

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



***USO DE MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA NA
ANÁLISE DE AMOSTRAS DE INTERESSE INDUSTRIAL E
ESPÉCIES DE IMPORTÂNCIA AMBIENTAL POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.***

TESE DE DOUTORADO

NOEMI NAGATA

Orientadora: PROF^a. DR^a. MARIA IZABEL MARETTI SILVEIRA BUENO

Co-Orientadores: PROF. DR. RONEI JESUS POPPI

PROF. DR. PATRÍCIO G. PERALTA-ZAMORA

Campinas – Dez/2001

À minha querida "sombriinha" Betinha

Que apesar da distância nunca deixou de demonstrar

Todo o seu carinho e amizade por mim.

Meus agradecimentos especiais pela paciência, pelos conselhos, e principalmente por ser uma pessoa estrela em minha vida.

Há pessoas estrelas; há pessoas cometas. (...) Há muita gente cometa. Passam pela vida da gente apenas por instantes, gente que não prende ninguém e a ninguém se prende. (...) Gente que passa pela vida sem iluminar, sem aquecer, sem marcar presença. Importante é ser estrela. Estar presente. Marcar presença, estar junto. Ser luz nos momentos escuros. Ser calor. Ser vida nos momentos de desânimo. Amigo é estrela. Podem passar os anos, podem surgir distâncias, mas a marca fica no coração. (...) Ser cometa é não ser amigo. É ser companheiro por instantes. É explorar sentimentos. É ser aproveitador das pessoas e das situações. É fazer acreditar e desacreditar ao mesmo tempo. (...)

À Lucy e Chris

Minhas amigas estrelas, sempre presentes nestes 10 anos de convivência.

*Ao meu querido companheiro de todos os dias,
Patricio Guillermo Peralta Zamora*

*Gracias amor por todo aquello que me has dado
tu compañía, tus caricias, tu verdad
me has regalado un pedacito de tu vida
y un corazón que deseo nunca dejes de amarme*

*Gracias amor por ayudarme con mi trabajo
tus suaves palabras me han servido de aprendizaje
creía que tu vida en mi vida es siempre un nuevo amanecer*

*Gracias amor porque has sido un gran apoyo
le das a todo mi vivir un color acogedor
mi corazón contigo encuentra una razón*

*Gracias amor, por comprender mis aflicciones
sin ti no se lo que sería
sentir tus manos que me brindan la esperanza
deseo continuar buscando esse camino de felicidad para nosotros.*

*À minha querida orientadora, Bell,
por toda confiança depositada em mim,
pela sua dedicação e amor de uma verdadeira mãe para comigo
que sempre estimulou e ajudou em meu crescimento profissional
assim como, também incentivou e deu liberdade para o meu crescimento pessoal*

*À Lina por todo su cariño
Sus palabras de incentivo
Te quiero mucho.*

*Aos meus pais, Marelene e Roberto e meu irmão, Hiroaki,
que sempre acreditaram, me apoiaram, me incentivaram e me amaram muito para que eu conseguisse concretizar mais
uma etapa da minha vida profissional. Meus infinitos e sinceros Agradecimentos!!! Que a minha satisfação e
felicidade sejam parte dos sentimentos que possamos compartilhar por muito tempo.*

AGRADECIMENTOS

- ♦ À **Profª Drª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno** pela orientação, dedicação, apoio, amor, carinho, confiança e amizade no decorrer de todos estes anos de convivência.
- ♦ Ao **Prof. Dr. Ronei J. Poppi** e **Prof. Dr. Patricio G. Peralta Zamora** pela co-orientação, sugestões e pelos ensinamentos profissionais.
- ♦ À **Profª Drª Márcia M. C. Ferreira** por todos os gestos de carinho, pelo apoio e conselhos, mas principalmente pela sua amizade, meus sinceros agradecimentos.
- ♦ À **Profª Drª Silvana M. Simabuco** pela doação dos refletores de Lucite. À **Profª Drª Jacinta Enzweiler** e **Dr. Carlos Perez** pelo auxílio nas medidas de FRX.
- ♦ À **direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas**, pelas excelentes condições fornecidas para a realização deste trabalho.
- ♦ Ao **Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná** pelo apoio, e principalmente por todas as oportunidades de crescimento profissional.
- ♦ Ao **CNPq** pela bolsa de estudos concedida. À **FAPESP**, pelo financiamento para aquisição do novo equipamento de EDXRF, sem o qual este trabalho não teria sido concretizado.
- ♦ Aos **professores e funcionários** do Instituto de Química - UNICAMP, que direta ou indiretamente auxiliaram no decorrer deste trabalho.
- ♦ Aos meus colegas de laboratório: **Anderson, Antenor, Bete, Fernando, Helena, Julio, Lolô, Marta, Miyuke, Regina, Simone e Vilarinho**, por todos os momentos alegres e divertidos, mas principalmente pela maravilhosa recepção em meus retornos de Curitiba .
- ♦ Aos professores do DQ-UFPR e principalmente aos colegas do LabQAM: **Airton, Carlos, Cristiane, Dani, Elaine, Elias, Gabriela, Kely, Lídia, Marcela, Márcio, Mariane e Roberto** pela agradável convivência diária.
- ♦ À **Betinha e Sergiane**, que em comunicação diária por e-mail sempre tiveram palavras amigas, de incentivo e de apoio, principalmente nos momentos mais difíceis deste trabalho.
- ♦ À **Sandrinha, Dani, ao Edgar e Dodô**, pela maravilhosa acolhida em Campinas, meus sinceros agradecimentos.
- ♦ Aos companheiros de longa jornada: **Toshio e Walmir**, e principalmente à **Christiana e Lucila** minhas eternas amigas e ouvintes. Infelizmente não existem palavras para expressar a imensa gratidão por cada gesto, palavra e o apoio em todos estes anos de convivência.

RESUMO

O crescimento das atividades industriais tem exigido que os setores de controle de qualidade reformulem e adotem análises mais rápidas e versáteis, sem a perda de exatidão analítica. A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) tem despontado como uma importante técnica, principalmente devido ao seu caráter multielementar. No entanto, devido a alguns problemas de interferência espectral e de matriz, a análise quantitativa de amostras complexas fica altamente comprometida.

Este trabalho descreve um estudo que objetiva avaliar a eficiência da Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), na resolução dos problemas associados à técnica de FRX. Para fins de comparação, as metodologias de regressão linear e de parâmetros fundamentais também foram aplicadas. Nesta avaliação, 3 matrizes de relevância industrial e ambiental foram escolhidas: cimento, calcário e amostra aquosa contendo espécies tóxicas.

De maneira geral, os resultados indicam que os problemas de interferência podem ser melhor modelados utilizando-se uma estratégia multivariada, principalmente PLSR1. Na matriz de cimento, 7 analitos foram analisados (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O e SO_3), sendo que apenas SO_3 apresentou melhor qualidade de resultados via curva analítica. Para a matriz de calcário, 5 analitos foram estudados (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), sendo que as melhores previsões foram obtidas via FRX com comprimento de onda dispersivo. Quanto a matriz aquosa contendo As^{5+} , Pb^{2+} e Br^- (o sistema com maior interferência espectral), a previsão das amostras analisadas, no modo reflexão total com utilização de fonte de radiação síncrotron, apresentou erro máximo relativo de 25% para As^{5+} e 7.5% para Pb^{2+} .

ABSTRACT

The worldwide increase in industrial activities has required reformulations in quality control routines, adopting faster and more versatile analytical alternatives, without losing analytical accuracy. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) has emerged as an important technique, mainly due to its multielemental character. However, some problems associated with spectral interference and interelemental effects seriously affect the quantitative analysis of complex samples.

This work describes a study that aims to evaluate the efficiency of the Partial Least-Square Regression procedure (PLSR) towards the resolution of interference problems in XRF. To develop a comparative evaluation, classical linear regression procedures and fundamental parameter methodologies were also applied. In this evaluation, three samples of industrial and environmental relevance were selected: cement, limestone and aqueous samples containing toxic metallic species.

In general, the results indicated that interference problems could be better overcome using multivariate strategies, principally PLSR1. In cement samples, seven species were analysed (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O and SO_3) and only SO_3 presented better results by linear regression. For limestone samples, five species were evaluated (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), and the better results were obtained by wavelength dispersive XRF. In the case of aqueous samples containing As^{5+} , Pb^{2+} and Br^- (a system with serious spectral interferences), the predicted results, obtained by using total reflection geometry and a synchrotron radiation source, showed maximum relative errors of about 25% and 7.5% for As^{5+} and Pb^{2+} , respectively.

