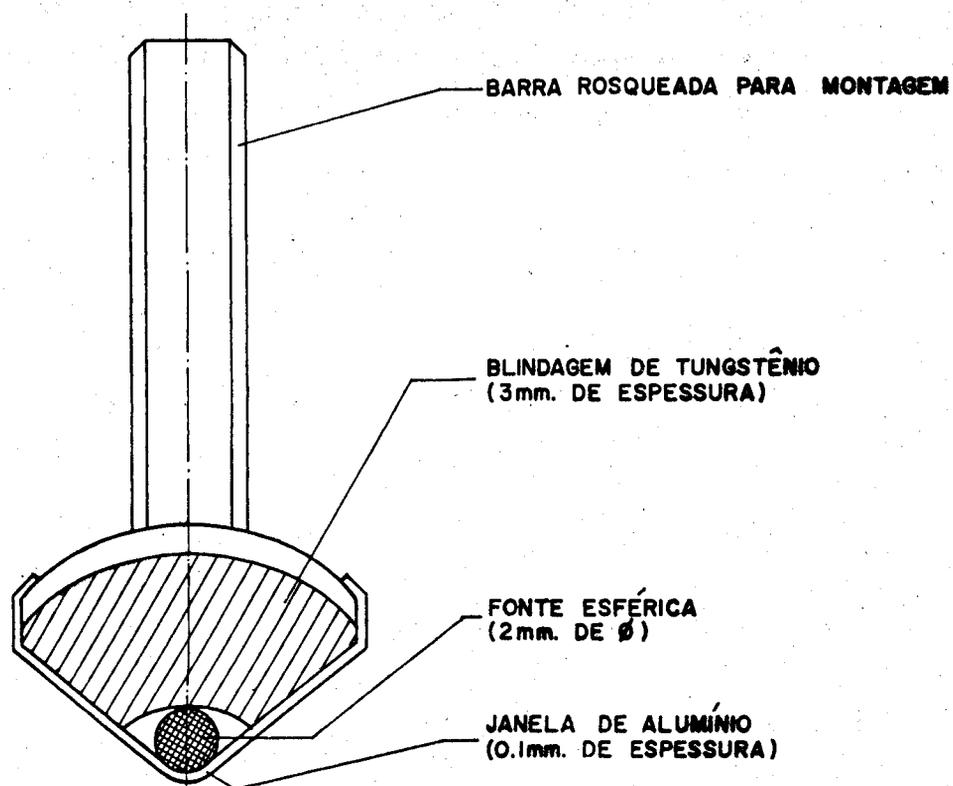


FIG.5: ENCAPSULAMENTO PARA FONTE CÔNICA

### 2.1.5 - Segurança radiológica

O material radioativo deve estar convenientemente blindado para evitar escapes.

Somente a amostra deve ficar sujeita a níveis altos de radiação. A radiação emitida em outras direções deve ser blindada, para proporcionar trabalho seguro ao operador com exposições da ordem de  $\mu\text{R/h}$ . A exposição para a distância de 30 cm aproximadamente da fonte, deve oscilar entre 1 a 10 mR/h. Para distâncias menores, as exposições são mais altas. Assim, fontes sem blindagem devem causar exposições de 100 mR para 40 horas semanais de trabalho. Com a finalidade de reduzir essa exposição coloca-se um obturador para blindar a radiação no momento em que a fonte não está sendo usada para a excitação do alvo. Todo analisador portátil possui um obturador automático.

### 2.1.6 - Escolha da fonte

Pode usar-se qualquer dos emissores já descritos. Para isso, deve-se escolher o método de excitação, e a partir daí a fonte apropriada tomando-se por base as características da fonte que são a meia vida, a energia e a atividade (<sup>4,13</sup>).

### 2.2.0 - Detectores e filtros balanceados

Os raios X característicos emitidos pela amostra excitada por fontes radioisotópicas são, geralmente, detectados por:

- Detectores de cintilação;
- Detectores proporcionais;
- Detectores de estado sólido.

Para um dado trabalho, escolhe-se o detector e a fonte de excitação mais apropriados, obedecendo a diversos fatores, por exemplo, a energia da fonte, as condições ambientais e o tipo de análise a ser efetuado.

### 2.2.1 - Detectores de cintilação

São empregados no intervalo de energias entre 4 a 100 keV, embora possam ser usados para medir os raios X-K do enxofre que possuem energia de 2,3 keV. Algumas das vantagens dos detectores de cintilação consistem em não exigir equipamento eletrônico de grande precisão e possuir vida útil muito longa. Além disso, apresentam alta eficiência geométrica e baixo poder de resolução.

### 2.2.2 - Detectores proporcionais

São empregados em medições com larga faixa de energia. Detectam os raios X-K de elementos de pesos atômicos baixo e médio e os raios X-L dos elementos pesados.

Apresentam poder de resolução muito bom, sendo capazes de discriminar o retroespalhamento primário. Para isso, torna-se necessário escolher o gás apropriado para encher a câmara do detector.

### 2.2.3 - Detectores de estado sólido

São detectores que apresentam excelente poder de resolução. São empregados na detecção dos raios X-K dos elementos de pesos atômicos médio e alto. Em vista de sua baixa eficiência, eles não são muito aconselháveis para medidas de raios X de baixa energia.

Esses detectores têm a capacidade de registrar um espectro completo de vários elementos, simultaneamente, com picos bem resolvidos.

Os detectores de estado sólido empre-

gados são: Ge(Li) e Si(Li). Eles exigem equipamento eletrônico de baixo ruído e exigem condições ambientais especiais, o que onera muito seu custo em relação aos outros tipos de detectores.

#### 2.2.4 - Resolução dos detectores

A resolução é definida como sendo a razão entre a largura à meia altura do pico, pela energia do pico como está esquematizado na figura 6.

$$R (\%) = \frac{E_2 - E_1}{E} \times 100 = \frac{\Delta E}{E} \times 100$$

Os detectores de estado sólido apresentam picos bem resolvidos numa larga faixa de energia, o que possibilita a discriminação de elementos com energias próximas, principalmente quando se analisa elementos de pesos atômicos médio e alto (20 a 100 keV).

Os espectrômetros de raios X convencionais apresentam excelente poder de resolução para baixas energias, fazendo que seu desempenho para os elementos de peso atômico baixo (elementos leves) seja superior ao dos detectores de estado sólido.

Os detectores proporcionais apresentam resolução razoável, embora inferior à dos detectores de estado sólido. Eles são usados com segurança para detecção dos raios X-K dos elementos de peso atômico médio.

O cristal de NaI(Tl) é o que apresenta resolução mais pobre. Ela é melhorada por meio de filtros balanceados que isolam os picos desejados.

A figura 7 ilustra a descrição feita anteriormente.

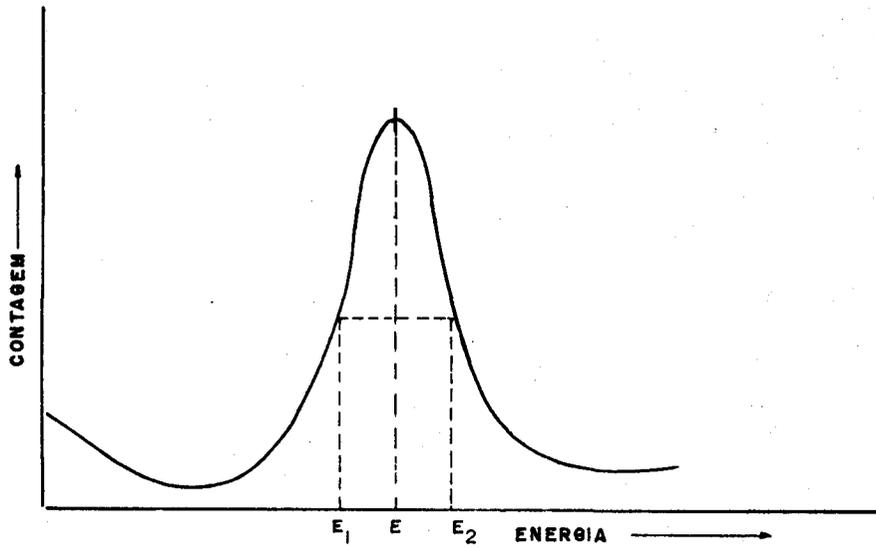


FIG.6- PICO PARA A DEFINIÇÃO DE RESOLUÇÃO

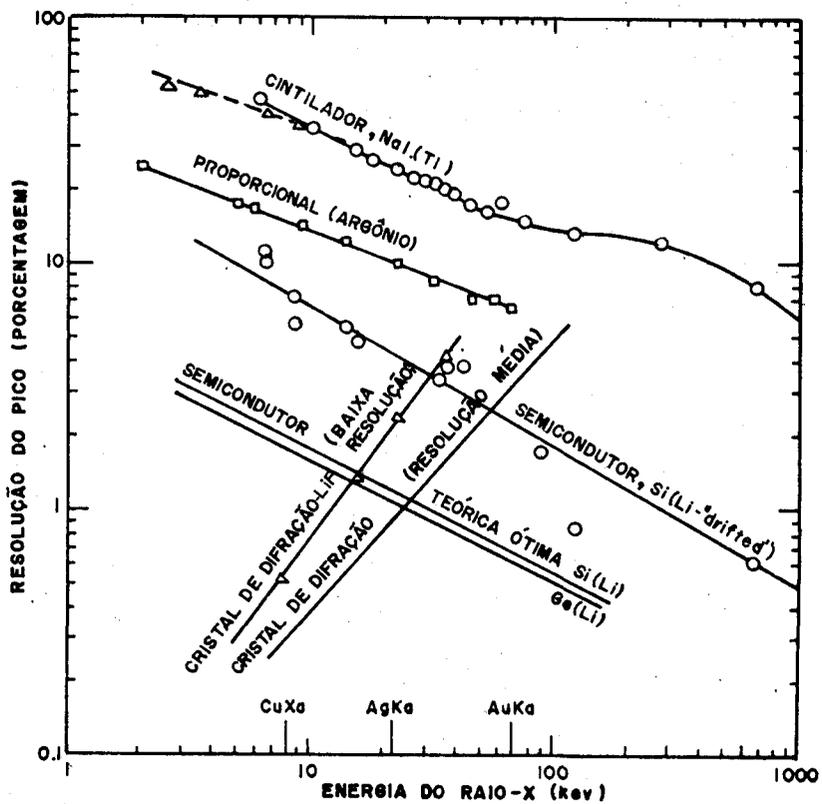


FIG.7 - COMPARAÇÃO DE RESOLUÇÕES DOS VÁRIOS DETECTORES DE RAIOS-X .

Pode verificar-se também que para os sistemas não dispersivos de seleção de energias, a resolução melhora com o aumento de energia, e que nos sistemas dispersivos ocorre exatamente o contrário. Para baixas energias, o cristal de difração oferece excelente resolução; a partir de 20 keV sua resolução cai sensivelmente.

#### 2.2.5 - Filtros balanceados

Quando o sistema de detecção possui um poder de resolução muito pobre, utilizam-se os filtros balanceados (<sup>2,5,18,20</sup>). São construídos com folhas de material determinado e com espessura bem definida, colocadas sobre a janela do detector. Quando o elemento que compõe o filtro for metal, é necessário apenas laminá-lo, até a espessura desejada. Quando o elemento não é metal, usa-se uma mistura homogênea com polietileno fundido ou com uma resina. A composição da mistura é: uma parte do elemento para três partes de polietileno ou cinco partes do elemento para duas partes da resina.

Escolhem-se os filtros de tal maneira que a energia de emissão do elemento analisado esteja entre as bordas de absorção dos dois filtros, isto é, um dos filtros com absorção menor do que a energia de emissão do elemento por analisar, e o outro com absorção superior à emissão do elemento sob estudo. Com o auxílio de uma tabela de energias pode escolher-se, facilmente, os elementos mais convenientes para os filtros de um elemento que se deseja analisar.

A figura 8 mostra como se obtém um pico isolado pelos filtros balanceados.

O cobre e o níquel têm  $K_{\alpha}$  imediatamente inferior e superior à energia de emissão  $K_{\alpha_1}$  do zinco e por isso servem para isolar o pico  $K_{\alpha_1}$  do zinco.