CURRICULUM VITAE

I. DADOS PESSOAIS

Nome: Noemi Nagata

Data de Nascimento: 09/07/72

Nacionalidade: Brasileira

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

II.1 Pós-Graduação:

Mestrado em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1997.

II.2. Graduação:

Licenciatura em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.

Bacharel em Química Tecnológica, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.

III. EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

III.1. Auxiliar Didático – IQ (UNICAMP)

2º Semestre/1995, QG-107 Química I (Biologia)

III.2. Curso Ministrado na VIII Semana da Química (06-10/08/2001) – DQ (UFPR)

Quimiometria (Carga Horária: 12 h)

IV. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS (últimos 4 anos)

IV.1. 21º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 25-28/05/98.

IV.2. VI Seminário Latino Americano de Análisis por Técnicas de Rayos-X, Huerta Grande – Argentina, 16-20/11/98.

IV.3. 10º Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria – RS, 31/08 – 03/09/99.

IV.4. VII Encontro de Química da Região Sul, Tubarão – SC, 03 – 05/11/99

IV.5. X Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu – MG, 21-24/11/99

IV.6. VII Seminário Latino Americano de Análises por Técnicas de Raios-X, São Pedro – SP, 19-24/11/2000

IV.7. XI Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas – SP, 14-16/02/2001

IV.8. 11º Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas – SP, 18-22/09/2001

V. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADO EM ANAIS

- V.1. Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Comejo-Ponce, L.; **Nagata, N.**; Bueno, M. I. M. S.; Dúran, N.; **Determinação de Elementos Metálicos por Fluorescência de Raios-X após Pré-Concentração em *Phanerochaete chrysosporium***; Proceeding da I Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente; Vol. 01, IQ-UNICAMP; (1997); 267-272.
- V.2. **Nagata, N.**; Peralta-Zamora, P.; Poppi, R. J.; Perez, C. A.; Bueno, M. I. M. S.; **Utilização de Métodos de Calibração Multivariada na Determinação de Traços de Chumbo e Arsênio na Presença de Íons Brometo por SYXRF**; Avances en Análisis por Técnicas de Rayos-X; Vol.XI; *in press*.
- V.3. **Nagata, N.**; Ido, G.S.; Peralta-Zamora, P.; Enzweiler J.; Poppi, R. J.; Bueno, M. I. M. S.; **Possibilidade de Utilização de Calibração Multivariada para Controle de Qualidade de Calcários por WDXRF**; Avances en Análisis por Técnicas de Rayos-X; Vol.XI; *in press*.

VI. ARTIGOS

- VI.1. Peralta-Zamora, P.; Comejo-Ponce, L.; **Nagata, N.**; Poppi, R. J.; *Talanta*; **44**; (1997); 1815-1822.
- VI.2. Peralta-Zamora, P.; Comejo-Ponce, L.; **Nagata, N.**; Poppi, R. J.; *Quim. Nova*; **20** (5); (1997); 469-474.
- VI.3. **Nagata, N.**; Kubota, L. T.; Bueno, M. I. M. S.; Peralta-Zamora, P.; *J. Colloids Interface Sci*; **200**; (1998); 121-125.
- VI.4. Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; **Nagata, N.**; Poppi, R. J.; *Talanta*; **47**; (1998); 77-84.
- VI.5. **Nagata, N.**; Peralta-Zamora, P.; Kubota, L. T.; Bueno, M. I. M. S.; *Anal. Sci.*; **15**; (1999); 761-766.
- VI.6. Gouvêa, C. A. K.; Wypych, F.; Moraes, S. G.; Durán, N.; **Nagata, N.**; Peralta-Zamora, P.; *Chemosphere*; **40**; (2000); 433-440.
- VI.7. **Nagata, N.**; Peralta-Zamora, P.; Kubota, L. T.; Bueno, M. I. M. S.; *Anal. Letters*; **33**; (2000); 2005-2020.
- VI.8. **Nagata, N.**; Bueno, M. I. M. S.; Peralta-Zamora, P. G.; *Quim. Nova*; **24**; (2001); 531-539.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXIX
GLOSSÁRIO.....	XXXIII
I. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	1
I.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	3
I.1.1. Fundamentos.....	3
I.1.2. Aspectos Instrumentais	4
I.1.2.1. Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo (WDXRF).....	5
I.1.2.2. Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF)..	6
I.1.2.3. Espectrômetros Especiais	7
I.1.2.3.1. Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total (TXRF).....	7
I.1.2.3.2. Fluorescência de Raios-X com Fonte de Radiação Síncrotron (SYXRF).....	8
I.1.2.3.3. Fluorescência de Raios-X Induzida por Partícula (PIXE).....	10
I.1.3. FRX vs. Outras Técnicas Analíticas.....	12
I.1.4. Interferências.....	13
I.1.5. Métodos para Correção de Efeitos de Matriz.....	19
I.1.5.1. Primeiros Métodos Matemáticos.....	19
I.1.5.1.1. Coeficiente de Influência Empírico.....	20
I.1.5.1.2. Parâmetros Fundamentais.....	23
I.1.5.2. Métodos Quimiométricos.....	26
I.1.5.2.1. Transformação de Dados.....	28
I.1.5.2.2. Pré-Processamento de Dados.....	29
I.1.5.2.3. Análise por Componentes Principais (PCA).....	30
I.1.5.2.4. Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR).....	33

XX

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
IV.1. CIMENTO PORTLAND	60
IV.1.1. Homogeneização Amostral	60
IV.1.2. Padrões Sintéticos <u>vs</u> Padrões de Cimento Portland	63
IV.1.3. Curva Analítica Convencional	69
IV.1.4. Parâmetros Fundamentais	73
IV.1.5. Metodologia de Calibração Multivariada	75
IV.1.5.1. PLSR2	75
IV.1.5.2. PLSR1	85
IV.1.6. Comentários Finais	105
IV.2. CALCÁRIOS	107
IV.2.1. Análise por Via Úmida	107
IV.2.2. Análise dos Espectros obtidos por WDXRF	109
IV.2.3. Análise dos Espectros obtidos por EDXRF	110
IV.2.4. Curva Analítica Convencional	112
IV.2.5. Parâmetros Fundamentais	115
IV.2.6. Metodologia Multivariada de Calibração	117
IV.2.6.1. PLSR2	117
IV.2.6.2. PLSR1	125
IV.2.7. Comentários Finais	138
IV.3. ESPÉCIES DE IMPORTÂNCIA AMBIENTAL	140
IV.3.1. Curva Analítica Convencional	142
IV.3.2. Metodologia de Calibração Multivariada	145
IV.3.2.1. PLSR2	145
IV.3.2.2. PLSR1	150
IV.3.3. Avaliação comparativa dos processos univariado e multivariado	156
IV.3.4. Análise das Amostras Sintéticas Submetidas a Extração por RTI	158
V. CONCLUSÃO	160
VI. PRETENSÕES FUTURAS	163

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164
ANEXO I.....	AI-1
ANEXO II.....	AII-1
ANEXO III.....	AIII-1
ANEXO IV.....	AIV-1
ANEXO V.....	AV-1
ANEXO VI.....	AVI-1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X. (A) Efeito fotoelétrico; (B) Emissão proveniente de transições eletrônicas.....	3
Figura 2: Diagrama das transições e suas respectivas denominações.....	4
Figura 3: Esquema básico dos instrumentos de WDXRF seqüencial.....	5
Figura 4: Esquema básico dos instrumentos de EDXRF.....	6
Figura 5: Esquema básico dos espectrômetros de TXRF.....	8
Figura 6: Esquema do anel gerador da radiação síncrotron.....	9
Figura 7: Esquema básico da análise por PIXE.....	11
Figura 8: Representação dos Processos de Interferência de Matriz via FRX. Espectro Primário Total disponível para Excitação (área destacada), Curvas de Absorção das Espécies (linha contínua) e linhas de emissão (linhas onduladas).....	16
Figura 9: Representação do fenômeno de absorção primária e secundária. A: elemento de interesse; B: elementos interferentes; Eb: emissão do interferente; Ea: emissão do analito.....	17
Figura 10: Representação do fenômeno de intensificação de fluorescência. A: elemento de interesse; B: elementos interferentes; Eb: emissão do interferente; Ea: emissão do analito.....	18
Figura 11: Organização dos dados para calibração multivariada.....	28
Figura 12: Gráfico tridimensional do conjunto de dados composto por 35 amostras.....	31
Figura 13: A. Gráfico tridimensional ilustrando os eixos das componentes principais. B. Gráfico bidimensional da PC1 vs. PC2. "scores" representados por (—) e "loadings" por (.....).....	32
Figura 14: Composição das espécies de interesse nas misturas produzidas....	58