#### 2.3.0 - Geometria

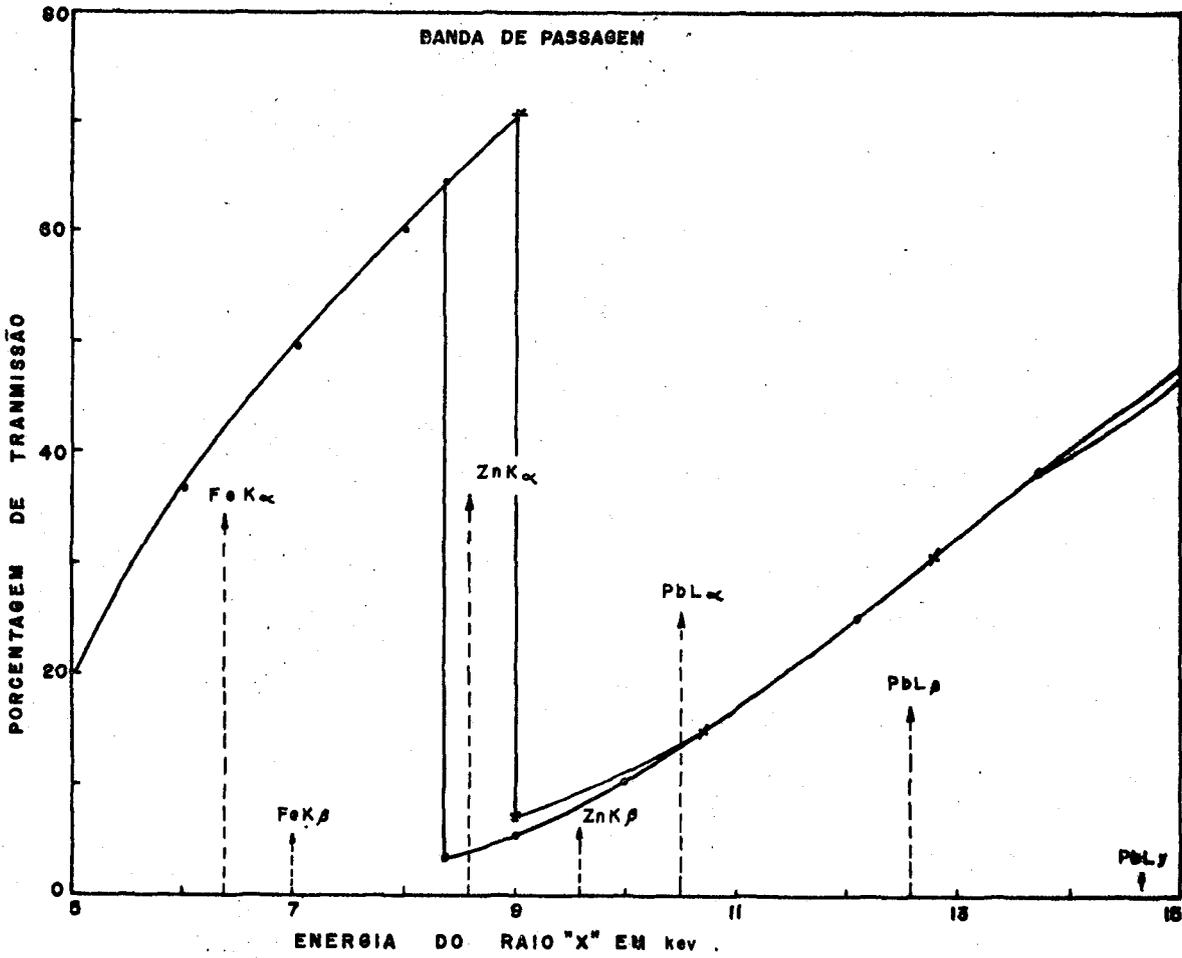


FIG.8 - CURVAS DE TRANSMISSÃO DOS FILTROS BALANCEADOS DE COBRE E NÍQUEL, ISOLANDO O PICO DO Zn DOS RAIOS-X K DO Fe E DOS RAIOS X L DO Pb .

O conjunto fonte-amostra-detector deve estar disposto adequadamente para oferecer boas condições de funcionamento (19,24).

São os seguintes os critérios para um bom arranjo fonte-amostra-detector:

- Máxima eficiência geométrica, definida como a razão entre a intensidade dos fótons que chegam ao detector e a intensidade emitida pela fonte, supondo que a amostra é um refletor perfeitamente difuso;
- Radiação de fundo entre a fonte e o detector deve ser a mínima possível;
- Mínima radiação de fundo provocada pelo espalhamento ou fluorescência da estrutura do aparelho, especialmente da abertura que define a medida da área da amostra;
- Rendimento de fluorescência máximo para a intensidade de radiação espalhada, relacionado com os tamanhos padrões das amostras (2,54 a 3,8 cm de diâmetro);
- Máxima sensibilidade para o movimento da amostra com relação ao detector (aproximação ou afastamento);
- Blindagem suficiente para reduzir a taxa de dose, em partes fora da cabeça medidora, em níveis abaixo dos regulamentares.

### 2.3.1 - Diferentes arranjos fonte-amostra-detector

Existem quatro arranjos típicos para a geometria fonte-amostra-detector:

- Fonte central;
- Fonte lateral;
- Fonte anular;
- Feixe colimado.

As figuras 9(a), 9(b), 9(c) e 9(d) mostram os tipos de arranjo.

A otimização de qualquer uma das configurações mostradas é função do relacionamento dos vários fatores:

- Tipo de detector;
- Diâmetro da janela do detector;
- Diâmetro da fonte;
- Diâmetro do suporte da fonte;
- Distância amostra-detector;
- Posição da fonte com relação à amostra ou à janela do detector;
- Energia da fonte.

#### a) Fonte central

Neste arranjo, a fonte encontra-se entre a amostra e o detector, como pode ser visto na figura 9(a).

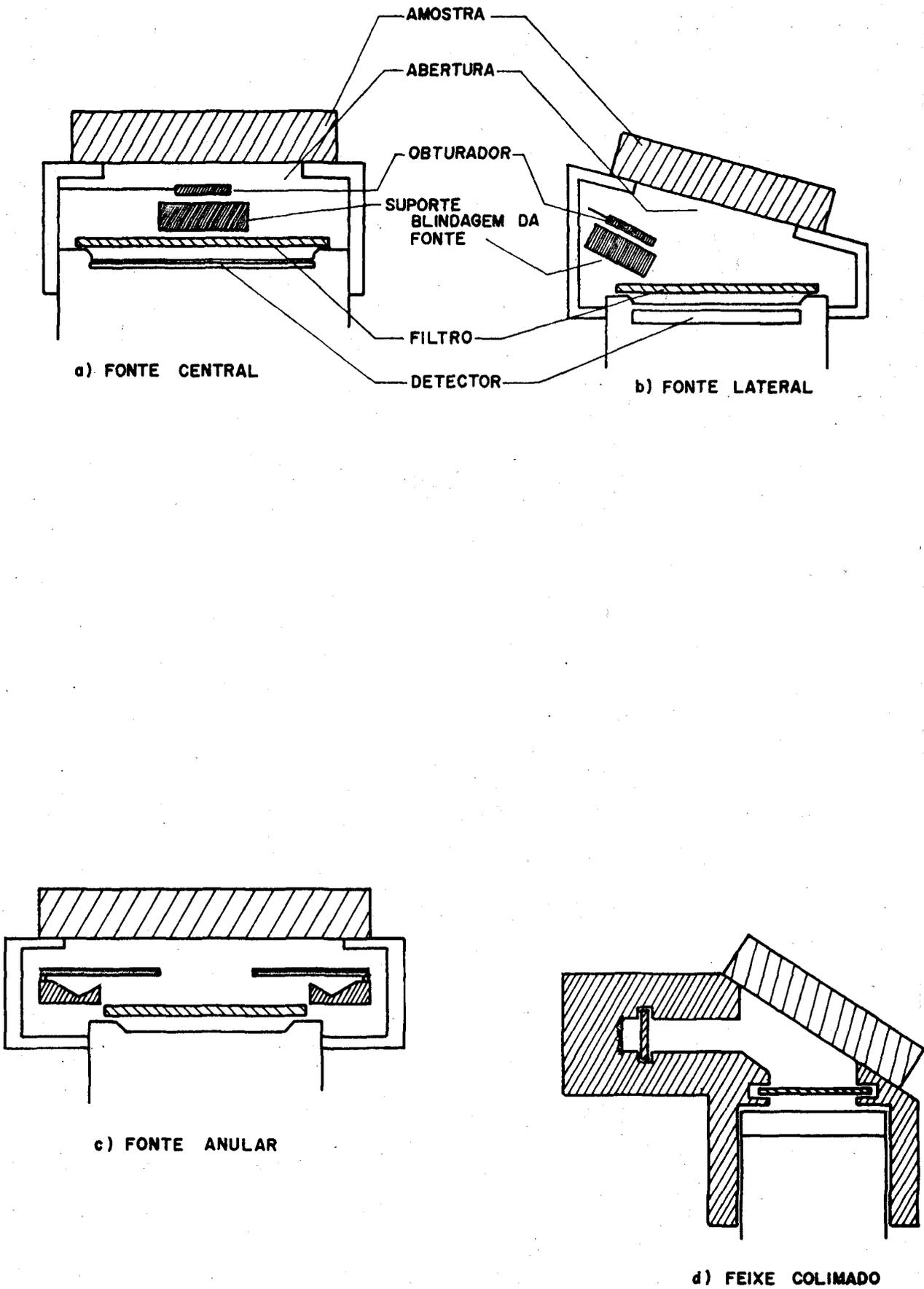


FIG. 9: ARRANJOS TÍPICOS  
FONTE - AMOSTRA - DETECTOR

O diâmetro da janela do detector deve ser aproximadamente igual ao da amostra, e bem maior do que o diâmetro da fonte, pois a fonte deve excitar a amostra e os raios X característicos emitidos devem penetrar na janela do detector. Por esse motivo, o arranjo é muito empregado com os detectores proporcionais e detectores de cintilação, porque eles possuem janelas suficientemente grandes.

Apresenta eficiência geométrica de cerca de 10%, com janelas de 5,08 cm de diâmetro, fonte de 1,27 cm de diâmetro e amostra com diâmetro comparável ao da janela do detector.

#### b) Fonte central

A fonte está inclinada em relação à janela do detector, quase paralela à amostra. Neste caso, a radiação primária incide na amostra e o feixe secundário (raios X característicos provenientes da amostra excitada) incide diretamente na janela do detector, como pode ser observado na figura 9(b). É usado quando o diâmetro da fonte é comparável com o da janela do detector.

Com amostras de tamanho padronizado, o sinal neste tipo de arranjo é melhor do que para geometria central, usando-se sondas pequenas (3,81 a 5,08 cm). É empregado nos analisadores portáteis.

#### c) Geometria anular

A fonte, em forma de anel, fica em volta do detector. Pode ser plana (paralela) ou inclinada em relação à amostra. A radiação primária incide na amostra que, por sua vez, emite os raios X característicos computados por meio do sistema de detecção, como mostra a figura 9(c).

É um arranjo próprio para detectores pequenos, como os de Si(Li) e os de Ge(Li), ou ainda detectores de cintilação, com fonte de baixa atividade específica, neces

sitando de maior área.

#### d) Feixe colimado

A fonte fica no interior de uma blindagem em forma de poço, perpendicular à janela do detector e inclinada em relação à amostra. O feixe é colimado através do poço da blindagem; atinge obliquamente a amostra que emite os raios X característicos e são detectados como mostra a figura 9(d).

É a geometria menos recomendada, exceto quando se usa uma fonte de radiação penetrante que exige blindagem pesada. Atualmente, já se dispõe de fontes com energias suficientemente baixas que excitam quase todos os elementos, dispensando assim o uso deste tipo de geometria. Este arranjo tem apenas valor histórico. Foi usado para excitar os raios X-K de elementos pesados, tendo por fonte de excitação o  $^{137}\text{Cs}$ .

#### 2.3.2 - Taxa de contagem máxima para uma dada distância amostra-detector

A amostra deve estar a uma distância tal que o feixe de raios X característicos atinge o detector, com máxima eficiência, isto é, máxima taxa de contagem.

Para cada arranjo, este máximo deve ser calculado experimentalmente, fazendo-se contagens para várias distâncias amostra-detector.

A distância (amostra-detector) onde ocorre a máxima taxa de contagem pode ser aumentada quando a razão entre o diâmetro da fonte é maior do que a unidade, mas esta razão não pode ultrapassar a 1,5, sob pena de haver diminuição do sinal e cair novamente a taxa de contagem.

A figura 10 mostra o aspecto da curva que representa a taxa de contagem em função da distância amos

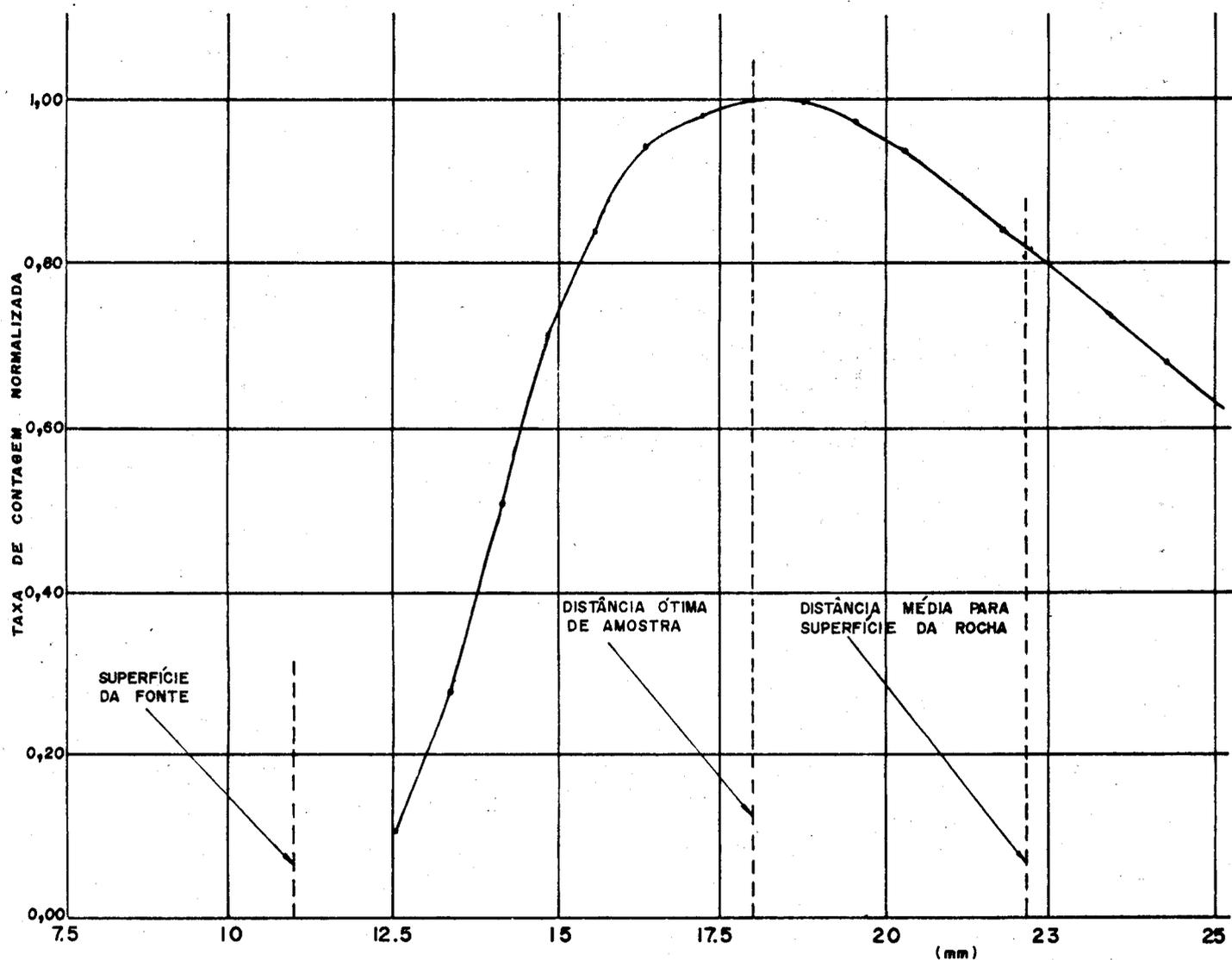


FIG. 10: RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE CONTAGEM E A DISTÂNCIA AMOSTRA-DETECTOR PARA GEOMETRIA FONTE CENTRAL .

tra-detector, para um arranjo central.

A taxa de contagem máxima não é apenas função das dimensões da fonte e do instrumento, variando também com a energia da fonte. Com energias superiores a 20 keV, a penetração da radiação é mais intensa, aumentando a excitação e em consequência a taxa de contagem, permitindo que o máximo se desloque na direção da fonte.

### 2.3.3 - Resposta do detector para cada tipo de arranjo

A figura 11 mostra o perfil de resposta do detector para cada tipo de arranjo. Pode observar-se por essa figura que a taxa de contagem é maior nos pontos onde o feixe de raios X característicos que atinge o detector é mais denso.

A curva (a) representa a resposta do detector em relação à distância radial da janela para a fonte central. No centro (raio=0) a curva passa por um mínimo, porque nesta região a densidade de raios X característicos que chegam ao detector é quase nula, pois a fonte e o seu suporte blindam os raios X provenientes da amostra que chegariam nesse ponto do detector. A curva é simétrica e apresenta dois pontos máximos onde é maior a densidade dos raios X.

A curva (b) representa a resposta do detector para um arranjo anular. A curva também é simétrica, apresenta dois máximos e um mínimo. Este mínimo não é tão acentuado como o do caso anterior, podendo ser quase extinto, modificando-se a posição da fonte com relação à janela do detector.

As curvas (c) e (d) são representativas do arranjo lateral. A densidade dos raios X depende da direção do feixe (raios X característicos da amostra) em relação ao eixo da fonte. A curva (c) representa o perfil de resposta do detector quando o feixe de raios X é paralelo ao eixo da fonte e a curva (d) o perfil de um feixe de raios X perpendi-

- FONTE CENTRAL
- △ FONTE ANULAR
- FONTE LATERAL (PARALELO AO EIXO DA FONTE)
- FONTE LATERAL (PERPENDICULAR AO EIXO DA FONTE)

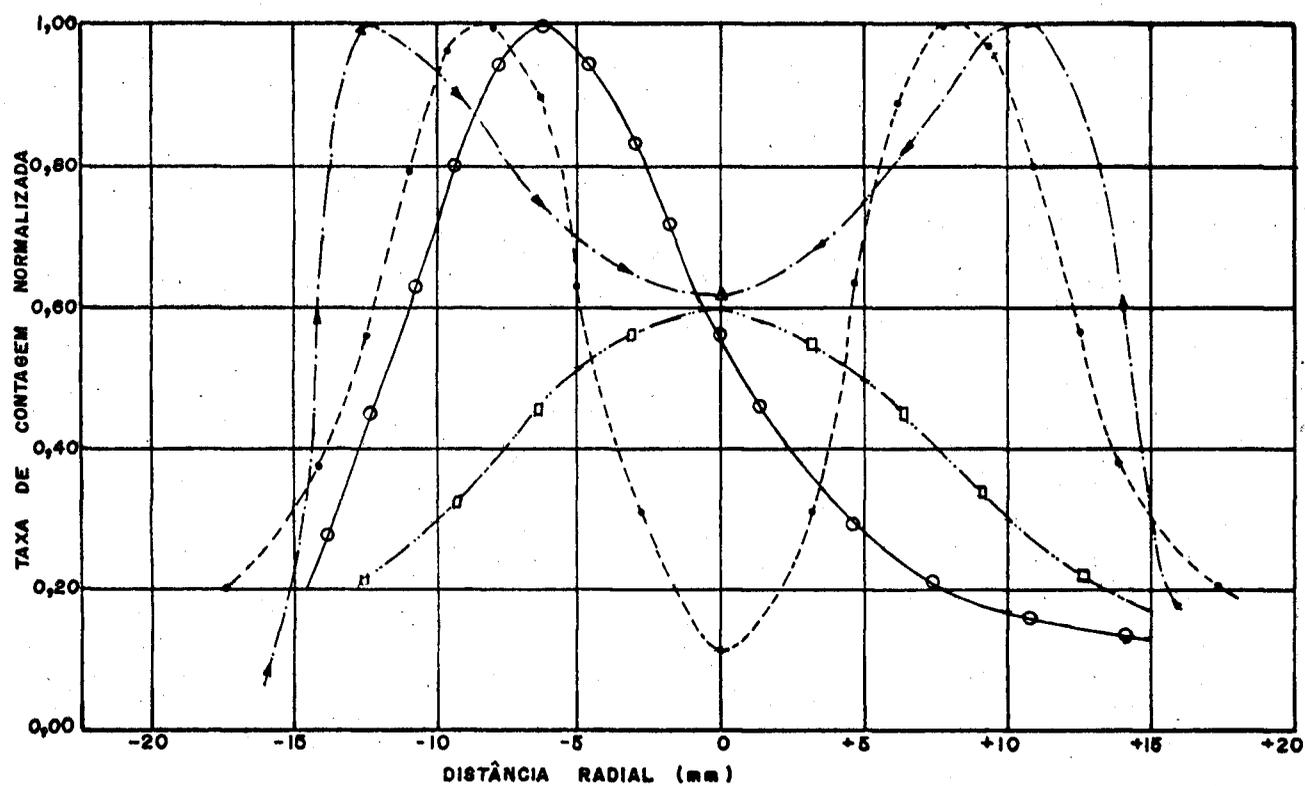


FIG. II - PERFIS DE RESPOSTA DO DETECTOR NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA

cular ao eixo da fonte. No primeiro caso, o máximo está mais à esquerda, porque a densidade dos raios X que atinge o detector é maior à esquerda em relação ao centro do detector. No segundo caso, o máximo está no centro porque a maior densidade de raios X atinge o centro do detector.

#### 2.4.0 - Sistema eletrônico associado

Os detectores de estado sólido necessitam de um equipamento eletrônico mais elaborado, com baixo ruído, requerendo assim condições ambientais bem estáveis.

Os detectores de cintilação (cristal de NaI(Tl) e fotomultiplicadora), utilizam um equipamento eletrônico mais simples, em vista da sua alta eficiência e do tamanho do cristal.

Os detectores proporcionais são bem mais resistentes às variações das condições ambientais e por isso são mais empregados nas indústrias, onde estão sujeitos a choques e variação de temperatura. O equipamento eletrônico empregado é também simples.

#### 2.5.0 - Tipos de analisadores radioisotópicos utilizados

##### 2.5.1 - Analisador monoelementar

A figura 12 mostra um diagrama de blocos do aparelho portátil de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica utilizado para fazer as medidas dos resultados experimentais apresentados neste trabalho.

Este aparelho utiliza o detector de cintilação de NaI(Tl) e geometria de fonte central. Analisa um elemento por vez, utilizando-se da técnica dos filtros balanceados para a seleção de energias. Com isso, obtém-se um melhor poder de resolução para o detector. Pode ser usado para medidas "in situ", porque a unidade analisadora digital pode ser operada por baterias recarregáveis, com carga para 50 ho-

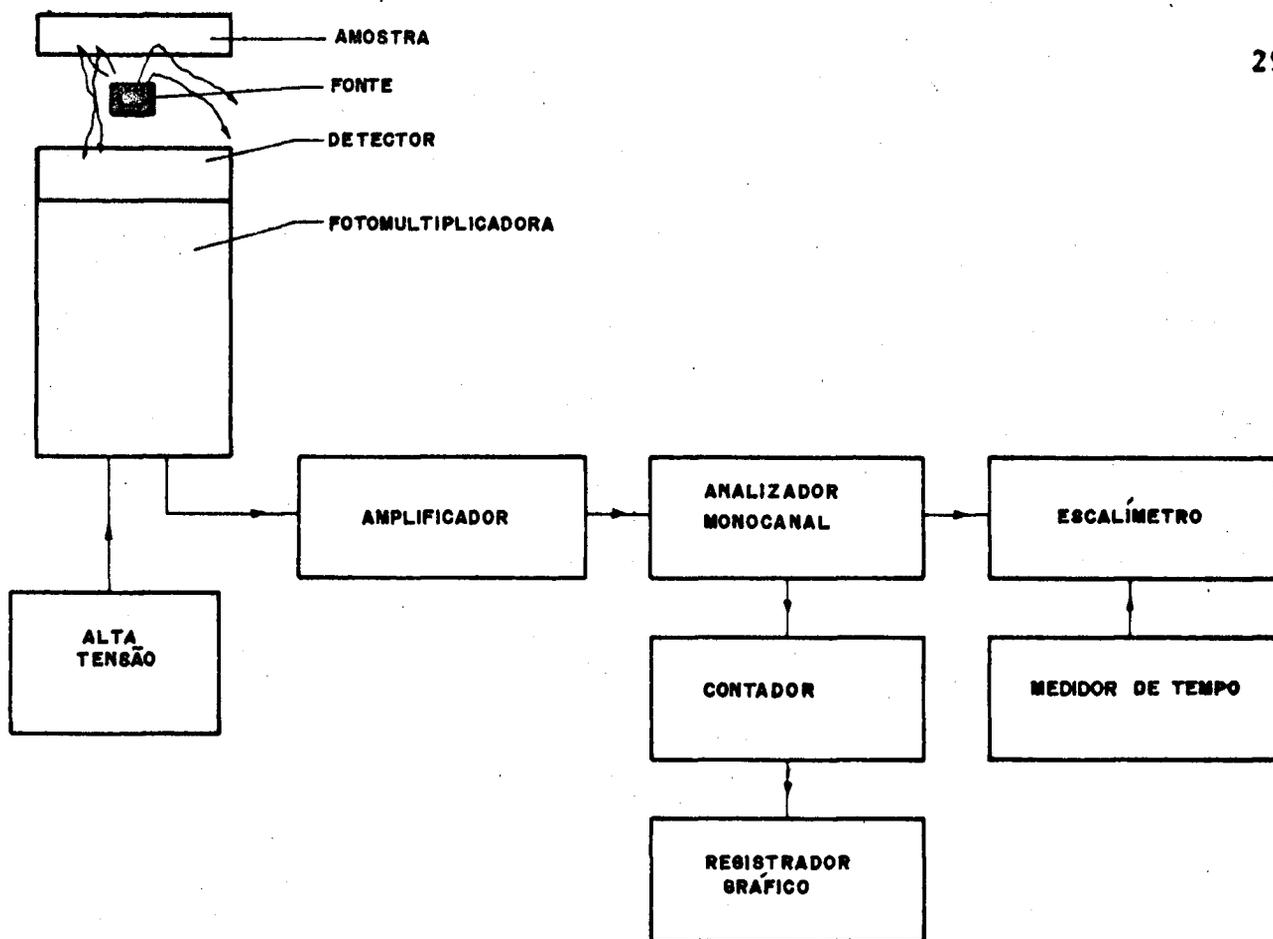


FIG.12 (A) - DIAGRAMA DE BLOCOS DO APARELHO PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .

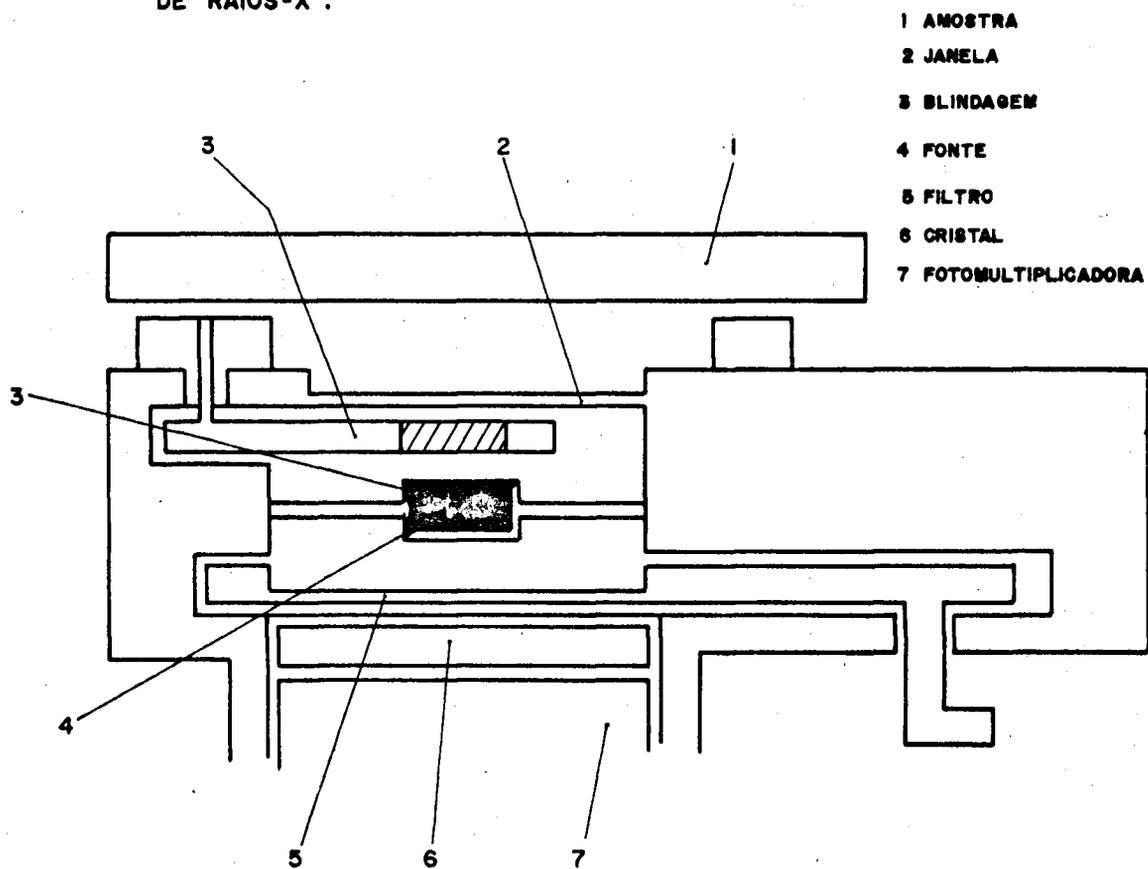


FIG.12 (B) - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA GEOMETRIA DE EXCITAÇÃO E MEDIÇÃO DE RAIOS-X .

ras contínuas.

O aparelho permite obter resultados semi quantitativos, colocando-se a cabeça medidora em contacto com as superfícies rugosas. Obtém-se resultados quantitativos, me dindo-se amostras moídas ou com superfícies planas, em apenas 20 segundos de medição.

#### 2.5.2 - Analisador multielementar

A figura 13 representa um diagrama de blocos do aparelho multielementar de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica.

Usa como detector o cristal de Si(Li), de excelente poder de resolução. Necessita ser operado à temperatura do nitrogênio líquido, não sendo possível sua utilização no campo. Analisa vários elementos por vez porque é um analisador multicanal. Permite também, separar picos de energias muito próximas (elementos vizinhos), graças ao alto poder de resolução do sistema detector.

Uma das vantagens deste aparelho sobre o que utiliza raios X convencional é que o primeiro pode ser usado para excitar os raios X-K dos elementos pesados enquanto que o segundo excita apenas os raios X-L. ©

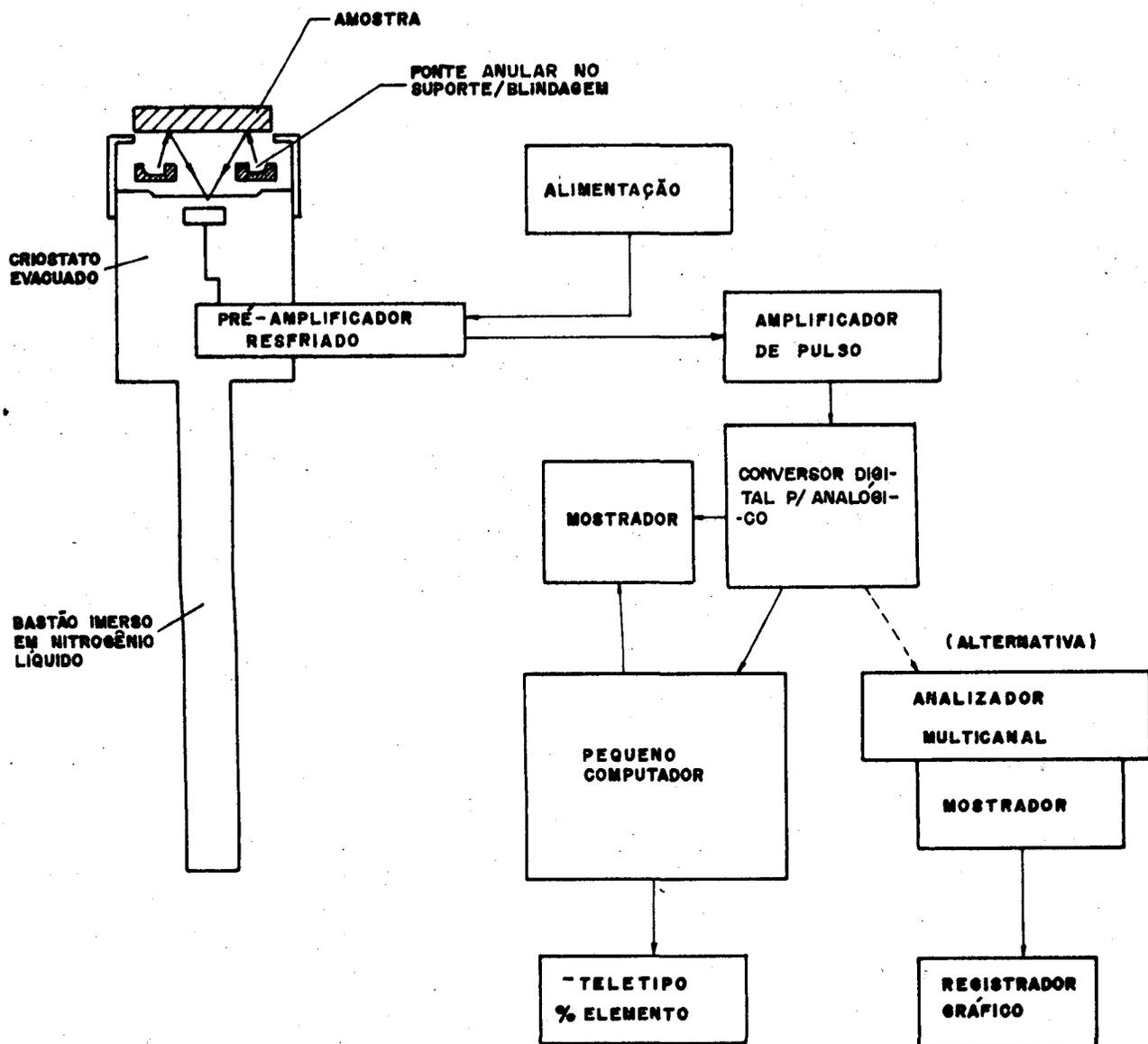


FIG.13: DIAGRAMA DE BLOCOS DO APARELHO MULTIELEMENTAR DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .

## C A P Í T U L O 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.0 - Objetivo

Deseja-se determinar a precisão e a exatidão que podem ser obtidas, utilizando-se um aparelho portátil de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica para análise de manganês e ferro, em concentrações compreendidas entre 30 e 60% para o manganês e entre 2 e 20% para o ferro.

#### 3.2.0 - O método empregado

##### 3.2.1 - Equipamento

Utilizou-se um aparelho portátil de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica, marca Nuclear Chicago, modelo 9200, com fonte de excitação de  $^{109}\text{Cd}$ , com 3 mCi de atividade (<sup>17</sup>).

O aparelho consiste em uma cabeça medidora, onde se encontram a fonte radioisotópica, os filtros balanceados, o detector de NaI(Tl), a fotomultiplicadora e de uma unidade analisadora digital, operada por baterias recarregáveis com carga para 50 horas contínuas. O peso das duas unidades, incluindo as baterias, é de 5,5 kg. A unidade analisadora digital pode ser também operada em corrente alternada 110 V 50 a 60 cps.

Selecionaram-se as energias com filtros

de cromo e vanádio para os raios X do manganês e filtros de manganês e cromo para os raios X do ferro.

### 3.2.2 - Amostras e padrões

As amostras e os padrões foram fornecidos pela firma: Indústria e Comércio de Minérios S.A, ICOMI, já perfeitamente moídas, sendo homogeneizadas com um misturador "Mixer Mill" antes da análise.

A quantidade tomada foi sempre superior a 10 g, valor suficiente para obter-se uma espessura infinita. Com esse tipo de amostra evita-se a necessidade de pesagem antes da análise.

Utilizaram-se oito padrões com concentrações variando entre 32,56 e 53,53% em manganês e entre 3,8 e 8,6% em ferro, analisados quatro vezes pelo método químico convencional e outras duas séries de amostras, uma cobrindo o intervalo das concentrações encontradas normalmente nos minérios explorados pela ICOMI e a outra cobrindo amostras com alto teor de manganês, do processo de pelotização. Todas as amostras foram analisadas nos laboratórios da ICOMI.

### 3.2.3 - Medidas e efeitos de interferência

Mediram-se os padrões e as amostras em recipientes cilíndricos padronizados, com fundo de "Mylar" facilmente substituível, fornecidos com o aparelho de Fluorescência de Raios X por Excitação Radioisotópica.

O aparelho empregado permite selecionar tempos de contagem de 10, 20, 30 e 40 segundos. Escolheu-se, arbitrariamente, o tempo de 20 segundos para cada contagem.

Estudaram-se os diversos parâmetros que poderiam afetar a precisão dos resultados, a saber:

- A granulometria das amostras moídas;

- A reprodutibilidade da contagem de uma mesma amostra analisada em diferentes copos de medição;
- O uso repetido do mesmo "Mylar" para várias amostras.

Para o estudo da granulometria (1.19), escolheu-se uma amostra da série de pelotização, por ser a que apresentava maior tamanho de partícula. A amostra foi dividida em duas frações idênticas; uma delas foi medida com granulometria original e a outra, após moagem durante 20 minutos no "Mixer Mill", em cadinho de aço endurecido. Os resultados não mostraram diferenças significativas entre si.

A reprodutibilidade das medidas em diferentes copos de medição também foi mantida.

O uso repetido do mesmo "Mylar" e a existência de rugas decorrentes da falta de cuidado na sua colocação afetaram sensivelmente os resultados das medidas. No primeiro caso ocorreram erros sistemáticos de até 10% nos resultados. Essas fontes de erros podem ser facilmente eliminadas.

### 3.3.0 - Resultados

Usando o método descrito anteriormente, fizeram-se as medidas das amostras e dos padrões, cinco vezes cada uma e estudaram-se a precisão e a exatidão dos resultados.

#### 3.3.1 - Análise de manganês

As contagens obtidas para os padrões e as concentrações fornecidas pela ICOMI, encontram-se na tabela III.

Com os dados obtidos, construiu-se a cur

TABELA III

Análise de manganês nos padrões da ICOMI. Contagem líquida acumulada em 20 segundos, no aparelho portátil de Fluorescência de Raios X com filtros de Cr e V.