Figura 15: Espectro típico do cimento sintético.....	61
Figura 16: Dados espectrais utilizados no primeiro PCA.....	64
Figura 17: Gráfico de <i>scores</i> e <i>loadings</i> do PCA para análise de amostras de cimento sintético e real.....	65
Figura 18: Gráfico de <i>scores</i> (19A) e <i>loadings</i> (19B) do PCA para análise de amostras de cimento sintético e real após retirada da região de emissão do Rh.....	67
Figura 19: Curvas analíticas dos cimentos sintéticos e dos cimentos reais (A) Al_2O_3 , (B) SiO_2 ; (C) SO_3 ; (D) K_2O ; (E) CaO e (F) Fe_2O_3	68
Figura 20: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média)	78
Figura 21: Coeficientes de regressão do modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).....	79
Figura 22: Valores reais vs. valores previstos pelo modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).....	80
Figura 23: Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> para o modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).....	81
Figura 24: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados autoescalados).....	84
Figura 25: Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> para o modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados autoescalados).....	85
Figura 26: Seleção de variáveis para o modelo PLSR1-CaO na análise de cimentos.....	90
Figura 27: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR1-CaO na análise de cimentos.....	91
Figura 28: Valores reais vs. Valores previstos pelo modelo PLSR1-CaO para análise de cimentos.....	92
Figura 29: Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> para o modelo PLSR1-CaO na análise de cimentos.....	93

Figura 30: Seleção de variáveis para modelo PLSR1-MgO na análise de cimentos.....	95
Figura 31: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para MgO na análise de cimentos. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) valor real vs. Valor previsto para os padrões de calibração.....	95
Figura 32: Seleção de variáveis para modelo PLSR1-SiO ₂ na análise de cimentos.....	98
Figura 33: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR1-SiO ₂ na análise de cimentos.....	98
Figura 34: Resultados do desenvolvimento do PLSR1-SiO ₂ na análise de cimentos, após seleção de variáveis. (A) Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> . (B) Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo.....	99
Figura 35: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para Al ₂ O ₃ na análise de cimentos. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) valor real vs. Valor previsto para os padrões de calibração.....	101
Figura 36: Seleção de variáveis para modelo PLSR1-Fe ₂ O ₃ na análise de cimentos.....	102
Figura 37: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para Fe ₂ O ₃ na análise de cimentos. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) valor real vs. Valor previsto para os padrões de calibração.....	103
Figura 38: Espectro típico da amostra de calcário via WDXRF.....	111
Figura 39: Espectro característico de calcário via EDXRF.....	111
Figura 40: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (WDXRF-dados autoescalados). (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i>	119

Figura 41: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (WDXRF-dados autoescalados). (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Valor real vs. Valor previsto para os padrões de calibração.....	120
Figura 42: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (EDXRF-dados autoescalados). (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i>	123
Figura 43: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (EDXRF-dados autoescalados). (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Valor real vs. Valor previsto para os padrões de calibração.....	123
Figura 44: Comparação entre os espectros de EDXRF das amostras CalcA e CalcL.....	125
Figura 45: Desenvolvimento do modelo PLSR1-CaO na análise de calcários via WDXRF. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i>	127
Figura 46: Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo PLSR1-CaO na análise de calcários via WDXRF.....	128
Figura 47: Características do modelo otimizado PLSR1-CaO na análise de calcários via WDXRF. (A) Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo otimizado; (B) Valor real vs. Valor previsto.....	130
Figura 48: Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo PLSR1-MgO na análise de calcários via WDXRF.....	132
Figura 49: Desenvolvimento do modelo PLSR1-MgO na análise de calcários via WDXRF. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo otimizado.....	133
Figura 50: Sobreposição das linhas espectrais (A) e espectro característico de uma mistura de As, Pb e Br (B).....	141

Figura 51: PRESS em função do número de componentes principais para o modelo PLSR2 na análise de Pb e As.....	146
Figura 52: Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> para análise de As e Pb via PLSR2.....	147
Figura 53: Coeficientes de regressão do modelo PLSR2 para análise de Pb e As.....	148
Figura 54: Valores reais vs. valores previstos pelo modelo PLSR2 para análise de Pb e As.....	149
Figura 55: Seleção de variáveis para otimização do modelo PLSR1-Pb.....	151
Figura 56: PRESS em função do número de componentes principais do modelo PLSR1-Pb.....	152
Figura 57: Resíduos <i>studentizados</i> em função da <i>leverage</i> para o modelo PLSR1-Pb.....	153
Figura 58: PRESS em função do número de componentes principais para PLSR1-Pb.....	154
Figura 59: Valor real vs. valor previsto pelo modelo PLSR1-Pb.....	154
Figura 60: Valor real vs valor previsto pelo modelo PLSR1-As.....	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos tipos de calcários segundo Pettilohn.....	38
Tabela 2: Composição dos padrões de cimento sintético.....	49
Tabela 3: Composição dos padrões de cimento.....	50
Tabela 4: Condições instrumentais utilizadas na obtenção dos espectros de interesse via EDXRF.....	51
Tabela 5: Condições instrumentais utilizadas na obtenção dos espectros de interesse via WDXRF.....	54
Tabela 6: Desvio padrão relativo (%) dos sinais de emissão dos padrões preparados por mistura mecânica dos sais e óxidos.....	61
Tabela 7: Desvio padrão relativo (%) dos sinais de emissão dos padrões preparados por suspensão dos sais e óxidos em acetona.....	62
Tabela 8: Curvas analíticas empregando-se padrões secundários e certificados de cimento Portland.....	71
Tabela 9: Erros relativos (%) na análise de cimento pela curva analítica convencional.....	72
Tabela 10: RMSEP para análise de cimentos pela curva analítica convencional.....	73
Tabela 11: Erros relativos (%) na análise de cimento por parâmetros fundamentais.....	74
Tabela 12: RMSEP na análise de cimentos por parâmetros fundamentais.....	75
Tabela 13: Erros relativos (%) na análise de cimento por PLSR2 (dados centrados na média).....	82
Tabela 14: RMSEP na análise de cimentos pelo modelo PLSR2 (dados centrados na média).....	83
Tabela 15: Erros relativos (%) na análise de cimento por PLSR2 (dados autoescalados).....	87

Tabela 16: RMSEP na análise de cimentos pelo modelo PLSR2 (dados autoescalados).....	87
Tabela 17: Erros relativos (%) para a determinação de CaO em cimentos via PLSR1.....	93
Tabela 18: Erros relativos (%) para a determinação de MgO em cimentos via PLSR1.....	97
Tabela 19: Erros relativos (%) para a determinação de SiO ₂ em cimentos via PLSR1.....	100
Tabela 20: Erros relativos (%) para a determinação de Al ₂ O ₃ em cimentos via PLSR1.....	101
Tabela 21: Erros relativos (%) para a determinação de Fe ₂ O ₃ em cimento via PLSR1.....	104
Tabela 22: Quadro comparativo dos RMSEP obtidos por aplicação dos processos de calibração estudados.....	106
Tabela 23: Resultados da Análise por via úmida para as amostras de calcários.....	108
Tabela 24: Condições instrumentais do WDXRF que apresentam informação analítica relevante.....	110
Tabela 25: Modelos de calibração univariada para calcários via WDXRF.....	112
Tabela 26: Modelos de calibração univariada para calcários via EDXRF.....	113
Tabela 27: Erros relativos (%) na análise de calcário pela curva analítica.....	114
Tabela 28: RMSEP para análise de calcário pela curva analítica.....	115
Tabela 29: Erros relativos (%) na análise de calcário (EDXRF) por parâmetros fundamentais.....	116
Tabela 30: RMSEP para análise de calcário (EDXRF) por parâmetros fundamentais.....	116
Tabela 31: Erros relativos (%) na análise de calcário (WDXRF) via PLSR2 (dados autoescalados).....	121

Tabela 32: RMSEP para análise de calcário (WDXRF) via PLSR2 (dados autoescalados).....	121
Tabela 33: Erros relativos (%) na análise de calcário (EDXRF) via PLSR2 (dados autoescalados).....	124
Tabela 34: RMSEP para análise de calcário (EDXRF) via PLSR2 (dados autoescalados).....	125
Tabela 35: Erros relativos (%) para a determinação de CaO (WDXRF) em calcários via PLSR1.....	131
Tabela 36: Erros relativos (%) para a determinação de MgO (WDXRF) em calcários via PLSR1.....	134
Tabela 37: Características dos modelos PLSR1 para análise de calcários via WDXRF.....	135
Tabela 38: Erros relativos (%) para a determinação de SiO ₂ e Fe ₂ O ₃ (WDXRF) em calcários via PLSR1.....	135
Tabela 39: Características dos modelos PLSR1 para análise de calcários via EDXRF.....	136
Tabela 40: Erros relativos (%) na análise de calcários (EDXRF) via PLSR1.....	137
Tabela 41: Comparação entre valores de RMSEP na análise de calcário.....	138
Tabela 42: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelos univariados de calibração.....	144
Tabela 43: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelo de calibração multivariada (PLSR2).....	150
Tabela 44: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelo de calibração multivariada (PLSR1).....	156
Tabela 45: Erros relativos (%) na determinação das espécies de importância ambiental.....	157
Tabela 46: RMSEP da determinação de espécies de importância ambiental.....	157
Tabela 47: Resultados da previsão de chumbo e arsênio para as amostras submetidas à extração por RTI.....	159