Padrões nº	Contagem líquida em 20 segundos						S	%Fe ICOMI
	1	2	3	4	5	Média		
4059	882	887	879	876	888	882	5,3	35,56
4471	986	990	983	983	979	984	4,1	35,60
4377	1047	1066	1054	1045	1047	1052	8,6	37,80
4229	1220	1218	1222	1222	1234	1223	6,3	43,93
4473	1308	1318	1326	1324	1308	1317	8,6	45,80
4061	1376	1384	1380	1379	1367	1377	6,4	47,89
4063	1511	1521	1506	1505	1509	1510	6,4	52,18
4362	1526	1523	1516	1519	1520	1521	3,8	53,53

va de calibração e determinou-se a equação da reta pelo método dos mínimos quadrados\*. A equação resultante foi:

$$[\text{Mn}] = 0,320 + 4,280 \quad (1)$$

Onde:

$[\text{Mn}]$  é a concentração de manganês na amostra;

C é a contagem acumulada em 20 segundos com filtros de cromo e vanádio.

Uma vez construída a curva de calibração, figura 14, fizeram-se as medidas das amostras 01 a 17, com as concentrações usualmente encontradas nos minérios.

Utilizando-se a equação (1), calculou-se as concentrações de manganês.

Na tabela IV encontram-se as cinco concentrações obtidas para cada amostra, colunas 1 a 5, a concentração média, a raiz quadrada da variância  $S^2$  (estimativa do desvio padrão  $\sigma^2$ )\*\*, o coeficiente de variação, a concentração de cada amostra fornecida pela ICOMI e a diferença entre este valor e o que foi obtido por Fluorescência de Raios X,  $d_i$ .

Pode observar-se pelo exame do coeficiente de variação, coluna 9 da tabela IV que a precisão das medidas é muito boa.

Com relação à exatidão, pode fazer-se uma análise, utilizando a diferença entre as concentrações,  $d_i$ , última coluna da tabela IV.

O método estatístico mais usado para este tipo de comparação é o teste "t" de Student-S\*\*\* (3,15).

---

\* Ver apêndice A

\*\* Ver apêndice B

\*\*\* Ver apêndice C

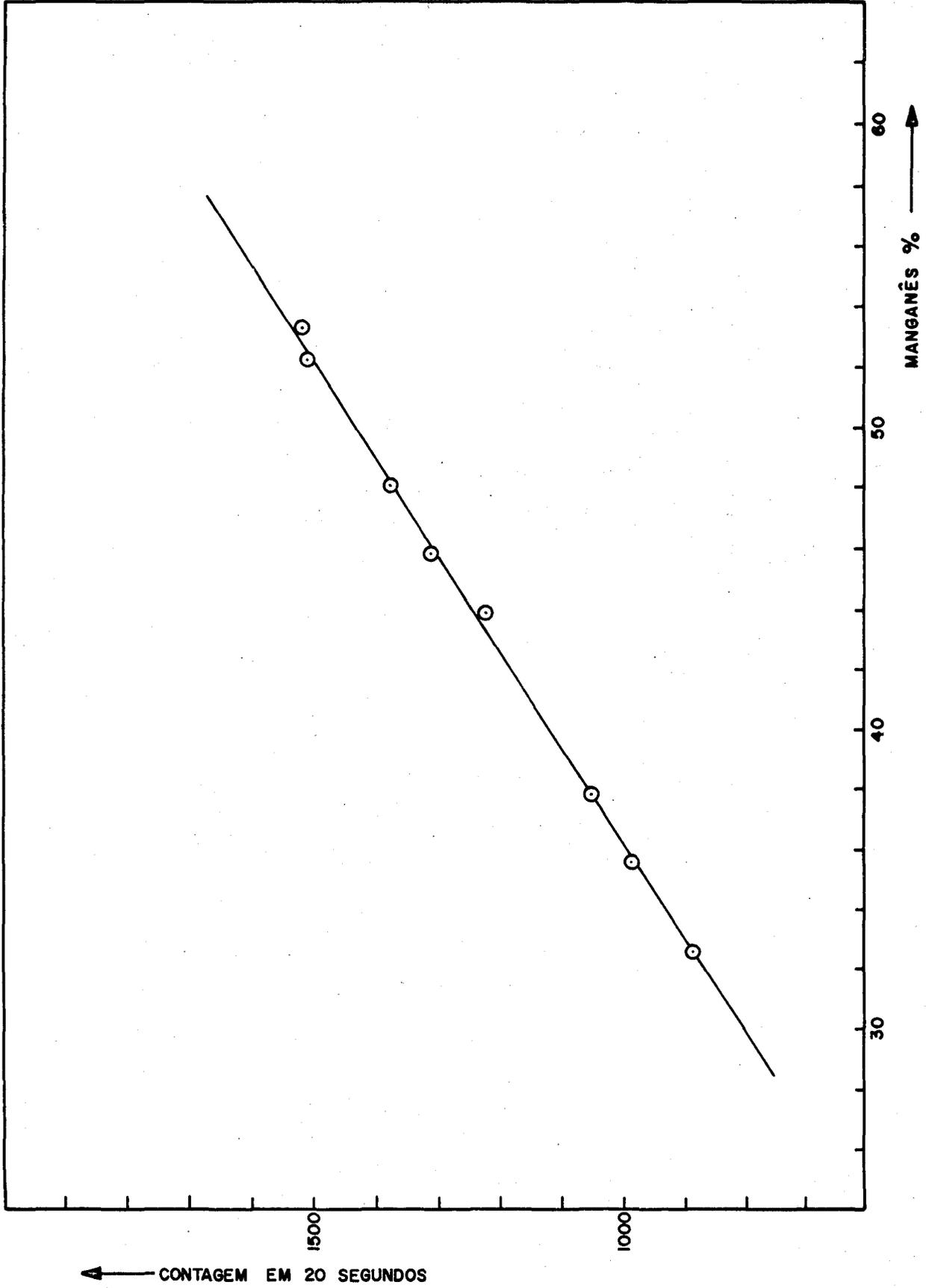


FIG14: RETA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE MANGANÊS

TABELA IV

Análise de manganês nas amostras 01 a 17

Amostra nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						S	S%	%Mn ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01	31,34	30,36	30,89	31,11	30,99	30,98	0,26	0,82	29,97	-1,01
02	35,79	35,43	35,47	35,66	35,47	35,58	0,17	0,49	35,60	+0,02
03	32,27	31,92	32,34	32,18	32,47	32,23	0,21	0,64	32,56	+0,33
04	33,79	33,47	33,76	33,82	33,40	33,65	0,20	0,59	33,81	+0,16
05	38,08	37,63	37,50	37,92	37,63	37,75	0,24	0,63	37,80	+0,05
06	38,01	37,85	38,14	37,82	37,85	37,94	0,14	0,36	40,25	+2,31
07	40,89	40,95	40,72	40,95	41,08	40,92	0,13	0,31	42,00	+1,08
08	43,31	43,72	43,47	43,50	43,27	43,45	0,18	0,42	43,93	+0,48
09	45,92	46,24	46,37	46,05	46,11	46,14	0,17	0,38	45,80	-0,34
10	48,82	48,27	48,23	48,27	48,50	48,46	0,23	0,46	47,89	-0,57
11	50,37	51,05	50,44	50,73	50,47	50,61	0,28	0,55	50,40	-0,21
12	52,63	52,76	52,44	52,44	52,73	50,60	0,15	0,29	53,53	+0,93
13	52,56	52,79	52,56	52,92	52,66	52,70	0,15	0,29	55,53	+2,83
14	54,50	54,31	54,63	54,44	54,56	54,49	0,12	0,23	57,34	+2,85
15	56,63	56,76	57,24	56,31	56,85	56,76	0,34	0,60	59,75	+2,29
16	53,18	53,08	53,14	53,50	52,95	53,17	0,20	0,38	56,06	+2,89
17	50,60	50,85	50,66	50,82	50,66	50,72	0,11	0,22	51,10	+0,38

Inicialmente, consideraram-se todas as amostras; depois disso aplicou-se o teste "t". Verificou-se que a exatidão não estava boa, ao nível de significância permitido que é 5%. Observando-se a tabela, pôde verificar-se que para concentrações inferiores a 53% as diferenças  $d_i$  são bem menores. Aplicando-se novamente o teste "t", para as amostras 01 a 12 e a amostra 17, verificou-se que a exatidão era excelente para as amostras com concentrações inferiores a 53%. Foi verificado, então que nos resultados das amostras 13 a 16, existia um erro sistemático por falta.

Na tabela V encontram-se os resultados das medidas para as amostras de pelotização; observa-se que a precisão das medidas continua sendo muito boa, mas a exatidão comprova a existência de um erro sistemático para menos, em alguns casos de até 10%.

Na figura 15 estão representadas as contagens obtidas no aparelho portátil de Fluorescência de Raios X, em função da concentração de manganês, para as duas séries de amostras. Encontra-se também, representada nesta figura, a curva de calibração da figura 14. Observa-se que a maioria dos pontos estão distribuídos nos dois lados da reta, porém com maior dispersão do que na figura 14. Isto pode ser explicado, considerando-se que os valores da concentração de manganês fornecidos pela ICOMI, para as duas séries de amostras, teriam precisão inferior à dos padrões.

Os pontos correspondentes às amostras com alta concentração de manganês (concentração superior a 53%), estão afastados da reta de calibração, sendo porém coerentes entre si.

A representação pormenorizada destes pontos, na figura 16, mostra que os espécimes de número 13 a 16 configuravam uma reta de calibração, válida para as amostras de pelotização. Isso parece indicar que este grupo de amostras, não pode ser analisado por meio da reta de calibração da figura 14. Em outras palavras, comprovou-se a necessidade

TABELA V

Análise de manganês nas amostras de pelotização, usando os padrões da ICOMI como referência.

Amostra nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						S	S%	%Mn ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01-JPA	57,59	57,88	57,40	57,56	57,40	57,57	0,20	0,35	59,63	+2,06
02-JPA	54,81	54,49	54,78	54,71	54,90	54,74	0,16	0,29	58,63	+3,89
03-JPA	54,74	55,22	55,16	54,97	54,74	54,97	0,23	0,42	56,65	+1,68
04-JPA	54,90	55,00	54,87	55,32	54,84	54,99	0,20	0,36	58,76	+3,77
07-JPA	55,23	55,19	55,32	55,29	55,13	55,23	0,08	0,15	58,92	+3,69
08-JPA	57,05	56,89	57,72	56,50	56,28	56,89	0,56	0,98	56,79	-0,10
09-JPA	54,97	55,00	55,29	54,97	55,00	55,04	0,14	0,25	58,76	+3,72
10-JPA	53,98	54,52	54,10	54,33	54,07	54,20	0,22	0,41	58,12	+3,92
12-JPA	54,04	53,88	54,20	53,98	53,78	53,98	0,16	0,30	58,20	+4,22
13-JPA	54,23	54,62	53,91	54,33	54,23	54,26	0,25	0,46	58,28	+4,02
14-JPA	54,94	55,22	54,90	55,00	55,97	55,01	0,13	0,24	58,60	+3,59
17-JPA	47,10	47,67	48,15	48,06	48,31	47,98	0,28	0,58	48,91	+0,93
18-JPA	47,32	46,90	47,61	47,38	47,10	47,27	0,27	0,57	48,99	+1,73

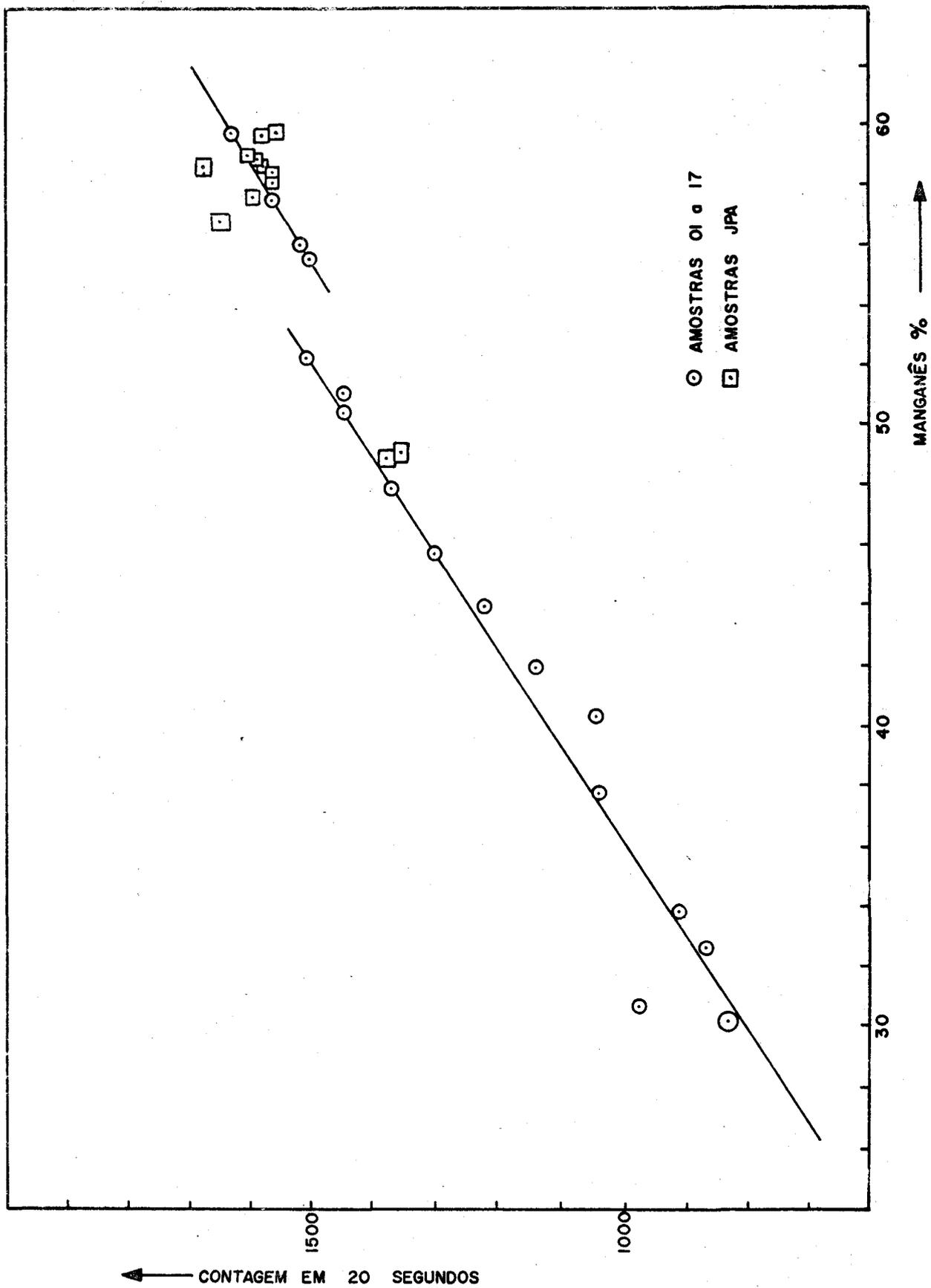


FIG. 15: CORRELAÇÃO ENTRE A CONTAGEM OBTIDA PARA O MANGANÊS NO APARELHO DE FRX E A CONCENTRAÇÃO FORNECIDA PELA ICOMI.