GLOSSÁRIO

FRX: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

WDXRF: FRX de Comprimento de Onda Dispersivo

EDXRF: FRX de Energia Dispersiva

TXRF: FRX com Reflexão Total

SYXRF: FRX com Fonte de Radiação Síncrotron

PIXE: FRX Induzida por Partícula

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica

ICP: Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado

CI: Coeficiente de Influência

PF: Parâmetros Fundamentais

PCA: Análise de Componentes Principais

PC ou CP: Componentes Principais

PLSR: Regressão de Mínimos Quadrados Parciais

PLSR1: PLSR para um único analito de interesse

PLSR2: PLSR para todo o conjunto de elementos de interesse

SVD: Decomposição de Valor Singular

NN: Redes Neurais

CimS: Cimento Sintético

CimR e CimQ: Cimento Portland Real

RTI: Resina de Troca Iônica

RTA: Resina de Troca Aniônica

RTC: Resina de Troca Catiônica

EXT: Extração

ELU: Eluição

RMSEP: Raiz Quadrada da Soma dos Erros de Previsão

PRESS: Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão

Calc: Calcário

Algarismos Decimais: Neste trabalho o ponto (.) foi utilizado para separação dos algarismos decimais, de acordo com a notação americana.

Anglicismos: Palavras que não têm equivalente na língua portuguesa foram salientadas em *itálico*.

I. INTRODUÇÃO TEÓRICA

A Química Analítica é uma área que centraliza a responsabilidade pelo desenvolvimento de novas metodologias analíticas, aplicáveis nos mais variados campos da pesquisa científica. Esta contínua procura pelo estabelecimento de metodologias adequadas para os diversos tipos de necessidades tem propiciado um significativo desenvolvimento da área, assim como tem sido fundamental para o progresso científico de muitas outras. Dentro deste contexto, e especificamente em relação à determinação de espécies inorgânicas, bastante significativo é o aporte que a Química Analítica tem dado à indústria (ex. fertilizantes, cimentos, carvão, metalurgia, aço, etc), principalmente no que diz respeito ao estabelecimento de ferramentas capazes de serem aplicadas em rotinas de controle de qualidade e de processos de produção [1-5]. Não menos importante tem sido a contribuição para a Química Ambiental, ciência que se nutre constantemente das metodologias criadas para a realização do importante trabalho de monitoramento, controle e proteção do meio ambiente [6-8].

A análise química dos muitos elementos de interesse corresponde a um processo bastante complexo, basicamente devido a três fatores limitantes:

- i) necessidade de determinar quantidades cada vez menores, muitas vezes abaixo do limite de quantificação oferecido pelas técnicas disponíveis,
- ii) interferências que derivam do caráter complexo de grande parte das matrizes de interesse, e
- iii) necessidade de diferenciar e quantificar diversas espécies químicas

associadas a um mesmo elemento (especificação).

Com o objetivo de contornar alguns destes fatores limitantes, a Química Analítica tem investido no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas instrumentais de análise, muitas das quais têm-se transformado em ferramentas de primeira importância, principalmente em função de características como alta sensibilidade, seletividade, rapidez e versatilidade. Dentro deste contexto, a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) ocupa um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de um rápido perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável. Um exemplo clássico disto são as aplicações industriais que freqüentemente requerem rápidas rotinas analíticas para controle de qualidade de seus produtos [5], assim como as análises exploratórias [9] utilizadas em geologia [10, 11], arqueologia [12], artes [13, 14] (principalmente pintura) e ciência dos materiais [15, 16]. Grande parte destas determinações é extremamente facilitada pela FRX, graças a um favorável e não usual conjunto de características [17, 18], dentre as quais destacam-se:

- i) Capacidade para a realização de determinações multielementares e simultâneas/seqüenciais (tipicamente, de sódio até urânio).
- ii) Capacidade para análise qualitativa e quantitativa.
- iii) Capacidade para operar com amostras sólidas e líquidas.
- iv) Caráter não-destrutivo.
- v) Insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram.

I.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

I.1.1. Fundamentos

A FRX pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de ródio, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico, vide Figura 1A). Para estabilização desta forma excitada instável, elétrons das camadas eletrônicas mais externas são rapidamente promovidos para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos (vide Figura 1B). Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas com fins quantitativos [19].

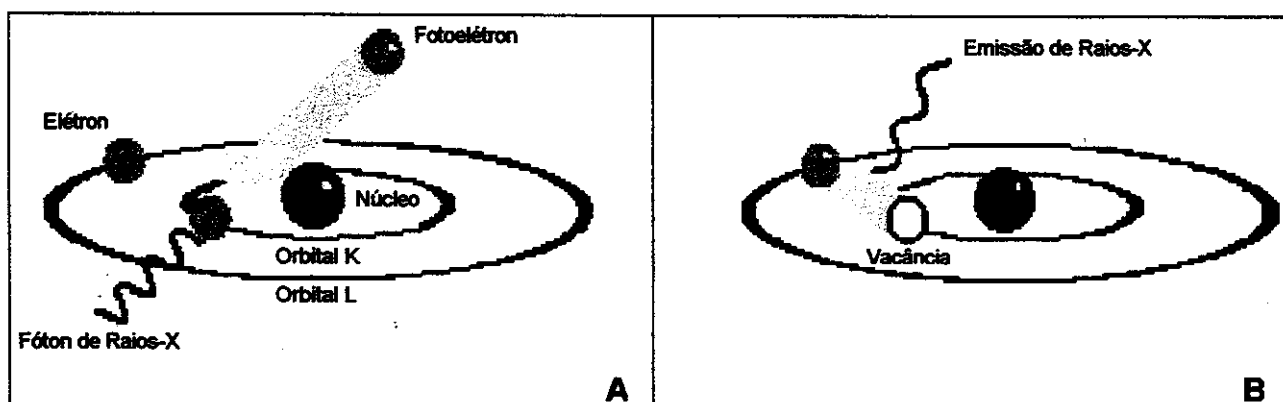


Figura 1: Representação dos Fundamentos da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.
(A) Efeito Fotoelétrico; (B) Emissão proveniente de transições eletrônicas.

Uma representação esquemática dos níveis de energia atômicos, das transições possíveis e das suas respectivas denominações é apresentada na Figura 2 [17].

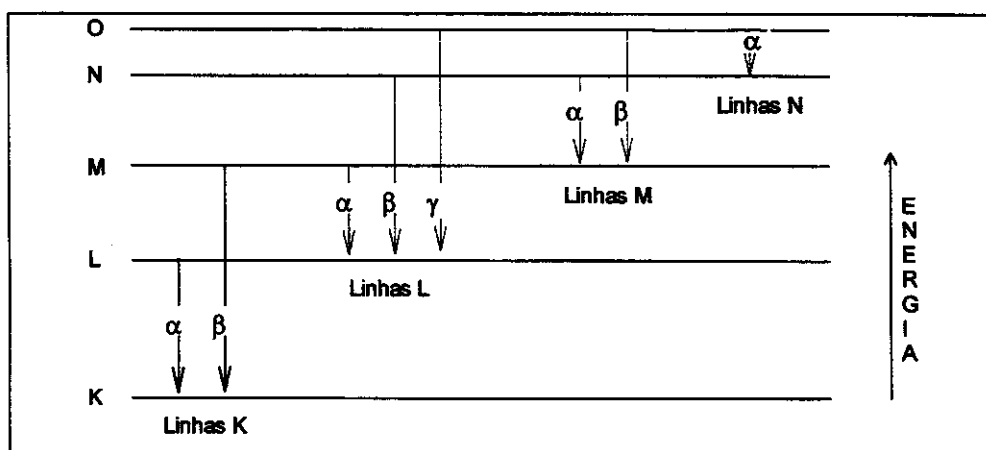


Figura 2: Diagrama das transições e suas respectivas denominações.

I.1.2. Aspectos Instrumentais

A técnica de FRX apresenta uma ampla variedade de espectrômetros, que se diferenciam pelo modo de excitação ou pela configuração (geometria) do equipamento.