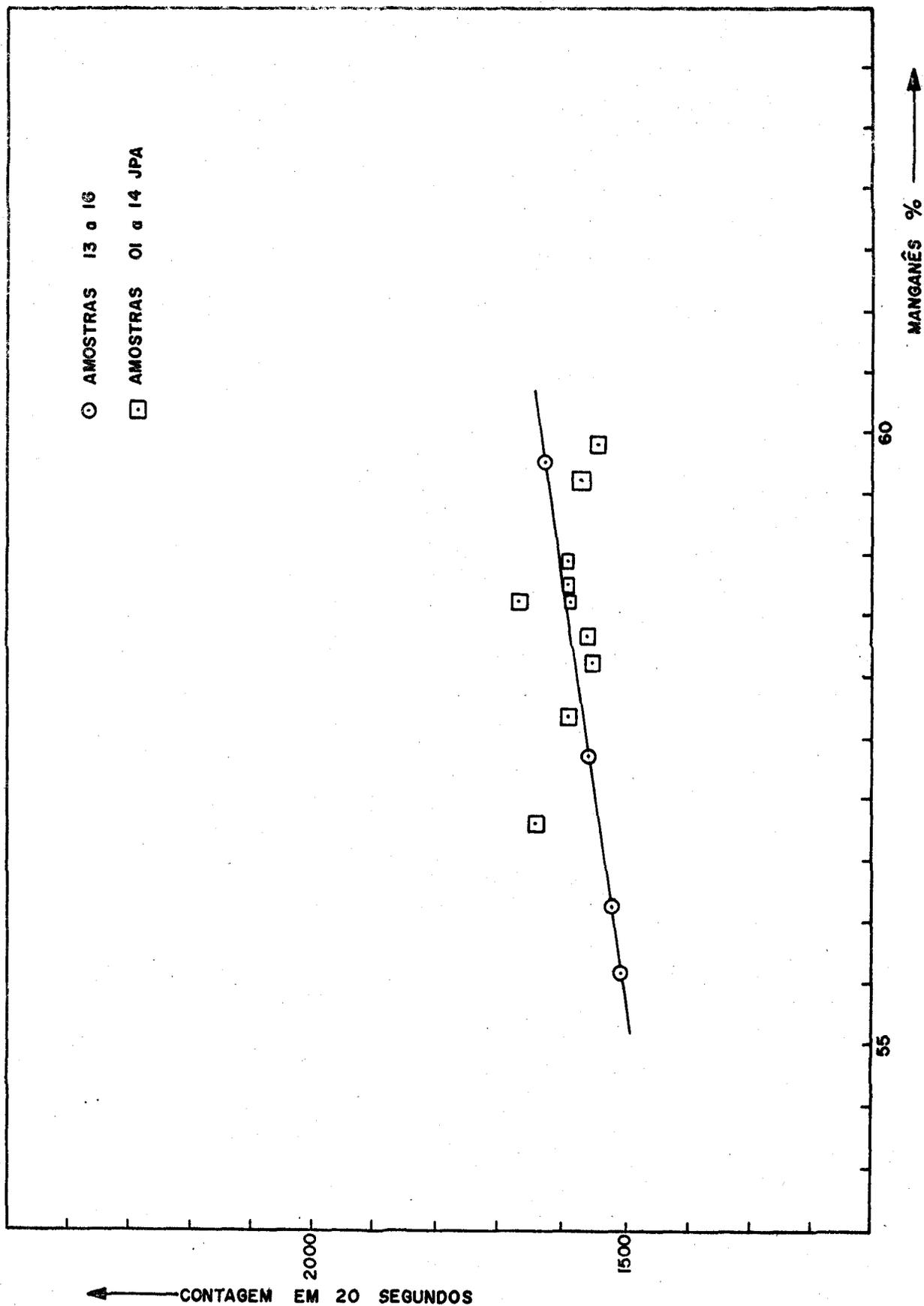


FIG. 16: CORRELAÇÃO ENTRE A CONTAGEM OBTIDA PARA O MANGANÊS NO APARELHO DE FRX E A CONCENTRAÇÃO FORNECIDA PELA ICOMI, NAS AMOSTRAS COM ALTO TEOR DE MANGANÊS.

de outra curva de calibração para as amostras com altos teores de manganês. Utilizando-se como padrões as amostras 13 a 16, obteve-se como equação da reta de calibração:

$$[\text{Mn}] = 0,0345 C + 3,7800 \quad (2)$$

Onde:

$[\text{Mn}]$  e  $C$  têm o mesmo significado que na equação (1).

Por meio dessa equação, calculou-se novamente a concentração de manganês nas amostras de pelotização. Os resultados estão na tabela VI.

Pode observar-se que a exatidão dos novos valores melhoraram em relação aos apresentados na tabela V.

O coeficiente de variação médio para a análise de manganês, nas amostras de pelotização, foi de 0,38%. Para as outras amostras foi de 0,45%.

### 3.3.2 - Análise de ferro

O método empregado para a análise das amostras de ferro foi o mesmo utilizado na análise de manganês. Substituíram-se apenas os filtros de cromo e vanádio por filtros de manganês e cromo.

As contagens obtidas encontram-se na tabela VII. A reta de calibração está representada na figura 17 e sua equação, encontrada pelo método dos mínimos quadrados é:

$$[\text{Fe}] = 0,0294 C - 4,1200 \quad (3)$$

Onde:

$[\text{Fe}]$  é a concentração de ferro na amostra;

$C$  é a contagem acumulada em 20 segundos, com filtros de manganês e cromo.

TABELA VI

Análise de manganês nas amostras de pelotização, usando as amostras 13 a 16 como padrões.

Amostra nº	Concentração de Mn (%) (FRX)						S	S%	Mn% ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01-JPA	61,26	61,57	61,05	61,22	61,05	61,23	0,21	0,35	59,63	-1,60
02-JPA	58,26	57,91	58,22	58,15	58,36	58,18	0,17	0,29	58,63	+0,45
03-JPA	58,19	58,70	58,64	58,43	58,19	58,43	0,24	0,42	57,65	-0,78
04-JPA	58,36	58,46	58,32	58,81	58,29	58,45	0,21	0,36	58,76	+0,31
07-JPA	58,70	58,67	58,81	58,77	58,60	58,71	0,08	0,14	58,92	+0,21
08-JPA	60,67	60,50	60,36	60,08	59,84	60,29	0,33	0,55	56,79	-3,50
09-JPA	58,43	58,46	58,77	58,43	58,46	58,51	0,15	0,25	58,76	+0,25
10-JPA	57,36	57,95	57,50	57,74	57,46	57,60	0,24	0,41	58,12	+0,52
12-JPA	57,43	57,26	57,60	57,36	57,15	57,36	0,17	0,30	59,80	+2,44
13-JPA	57,63	58,05	57,29	57,63	57,74	57,67	0,27	0,47	58,28	+0,61
14-JPA	58,39	58,70	58,36	58,43	58,46	58,47	0,14	0,23	58,60	+0,13
17-JPA	50,60	50,56	51,08	50,98	51,25	50,89	0,30	0,60	48,91	-1,18
18-JPA	50,18	49,73	50,49	50,25	49,94	50,12	0,29	0,60	48,99	-1,13

TABELA VII

Análise de ferro nos padrões da ICOMI. Contagem líquida acumulada em 20 segundos, no aparelho portátil de Fluorescência de Raios X, com filtros de Mn e Cr.

Padrões	Contagem líquida em 20 segundos						S	%Fe ICOMI
	1	2	3	4	5	Média		
4059	483	488	477	490	484	484	5,0	11,13
4471	433	439	446	442	439	440	4,8	9,58
4377	450	438	453	447	450	446	6,0	9,32
4229	441	421	440	441	427	434	9,4	8,09
4473	367	363	349	343	339	352	12,3	5,77
4061	355	360	348	365	363	358	6,8	5,70
4063	273	281	283	277	283	279	4,3	4,13
4362	234	220	239	231	232	231	7,0	5,59

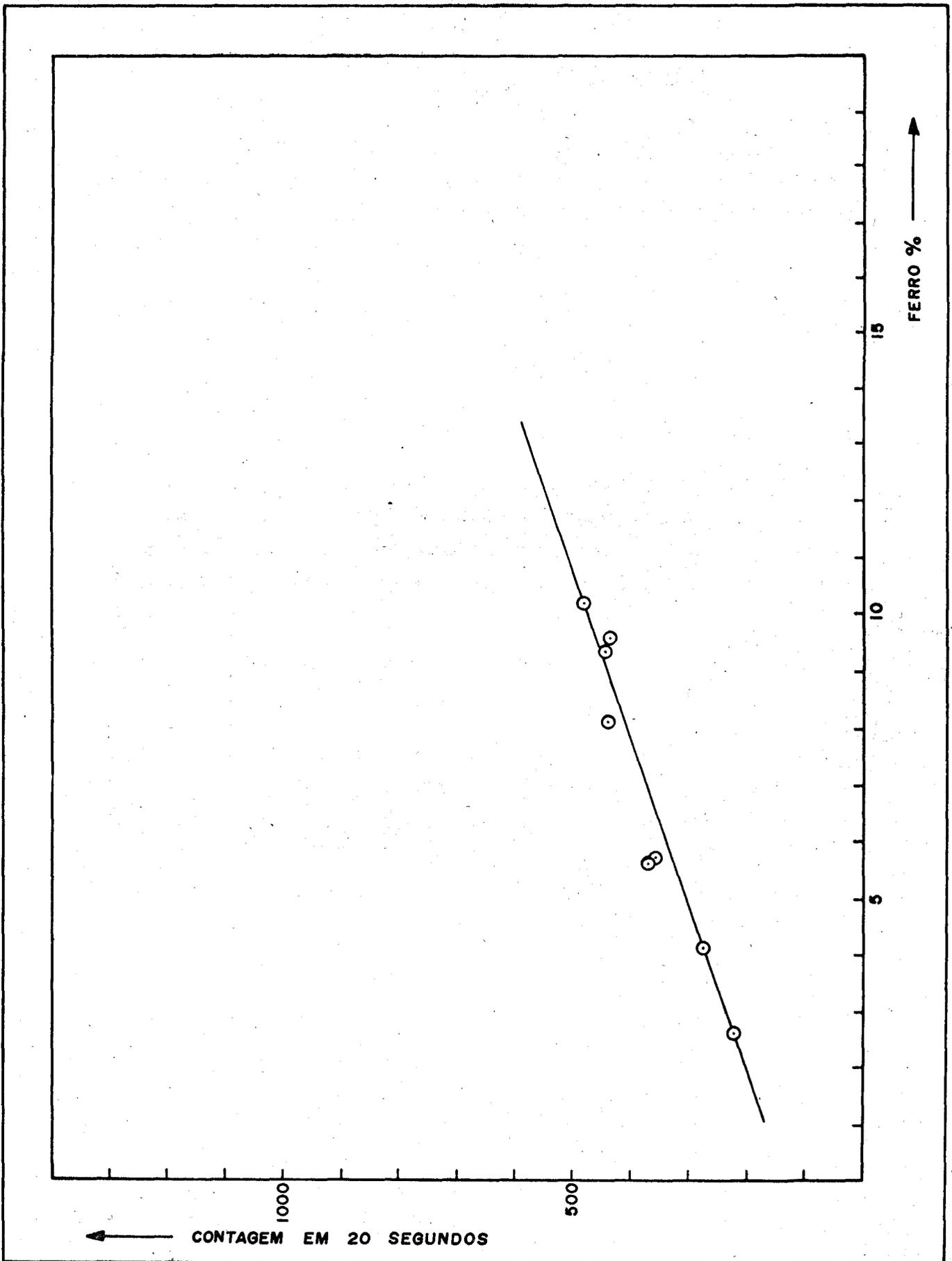


FIG.17: RETA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE FERRO

Os resultados das medidas para as amostras 01 a 17 e as amostras de pelotização encontram-se nas tabelas VIII e IX, respectivamente. Neste caso a precisão não é tão boa quanto a do manganês. O coeficiente de variação médio para o ferro é de 3,36% e 4,03% para as séries de amostras 01 a 17 e de pelotização, respectivamente.