Basicamente, eles podem ser divididos em 3 categorias principais [20, 21]:

- i) Comprimento de Onda Dispersivo (seqüencial ou simultâneo)
- ii) Energia Dispersiva (diferentes modos de excitação)
- iii) Especiais
 - iii.1) Reflexão Total
 - iii.2) Fonte de Radiação Síncrotron
 - iii.3) Indução por Partícula

1.1.2.1. Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo (WDXRF)

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo podem ser um instrumento monocanal constituído por um cristal e um detetor que são usados para a medida seqüencial de vários comprimentos de onda, ou multicanal que apresenta um conjunto de cristais e detetores usados nas medidas simultâneas [21]. A Figura 3 ilustra o esquema básico de um espectrômetro de WDXRF seqüencial, com seus principais componentes instrumentais.

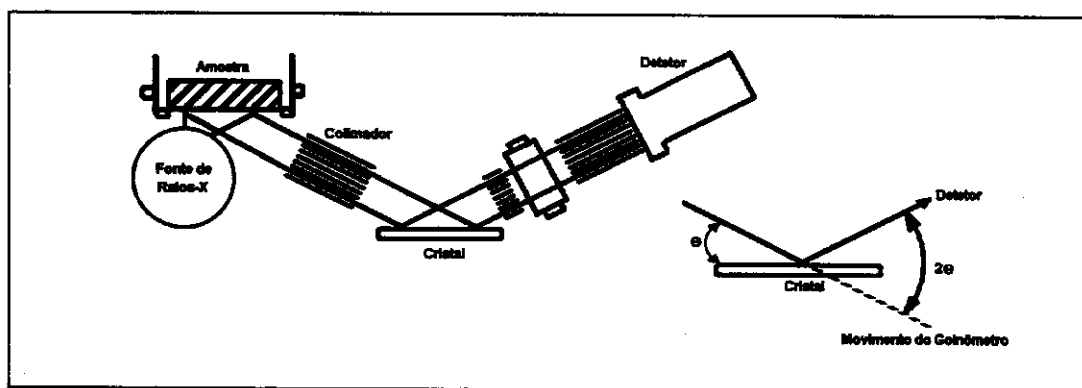


Figura 3: Esquema básico dos instrumentos de WDXRF seqüencial.

Nos espectrômetros convencionais, um cristal de espaço interplanar conhecido (cristal analisador) atua como uma rede de difração. Ele dispersa o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico. Ou seja, quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de dispersão [21, 18].

Uma das grandes vantagens associadas à utilização de instrumentos de WDXRF está representada pela quase ausência de interferências espectrais. Isto é possível, graças à utilização de diferentes detectores (selecionando aquele que possua

eficiência máxima na linha de interesse, ou eficiência mínima nas linhas interferentes), filtros que possibilitam eliminar as interferências entre as linhas características da fonte e o sinal de emissão do elemento de interesse, bem como a escolha correta do cristal analisador que permite separar e seleccionar uma região específica e muito estreita do espectro de emissão de raios-X [22].

I.1.2.2. Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF)

Ao contrário dos espectrômetros WDXRF, a maioria dos instrumentos de energia dispersiva é multicanal e consiste somente de duas unidades básicas: a fonte de excitação e o sistema de detecção. Geralmente a detecção é feita por um detetor semicondutor de Si(Li) que atua como agente de dispersão [21]. A Figura 4 mostra o esquema básico deste tipo de espectrômetro.

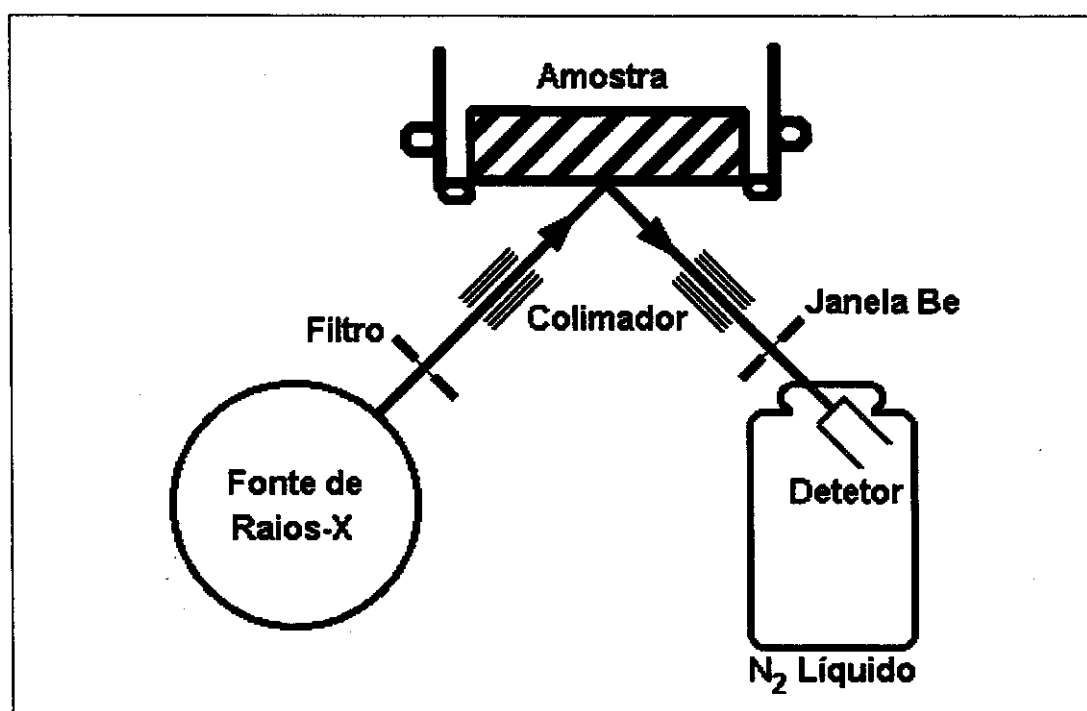


Figura 4: Esquema básico dos instrumentos de EDXRF.

A análise quantitativa por EDXRF apresenta baixa resolução (que causa alargamento dos picos e assim maiores problemas de sobreposição espectral) e menor sensibilidade que as análises realizadas por WDXRF. No entanto, ela é extremamente vantajosa no requisito tempo. Tendo em vista estas características, ela é recomendável para rápidas análises exploratórias ou análises quantitativas repetitivas de sistemas bem conhecidos [21, 23].

I.1.2.3. Espectrômetros Especiais

O desenvolvimento de espectrômetros especiais apresentou-se como uma boa alternativa para aprimorar análises de cunho específico, mas principalmente para contornar os problemas encontrados nos instrumentos comerciais que apresentam baixa sensibilidade.

I.1.2.3.1. Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total (TXRF)

A técnica de TXRF é uma variação do EDXRF e apesar de estar baseada nos mesmos princípios característicos das técnicas convencionais, algumas diferenças significativas podem ser verificadas. De acordo com a Figura 5, um feixe de radiação gerado por uma fonte de raios-X incide sobre um ou mais refletores e em seguida atinge a amostra com um ângulo de incidência muito pequeno [20, 21, 24]. A radiação emitida é detectada por um detetor de Si(Li) colocado perpendicularmente e bem próximo da amostra (cerca de 5 mm) [21, 25], possibilitando que o maior número de fótons seja coletado pelo detetor.

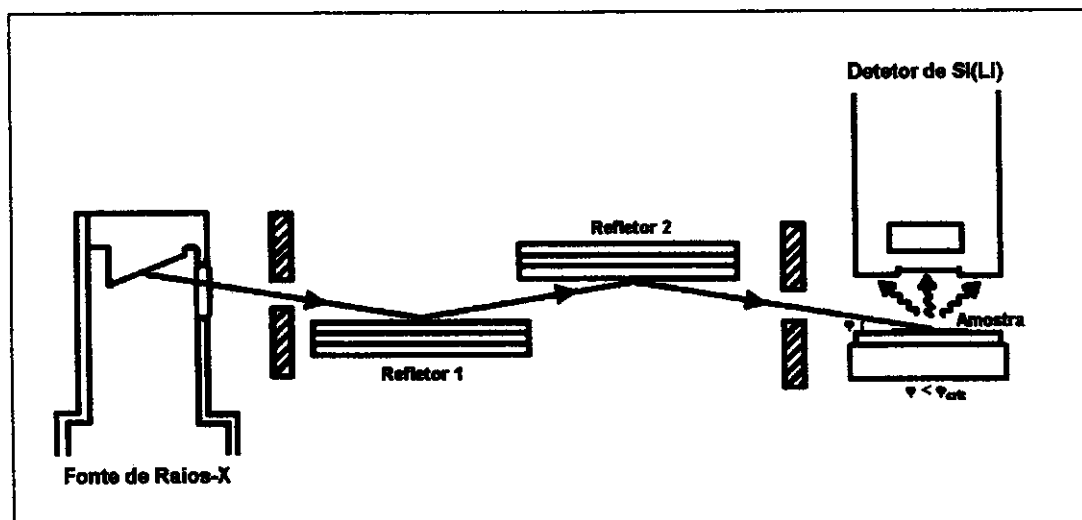


Figura 5: Esquema básico dos espectrômetros de TXRF.

Além das diferenças na geometria deste equipamento, a amostra deve ser apresentada na forma de um filme amorfo, depositado sobre um suporte opticamente plano (usualmente utiliza-se quartzo) e limpo [25].

Todas estas modificações implementadas na técnica de TXRF contornam uma das principais causas da baixa sensibilidade da técnica de FRX convencional, ou seja, a alta radiação de fundo decorrente dos efeitos de espalhamento na amostra [21, 25].

A alta sensibilidade conseguida neste tipo de equipamento e a forma de apresentação das amostras fazem com que a principal área de atuação do TXRF envolva a análise de águas naturais, para o monitoramento de analitos em concentrações em nível de traços [26, 27].

1.1.2.3.2. Fluorescência de Raios-X com Fonte de Radiação Síncrotron (SYXRF)

Neste caso, a radiação síncrotron substitui as fontes convencionais de excitação amostral. No síncrotron, os elétrons são injetados em um anel com alto vácuo e

mantidos em alta energia cinética através de um oscilador eletromagnético (Figura 6). Os campos verticais aceleram os elétrons horizontalmente, e esta aceleração num imã curvo causa a emissão tangencial de um feixe denominado radiação síncrotron [20,21].

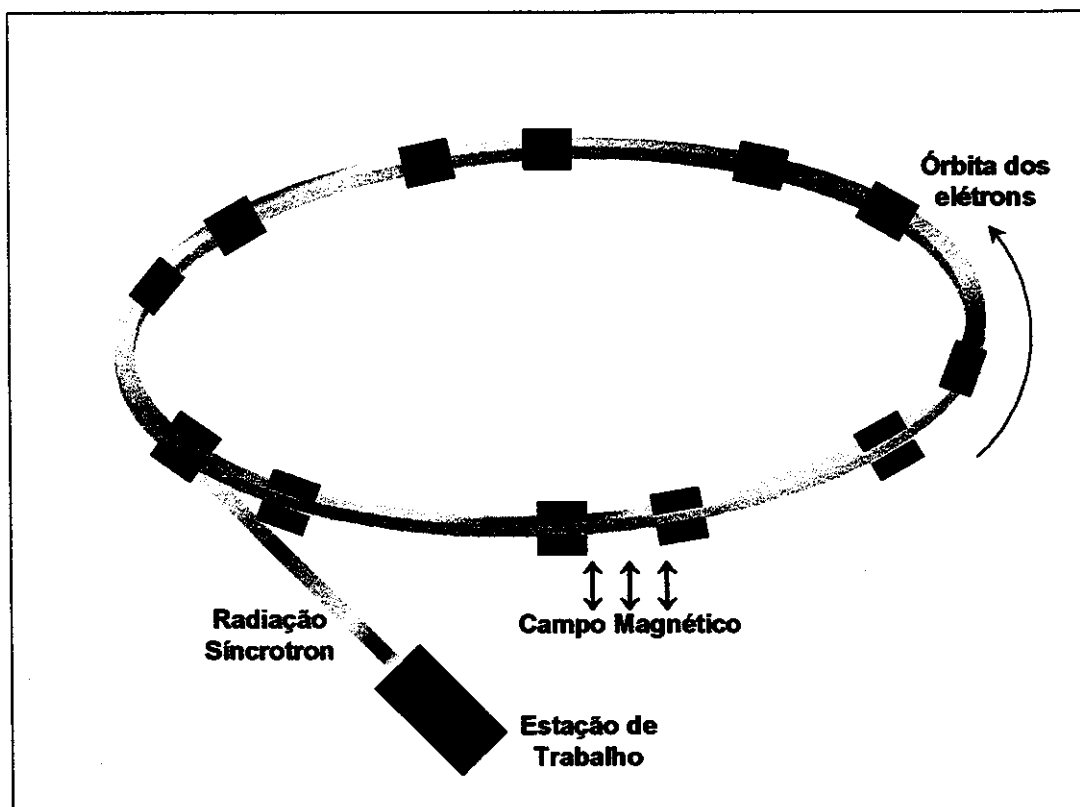


Figura 6: Esquema do anel gerador da radiação síncrotron.

Este tipo de fonte tem proporcionado melhoras nos limites de detecção das análises por FRX, basicamente decorrente das próprias propriedades físicas deste tipo de radiação. Dentre elas, as principais são [20, 25, 28-30]:

- i) Feixe mais intenso que as fontes convencionais (4-5 ordens de grandeza), com distribuição contínua de energia.
- ii) Altamente colimado, permitindo a análise de amostras com tamanho reduzido.

- iii) Polarização linear no plano da trajetória em que o elétron é mantido, permitindo reduzir os efeitos de espalhamento e consequentemente a radiação de fundo (melhora na relação sinal/ruído).

Apesar das inúmeras vantagens associadas à utilização de fontes de radiação síncrotron, um dos principais inconvenientes desta técnica é o alto custo embutido na construção e manutenção do gerador deste tipo de radiação. Além disso, a intensidade da fonte diminui com o tempo, propriedade que deve ser contornada através do monitoramento contínuo do feixe primário ou com o emprego de padrão interno nas amostras analisadas [21].

O aumento de sensibilidade obtido neste sistema pode ser adicionalmente amplificado pelo acoplamento da técnica de reflexão total. Isso tem incentivado um grande número de pesquisadores a aplicar esta ou ambas as técnicas em diversos tipos de amostras, tais como: amostras ambientais [28, 31], análises clínicas [32, 33] e novos materiais [34, 35].

1.1.2.3.3. Fluorescência de Raios-X Induzida por Partícula (PIXE)

Apesar das análises pela técnica de PIXE apresentar características analíticas similares aos instrumentos de EDXRF convencionais, existem diferenças significativas entre os componentes básicos destes dois instrumentos [21]. A Figura 7 mostra a composição básica deste equipamento e os princípios da análise por PIXE [25].

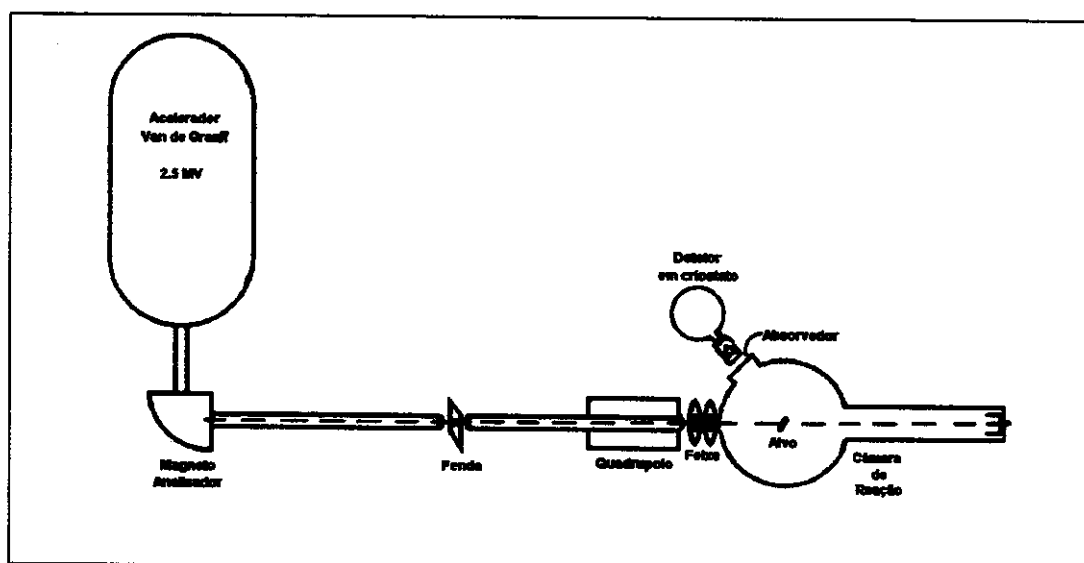


Figura 7: Esquema básico da análise por PIXE.

Geralmente, a fonte de excitação é gerada por um acelerador de partículas (Acelerador de Van de Graaff) que produz partículas alfa ou prótons carregados, que serão os responsáveis pela excitação da amostra. Para evitar perdas de intensidade da fonte, o sistema é mantido em câmara de vácuo. A emissão proveniente da amostra é detectada por um detector de Si(Li) ou Ge puro [25, 36].