O outro fato importante é que desta vez as amostras que apresentam menor teor em ferro mostram uma diferença de concentração maior quando comparada com as concentrações fornecidas pela ICOMI.

A figura 18 mostra a correlação entre a contagem obtida no aparelho de Fluorescência de Raios X e a concentração de ferro fornecida pela ICOMI, para todas as amostras, bem como a reta de calibração da figura 17. Observa-se que as amostras de pelotização (menor concentração de ferro) encontram-se, em geral, abaixo da reta de calibração. Os resultados para a análise de ferro tiveram o mesmo tratamento estatístico que os da análise de manganês. Foi também comprovada a necessidade de determinar-se uma reta de calibração para as amostras com baixas concentrações de ferro. Tomaram-se por padrões, as amostras 09 a 17 (concentração de ferro entre 2,59 e 6,58%).

A equação da reta de calibração, obtida pelo método dos mínimos quadrados, foi:

$$[\text{Fe}] = 0,029 C - 3,760 \quad (4)$$

Onde:

$[\text{Fe}]$  e  $C$  têm o mesmo significado que na equação (3).

Com a equação (4), calcularam-se as novas concentrações de ferro nas amostras de pelotização. Os resultados estão na tabela X e apresentam exatidão muito boa.

TABELA VIII

Análise de ferro nas amostras 01 a 17

Amostra nº	Concentração de Fe (%) (FRX)						S	S%	%Fe ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01	17,37	17,67	17,05	17,14	17,43	17,33	0,25	1,4	17,60	+0,27
02	8,52	8,67	8,46	8,55	8,73	8,59	0,11	1,3	9,58	+0,99
03	9,64	9,64	9,99	9,87	9,61	9,75	0,17	1,8	11,13	+1,62
04	9,05	9,46	9,29	9,14	9,26	9,24	0,16	1,7	10,27	+1,30
05	8,64	8,73	8,85	8,79	9,20	8,84	0,21	2,4	9,32	+0,48
06	9,93	10,32	10,52	10,20	10,23	10,24	0,21	2,1	10,60	+0,36
07	8,76	8,76	8,70	8,55	8,35	8,62	0,18	2,0	8,55	-0,07
08	8,20	7,76	8,02	8,11	7,73	7,96	0,22	2,7	8,09	+0,13
09	6,11	5,70	5,96	5,70	5,91	5,88	0,18	3,0	5,77	-0,11
10	5,88	5,88	5,58	5,76	5,67	5,75	0,13	2,2	5,70	-0,05
11	3,85	3,76	3,85	3,64	3,70	3,76	0,09	2,4	3,79	+0,03
12	3,99	3,79	3,35	3,58	3,73	3,69	0,24	6,5	4,13	+0,44
13	1,82	2,08	2,23	2,38	2,29	2,16	0,22	10,1	2,59	+0,43
14	5,32	5,08	5,23	5,23	5,29	5,23	0,09	1,7	6,35	+1,12
15	3,76	4,23	4,20	3,88	4,17	4,04	0,22	5,6	4,71	+0,67
16	5,85	6,05	5,96	5,79	5,76	5,88	0,12	2,1	6,58	+0,70
17	3,99	3,23	3,73	3,94	3,76	3,73	0,30	8,1	3,75	+0,02

TABELA IX

Análise de ferro nas amostras de pelotização usando os padrões da ICOMI como referência.

Amostra nº	Concentração de Fe (%) (FRX)						S	S%	%Fe ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01-JPA	4,46	3,97	4,23	4,52	4,11	4,26	0,24	5,5	4,58	+0,32
02-JPA	3,58	4,08	3,97	3,49	3,88	3,80	0,25	6,6	4,12	+0,32
03-JPA	6,43	5,61	5,67	5,82	5,70	5,71	0,11	1,9	5,89	+0,18
04-JPA	4,94	4,64	4,99	4,70	4,96	4,85	0,16	3,4	5,25	+0,40
07-JPA	4,82	4,94	4,96	5,11	4,85	4,94	0,12	2,4	5,48	+0,54
08-JPA	4,94	4,70	4,49	4,96	4,79	4,78	0,19	4,0	4,88	+0,10
09-JPA	4,67	4,76	4,70	4,55	4,64	4,66	0,08	1,6	5,02	+0,36
10-JPA	4,88	4,38	4,35	4,82	4,70	4,62	0,25	5,4	5,48	+0,86
12-JPA	4,49	4,44	4,44	4,44	5,26	4,61	0,37	8,0	5,45	+0,84
13-JPA	4,73	4,79	4,55	4,61	4,79	4,69	0,11	2,3	5,45	+0,76
14-JPA	4,85	4,46	4,26	4,79	4,61	4,59	0,24	5,2	5,28	+0,69
17-JPA	6,05	6,26	5,93	6,05	6,61	6,07	0,13	2,2	5,95	-0,12
18-JPA	5,85	5,52	5,35	5,52	5,29	5,51	0,22	3,9	5,88	+0,37

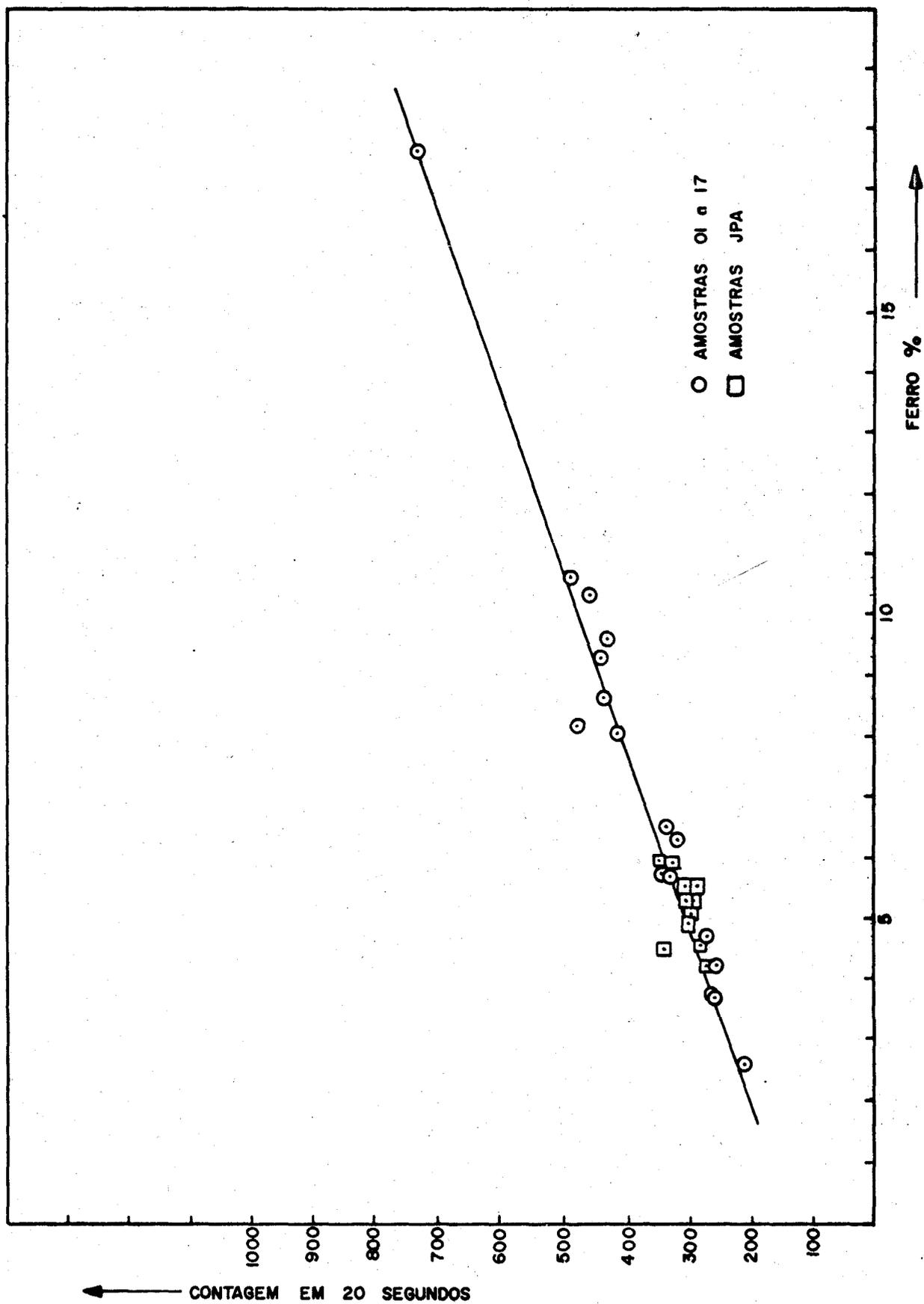


FIG. 18: CORRELAÇÃO ENTRE A CONTAGEM OBTIDA PARA O FERRO NO APARELHO DE FRX E A CONCENTRAÇÃO FORNECIDA PELA ICOMI.

TABELA X

Análise de ferro nas amostras de pelotização usando como padrões as amostras 09 a 17

Amostra nº	Concentração de Fe (%) (FRX)						S	S%	%Fe ICOMI	d <sub>i</sub>
	1	2	3	4	5	Média				
01-JPA	4,82	4,33	4,59	4,88	4,47	4,62	0,24	5,1	4,58	-0,04
02-JPA	3,94	4,44	4,33	3,85	4,24	4,16	0,25	6,1	4,12	-0,04
03-JPA	6,79	5,97	6,03	6,21	6,06	6,07	0,11	1,8	5,89	-0,18
04-JPA	5,30	5,00	5,35	5,06	5,32	5,21	1,16	3,1	5,25	+0,04
07-JPA	5,18	5,30	5,32	5,47	5,21	5,30	0,12	2,2	5,48	+0,18
08-JPA	5,30	5,06	4,85	5,32	5,15	5,14	0,19	3,7	4,88	-0,26
09-JPA	5,03	5,12	5,06	4,91	5,00	5,02	0,08	1,5	5,02	0,00
10-JPA	5,24	4,74	4,71	5,18	5,06	4,98	0,25	5,0	5,48	+0,50
12-JPA	4,85	4,80	4,77	4,80	5,62	4,80	0,04	0,8	5,45	+0,65
13-JPA	5,09	5,15	4,91	5,15	4,97	5,05	0,11	2,1	5,45	+0,40
14-JPA	5,21	4,82	4,62	4,97	5,15	4,95	0,24	4,9	5,28	+0,33
17-JPA	6,41	6,62	6,29	6,41	6,97	6,43	0,13	2,1	5,95	-0,48
18-JPA	6,21	5,88	5,71	5,88	5,65	5,87	0,22	3,7	5,88	+0,01

## C A P Í T U L O 4

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Feito o estudo estatístico dos resultados experimentais, obtidos nas análises de manganês e ferro, chegou-se às seguintes conclusões:

#### 4.1.0 - Quanto a precisão do método

A precisão obtida na análise de manganês foi melhor do que 0,5%, não ocorrendo o mesmo com os resultados da análise de ferro, cuja precisão foi da ordem de 4%.

Esta diferença pode ser explicada da seguinte maneira:

a) A concentração de ferro nas amostras é menor do que as concentrações de manganês, portanto, a contagem obtida para o ferro com o aparelho portátil de Fluorescência de Raios X é menor. Uma das maneiras de melhorar a precisão, neste caso, é aumentar o tempo de contagem líquida acumulada, obtendo-se uma contagem maior e diminuindo, conseqüentemente, o erro cometido. Embora o aparelho empregado apresente tempo máximo de contagem de 40 segundos, podem acumular-se períodos sucessivos de contagem, obtendo-se assim valores de contagem que apresentam menor desvio padrão.

b) A eficiência de excitação da fonte de  $^{109}\text{Cd}$  é menor para o ferro do que para o manganês, contribuindo também para a obtenção de contagens baixas para o ferro. Neste caso, a precisão melhoraria muito se fosse usada uma fonte que apresentasse maior eficiência de excitação para

o ferro, como é o caso da fonte de  $^{238}\text{Pu}$ . Uma outra vantagem da fonte de plutônio sobre a fonte de cádmio é a meia vida de 86 anos para o plutônio e de 423 dias para o cádmio. A intensidade da fonte de  $^{109}\text{Cd}$  diminui aproximadamente 1% cada 10 dias, sendo necessária a correção contínua das curvas de calibração ou a medição de um padrão de referência. Com a fonte de  $^{238}\text{Pu}$  não existe este tipo de problema.