A maior intensidade e facilidade de focalização do feixe produzido pelo acelerador de partículas são as responsáveis pelas vantagens da técnica de PIXE em relação ao método convencional: maior sensibilidade (devido a menor geração de radiação de fundo), possibilitando utilizá-la em amostras com concentrações muito baixas dos elementos de interesse e a necessidade de uma pequena quantidade de amostra para se processar a análise [20, 21]. Quanto às desvantagens da técnica, o custo parece ser o principal inconveniente [23], além da menor profundidade de alcance do feixe.

Em função das características de alta sensibilidade da técnica de PIXE, a análise de amostras de interesse ambiental [37, 38], arqueologia [39, 40] e análise clínica [41, 42] têm sido amplamente empregadas.

I.1.3. FRX vs Outras Técnicas Analíticas

Apesar de todas as características favoráveis mencionadas anteriormente, e as diversas opções de equipamentos para a análise por FRX, é possível constatar que esta técnica em rotinas de análise química deveria ter experimentado um crescimento muito mais significativo do que é possível verificar na literatura recente. A técnica oferece vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas (ex.: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)), especialmente naqueles casos em que, em função das características físicas da amostra (ex.: sólido ou líquido muito viscoso), as técnicas concorrentes precisam de muitas operações preliminares de abertura ou tratamento [43].

Além disso, em situações em que se pretende analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de FRX também se mostra mais vantajosa, principalmente em função de permitir uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz [43].

Existem, no entanto, dois fatores de grande importância que se constituem como os principais limitantes para a definitiva consolidação da técnica de FRX convencional, como ferramenta analítica de primeira grandeza. São estes: a baixa sensibilidade dos espectrômetros comerciais (discutidos anteriormente) e os denominados efeitos de matriz.

I.1.4. Interferências

Uma vez que a técnica envolve a participação de elétrons das camadas mais internas, tanto a energia como a intensidade da radiação emitida são insensíveis à forma química em que o elemento se encontra [18]. Esta característica, apesar de impedir a especiação química de elementos, contribui para a ausência de interferências químicas, fator que diferencia bastante a FRX de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de elétrons de valência. Nestes casos, a forma química em que o elemento de interesse se apresenta é que define a natureza da interação com a radiação.

Em geral, a técnica de FRX é susceptível a três tipos de interferências:

i) Física da Matriz [21]: Como em toda técnica analítica, grande parte dos problemas de interferência deste tipo é resultado de amostras pouco homogêneas. No caso da FRX, este fenômeno é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea do substrato, gerando um sombreamento nas partículas menores, quando estas se encontram nas proximidades de partículas significativamente maiores. Apesar de ser um problema corrente das amostras sólidas, este efeito pode ser minimizado por etapas prévias de trituração e peneiramento das amostras.

ii) Espectral: Representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de FRX. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha

de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal (ex.: As- $K\alpha$: 10,530 keV e Pb- $L\alpha$: 10,550 keV) ou secundária (Linha $K\alpha$ de elemento com número atômico Z, sofrendo sobreposição por linha $K\beta$ de elemento de número atômico Z-1), de outro elemento presente na matriz.

Em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios-x e das características do sistema instrumental, os problemas derivados deste tipo de interferência costumam ser pouco numerosos [17]. Em geral, a técnica permite a determinação simultânea de misturas bastante complexas (ex.: zircônio-háfnio, nióbio-tântalo, lantanídeos, etc), difíceis de serem determinadas através de outras técnicas espectroscópicas, em função do elevado grau de semelhança nas propriedades químicas destas espécies. Quando este tipo de interferência se manifesta, várias alternativas podem ser utilizadas para contornar os seus efeitos. Dentre as mais importantes destacam-se:

- i) Escolha de uma linha espectral alternativa
- ii) Filtração do sinal interferente
- iii) Utilização de um detetor que apresente eficiência máxima na linha de interesse, ou eficiência mínima nas linhas interferentes
- iv) Processos de separação química
- v) Métodos matemáticos (deconvolução espectral, calibração multivariada, etc.)

iii) Efeito de Matriz [21]: Conhecido também como efeito interelementos, este tipo de interferência é causado basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a

matriz amostral.

O efeito de absorção pode se manifestar de duas maneiras, denominadas primária e secundária. Em ambos os casos, a quantidade de radiação absorvida por cada espécie interferente é uma função da capacidade particular de cada elemento, representada pelo coeficiente de absorção de massa (μ_m). O coeficiente de absorção (μ) é uma constante que relaciona a perda de intensidade de fluorescência quando a radiação atravessa uma amostra, dividido pela espessura da mesma. No entanto, o coeficiente de absorção de massa (μ_m) é uma função de μ dividido pela densidade do material (elemento) [23].

A absorção primária é decorrente da absorção de fótons provenientes da fonte primária, por todos os elementos que compõem a matriz amostral. Assim, a distribuição intensidade vs. comprimento de onda dos fótons disponíveis para a excitação do elemento de interesse, pode ser modificada pela competição com outros elementos presentes na matriz. Uma representação esquemática deste processo de interferência é apresentada na forma de diagramas de intensidade vs. comprimento de onda. Na Figura 8A, mostra-se a distribuição de fótons primários disponíveis para a excitação dos elementos A e B (área destacada), as curvas de absorção destas espécies (linhas contínuas) e as suas respectivas linhas de emissão (linhas onduladas). Na Figura seguinte (8B), representa-se a porção da radiação primária disponível para excitação da espécie A. Obviamente que, em função da significativa absorção por parte da espécie B, a radiação disponível é menor que o contínuo fornecido originalmente pela fonte primária. A situação análoga para o elemento B é apresentada na Figura 8C.

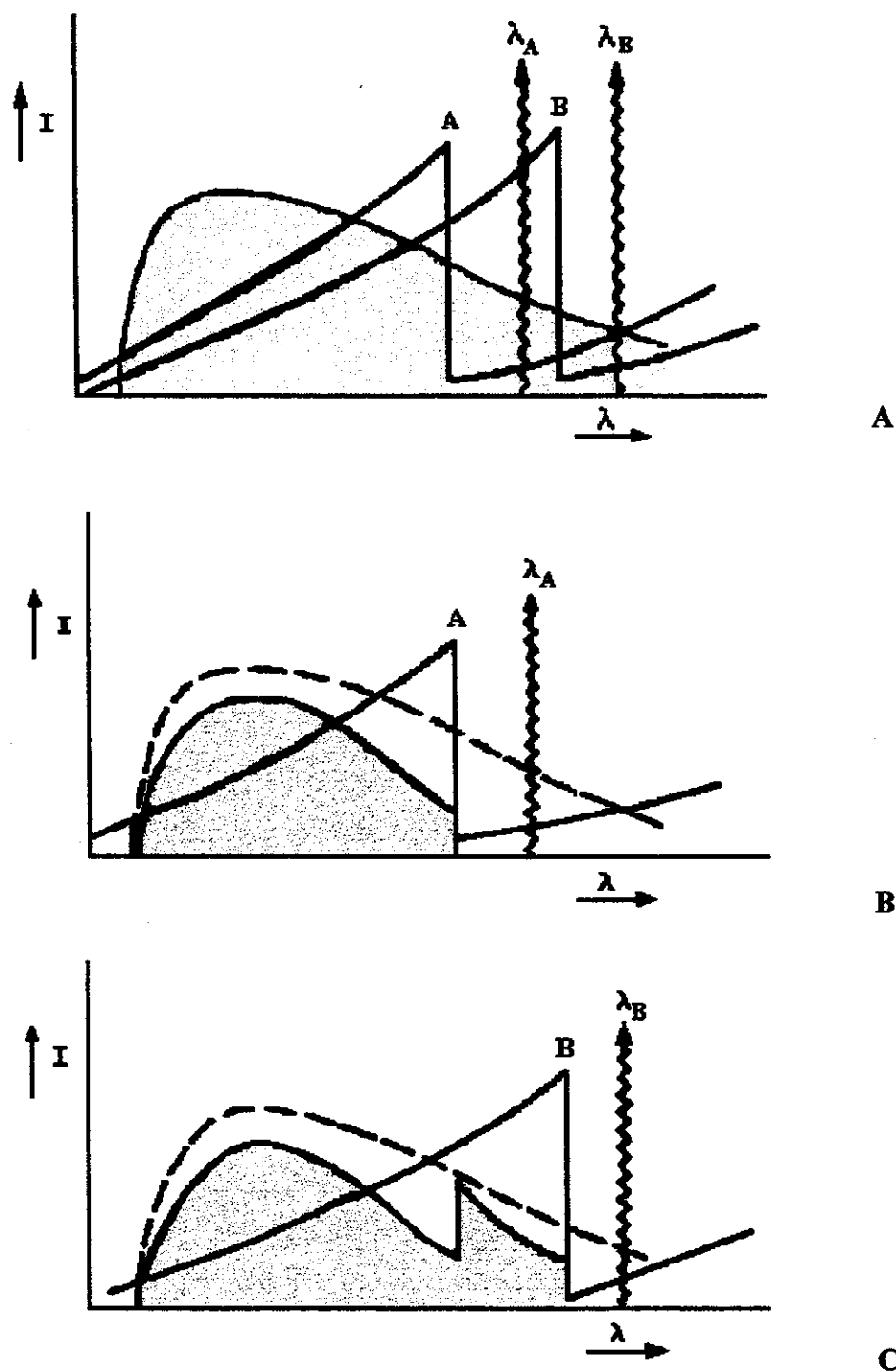


Figura 8: Representação dos Processos de Interferência de Matriz via FRX. Espectro Primário Total disponível para Excitação (área destacada), Curvas de Absorção das Espécies (linha contínua) e linhas de emissão (linhas onduladas).