#### 4.2.0 - Quanto a exatidão do método

Para a análise das amostras de pelotização, com alto teor de manganês e baixo teor de ferro, necessitam-se utilizar-se curvas de calibração obtidas com padrões das mesmas amostras. É preciso também que as amostras e os padrões possuam a mesma granulometria, para não ocorrer erros sistemáticos indesejáveis.

## APENDICE A

### O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

Em análises químicas, frequentemente surgem distribuições que podem seguir um diagrama linear. Um dos casos típicos desse tipo de distribuição é a análise estudada neste trabalho.

Tem-se uma série de amostras padrões. Calculam-se as contagens correspondentes para cada amostra padrão e tem-se um conjunto de medidas que obedece um diagrama linear.

O que se deseja é ajustar a melhor reta definida pelos pontos obtidos, utilizando o método dos mínimos quadrados.

Sejam:

- $n$  o número de observações feitas;
- $i$  uma dada observação, de maneira que  $i$  possa variar de 1 a  $n$ ;
- $x_i$  a variável independente de uma observação  $i$ ;
- $y_i$  a variável dependente da observação  $i$ .

A equação geral da reta para uma dada observação  $i$ , seria:

$$y_i = ax_i + b \quad (1a)$$

Onde:

a é o coeficiente angular da reta;

b é a ordenada da intersecção da reta com o eixo dos y.

O método dos mínimos quadrados fundamenta-se na igualdade:

$$\sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i]^2 = \Delta_{\min} \quad (2a)$$

Ou seja, quer encontrar-se os valores de a e b de modo a obter-se a melhor reta, satisfazendo todos os pontos cuja equação seja:

$$y = ax + b \quad (3a)$$

Partindo-se da equação (2a), pode fazer-se que:

$$\sum_{i=1}^n [(ax_i + b)^2 - 2(ax_i + b)y_i + y_i^2] = \Delta_{\min}$$

$$\sum_{i=1}^n (a^2x_i^2 + 2abx_i + b^2 - 2ay_ix_i - 2by_i + y_i^2) = \Delta_{\min} \quad (4a)$$

Os valores de a e b que dão diferença mínima são aqueles para os quais a derivada da equação (4a) com respeito a a e com respeito a b é nula. Para estas condições tem-se:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i - \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2} \quad (5a)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2} \quad (6a)$$

E a melhor equação para a reta, passando por todos os pontos, é a equação (3a) com os parâmetros a e b calculados por meio das equações (5a) e (6a), respectivamente.

## APÊNDICE B

### A VARIÂNCIA

Quando se tem uma distribuição aleatória de resultados analíticos e se deseja fazer um estudo estatístico dela, deve-se considerar os parâmetros do conjunto de resultados, levando em conta a incerteza introduzida pela natureza dos dados experimentais.

As observações de uma variável aleatória é considerada como prova aleatória de uma população hipotética que é o total de todas as observações possíveis da variável aleatória sob dadas condições da experiência.

A dispersão da variável aleatória é normalmente chamada de variância.

A variância da população é simbolizada por  $\sigma^2$  e é definida pela equação (1b):

$$\sigma^2 = \sum_{i=-\infty}^{\infty} (x_i - \mu)^2 P(x_i) \quad (1b)$$

Onde:

$x_i$  é um valor qualquer da variável aleatória;

$\mu$  é o valor verdadeiro da variável aleatória;

$P(x_i)$  é a probabilidade de ocorrência do valor discreto de  $x$ .

A variância da amostra, quando se tem  $n$  observações com valores  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , é definida pela equação (2b) e simbolizada por  $S^2$ .

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2/n}{n - 1} \quad (2b)$$

Desta maneira, em análise estatística, é clara a demarcação entre os parâmetros da população e os parâmetros da amostra. Em outras palavras, a variância da amostra é uma estimativa da variância da população.

APÊNDICE C

A COMPARAÇÃO ENTRE DOIS MÉTODOS ANALÍTICOS

Fizeram-se análises por dois métodos diferentes e os dados experimentais encontram-se dispostos como mostra a tabela seguinte:

Amostra nº	Média método 1	Média método 2	Diferença entre as médias
1	$x_1$	$y_1$	$d_1 = x_1 - y_1$
2	$x_2$	$y_2$	$d_2 = x_2 - y_2$
3	$x_3$	$y_3$	$d_3 = x_3 - y_3$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	$x_n$	$y_n$	$d_n = x_n - y_n$

Se os dois métodos fossem iguais a média,  $\bar{d}$ , das diferenças dada por:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}, \text{ seria nula.}$$

Na prática, isto não acontece, sendo necessário recorrer a ensaios estatísticos para a verificação da equivalência entre os métodos, dentro de um certo limite

de confiança.

O teste "t" de Student'S é normalmente empregado neste tipo de comparação.

A forma da distribuição "t" depende somente do número de graus de liberdade, f, em que a variância da amostra foi calculada. Quando este número tende ao infinito a distribuição "t" tende à distribuição normal.

As figuras 19(a) e 19(b) são representações gráficas da distribuição "t".

Os valores de "t" como função do número de graus de liberdade,  $f = n-1$ , são tabelados para níveis de significância 0,1; 0,05; 0,02 e 0,001.

Os valores da variância e de "t", calculados a partir de dados experimentais, são obtidos pelas equações:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - (\sum_{i=1}^n d_i)^2 / n}{n - 1} \quad (1c)$$

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{S} \quad (2c)$$

Neste trabalho, fez-se a comparação entre os dois métodos com 90% de probabilidade de confiança, ou seja, 10% de nível de significância. Isto para o critério bilateral, onde as diferenças podem estar abaixo e acima da diferença média,  $\bar{d}$ .

Assim, com o auxílio da tabela, o valor de "t" encontrado com f graus de liberdade e nível de significância 10% (critério bilateral), tem 10% de chance de estar fora dos limites  $\pm t$ , ou seja, 5% de chance de estar acima de

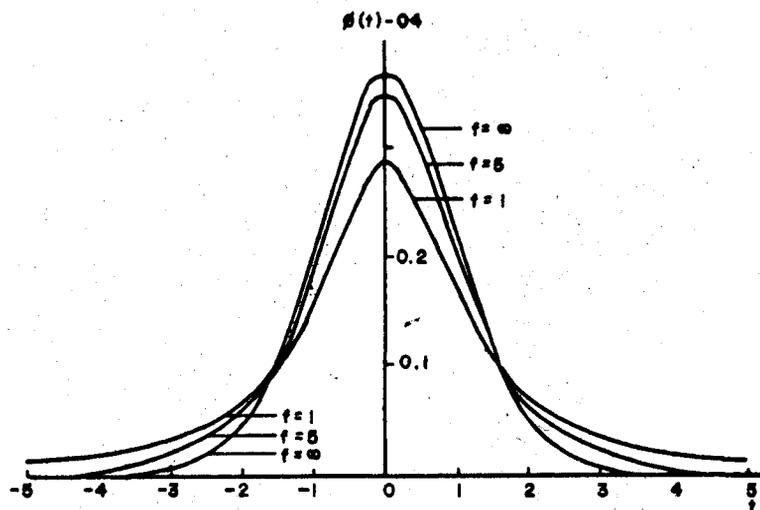


FIG.19(a) CURVAS DA DISTRIBUIÇÃO " $t$ " PARA  $f = 1, 5 \text{ e } \infty$

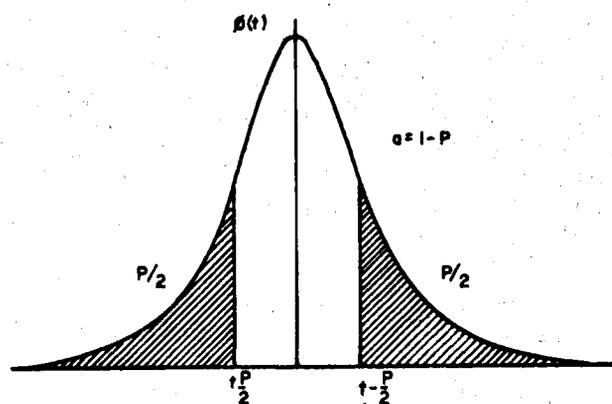


FIG.19(b) REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA PROBABILIDADE QUE A VARIÁVEL " $t$ " TEM DE OCORRER ALÉM DOS LIMITES DO INTERVALO  $(t_{P/2} ; t_{1-P/2})$

+t ou abaixo de -t, em vista das diferenças obedecerem o critério bilateral.

Então, quando o "t" calculado com os dados experimentais é maior do que o "t" tabelado com nível de significância de 0,05, a hipótese de equivalência dos dois métodos é rejeitada. Caso ocorra o contrário a hipótese será aceita, e os métodos serão considerados equivalentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERRY, P.F. et alii. Particle size in radioisotope x-ray spectrometry. Adv. X-ray Analysis, New York, 12:612-32, 1969.
2. BERTIN, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York, Plenum Press, 1970.
3. BROOKES, C.J. et alii. Mathematics and statistics... London, Wiley, 1966.
4. CAMERON, J.F. & RHODES, J.R. X-ray spectrometry with radioactive sources. Nucleonics, New York, 19:53-5, 1961.
5. CARR-BRION, K.G. & PAYNE, K.W. X-ray fluorescence analysis. Analyst, London, 90:977-89, 1970.
6. DARNLEY, A.G. & LEAMY, C.C. The analysis of tin and copper ores using a portable radioisotope x-ray fluorescence analyzer. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium... held in Warsaw, 18-20 Oct. 1965. Vienna, 1966. v.1, p.191-211.
7. EDWARDS, J.E. & POOL, M.L. Characteristic x-ray excited by beta-particles. Phys. Rev., Ithaca, N.Y., 69:549-55, 1946.
8. ELLIS, W.K. et alii. Determination of lead in ore pulps by a technique using two gamma-ray absorption gauges. Int. J. appl. Radiat. Isotopes, New York, 18:437-8, 1967.
9. ELLIS, W.K. et alii. Radioisotopes x-ray techniques for on-stream analysis of slurries: feasibility studies using solid samples of mineral products. Int. J. appl. Radiat. Isotopes, New York, 20:691-701, 1969.

- ~~10.~~ GARCIA AGUDO, E. & SANTOS, M.E. Fluorescência de raios x por excitação radioisotópica: uma promissora técnica de análise. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-330).
- ~~11.~~ GIAUQUE, R.D. A radioisotope source-target assembly x-ray spectrometry. Analyt. Chem., Easton, Pa., 40:2075-7, 1968.
- ~~12.~~ INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope x-ray fluorescence spectrometry: report of a panel held in Vienna, 13-17 May 1968. Vienna, 1970 (Technical report series, 115).
- ~~13.~~ JONES, W.B. & CARPENTER, R.A. Non dispersive x-ray fluorescent spectrometer. Adv. X-ray Analysis, New York, 11:214-29, 1968.
- ~~14.~~ NAGY, M. & VARGA, K. Determination of ash content of coals by gamma-ray transmission method. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium... held in Warsaw, 18-20 Oct. 1965. Vienna, 1966. v.1, p.425-34.
- ~~15.~~ NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistic to chemical analysis. London, Pergamon Press, 1963.
- ~~16.~~ NIEWODNICZAŃSKI, J. Analysis of copper ores in mine conditions by x-ray fluorescence induced by isotope sources. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium... held in Warsaw, 18-20 Oct. 1965. Vienna, 1966. v.1, p.173-89.
- ~~17.~~ NUCLEAR-CHICAGO, Austin, Texas. 9200 series portable analyzer. Austin, Texas, s.d. (Publ.710-715680).
- ~~18.~~ REIFFEL, L. Beta-ray-excited low-energy x-ray sources. Nucleonics, New York, 13:22-4, 1955.

19. RHODES, J.R. Design and application of x-ray emission analyzers using radioisotope x-ray or gamma ray sources. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1971. (Special technical publication, 485). p.243-85.
20. RHODES, J.R. Radioisotope x-ray spectrometry. Analyst, 91:683-99, 1966.
21. RHODES, J.R. et alii. A coal-ash monitor with low dependence on ash composition. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium... held in Warsaw, 18-20 Oct. 1965. Vienna, 1966. v.1, p.447-62.
22. SEIGNEMARTIN, C.L. Algumas aplicações da fluorescência de raios x por excitação radioisotópica em rochas e minérios. São Paulo, 1974. (Dissertação de Mestrado).
23. STARNES, P.E. & CLARK, J.W.G. The continuous automatic analysis of dry powders and aqueous suspensions using radioisotope techniques. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radioisotope instruments in industry and geophysics: proceedings of a symposium... held in Warsaw, 18-20 Oct. 1965. Vienna, 1966. v.1, p.243-69.
24. YAMAMOTO, S. A radioisotope x-ray fluorescence spectrometer with a high-resolution semiconductor detector. Analyt. Chem., Easton, Pa., 41:337-42, 1969.