Provocando uma significativa diminuição na intensidade da radiação fornecida pela fonte primária para excitação do elemento de interesse, o processo de absorção primária reduz a intensidade do subsequente processo de emissão (segunda situação da Figura 9).

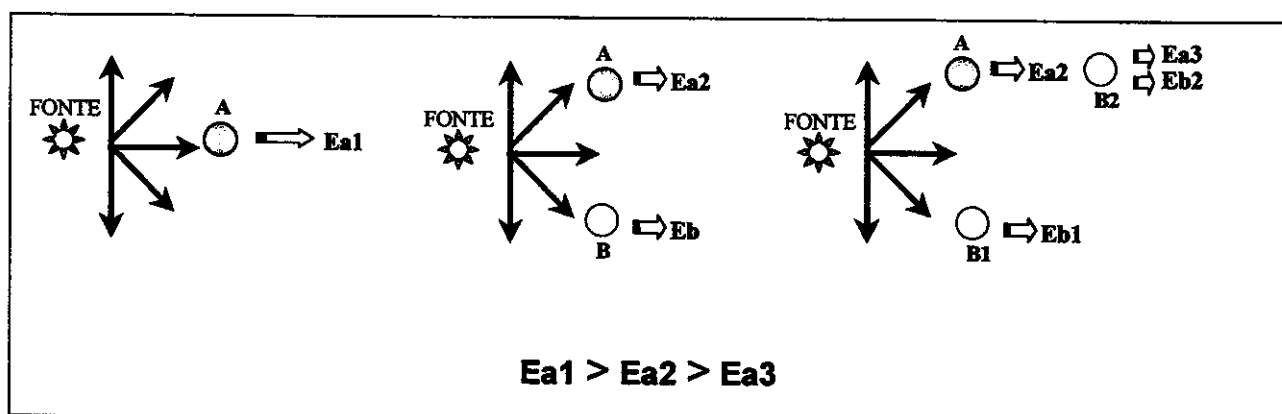


Figura 9: Representação do fenômeno de absorção primária e secundária.

A: elemento de interesse; **B:** elementos interferentes;

Eb: Emissão do interferente; **Ea:** emissão do analito.

O efeito de absorção secundária está relacionado com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse, por parte de outros elementos presentes na matriz (terceira situação da Figura 9). Este fenômeno fica claramente ilustrado no esquema apresentado na Figura 8A. Se for considerado que nesta mistura, o elemento A representa a espécie de interesse e o elemento B o interferente, é possível verificar que grande parte da emissão de A será absorvida pela espécie B. Nesta situação, a interferência inviabilizaria completamente a determinação. Na situação inversa, a interferência não é muito significativa, uma vez que o coeficiente de absorção de massa de A é praticamente desprezível no comprimento de onda da emissão de B.

Ao contrário do fenômeno de Absorção, o da Intensificação da Fluorescência contribui com o aumento de sinal de emissão do elemento de interesse. Este fenômeno é produzido quando elementos presentes na matriz podem emitir radiação de energia igual ou superior à necessária para a excitação do elemento de interesse (Figura 10). No exemplo apresentado na Figura 8, fica evidente que a emissão do elemento A, por corresponder a uma energia muito próxima ao máximo de absorção do elemento B, poderá contribuir significativamente com a excitação do mesmo. Sendo assim, a possibilidade de acontecer um incremento no sinal de emissão de B, em relação a sua emissão na ausência de A, é muito provável. Interferências deste tipo podem envolver mais do que um elemento interferente, como representado na Figura 10 (última situação).

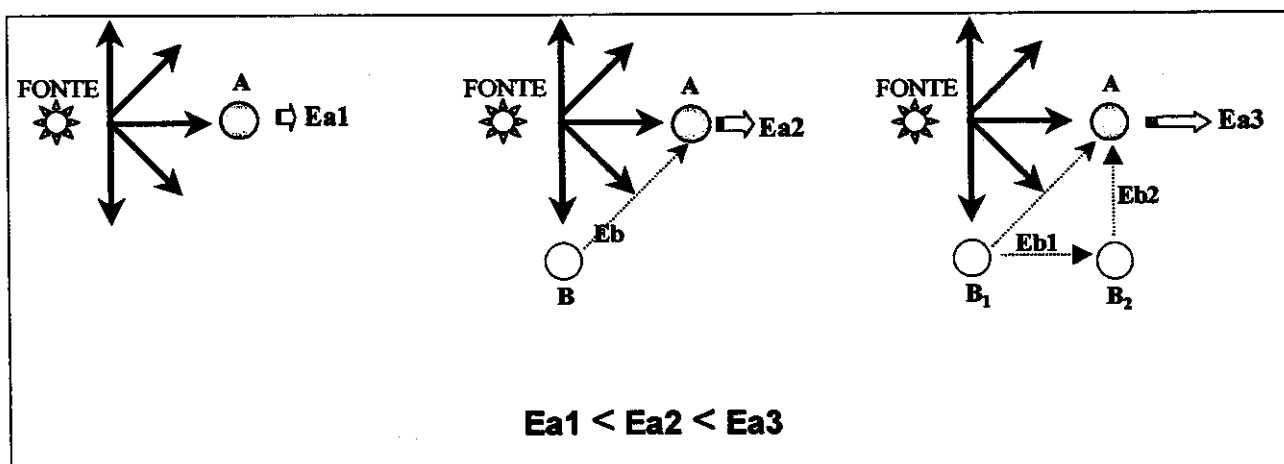


Figura 10: Representação do fenômeno de intensificação de fluorescência

A: elemento de interesse; **B:** elementos interferentes;

Eb: Emissão do interferente; **Ea:** emissão do analito.

I.1.5. Métodos para correção de efeitos de matriz

Em decorrência dos efeitos de matriz citados anteriormente, é muito comum que a medida de intensidade de emissão de raios-X característica de um elemento de interesse não se correlacione linearmente com a sua concentração. Como os efeitos interelementares são sistemáticos e previsíveis na análise por FRX [44], inúmeras metodologias para correção foram propostas desde a década de 50. Dentre as mais importantes podem-se citar:

- i) Sistema de Adição e Diluição de Padrão [45]
- ii) Sistema de Padronização Interna [46]
- iii) Métodos Baseados no Espalhamento da Radiação [47]
- iv) Sistema de Calibração com Padrões Certificados de Composição Similar às Amostras.
- v) Métodos Matemáticos de correção (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais).

I.1.5.1. Primeiros Métodos Matemáticos

Em 1955, Sherman [48] propôs equações matemáticas baseadas em parâmetros fundamentais e instrumentais que permitiam o cálculo das intensidades de raios-X emitidas pelos elementos que compunham uma determinada amostra de composição conhecida, quando irradiada com um feixe de raios-X policromático. Infelizmente, em decorrência da elevada complexidade das equações teóricas propostas e da não disponibilidade de ferramentas computacionais, o método tornou-se impraticável para os analistas da época [49]. Em função disto, procurou-se condensar o efeito

interelemento total em uma simples constante, denominada como coeficiente de influência (CI). Assim, entre os anos de 1950 e 1980 surgiu uma série de novos algoritmos matemáticos, os quais podem ser classificados como [50]:

- i) Fundamental: coeficiente definido e derivado explicitamente em termos de parâmetros fundamentais (definidos mais adiante) e instrumentais.
- ii) Semi-Empírico: coeficiente definido teoricamente e derivado de aproximações das equações fundamentais.
- iii) Empírico: coeficiente definido experimentalmente (análise de regressão) e derivado de aproximações das equações fundamentais.

O grande avanço nos métodos matemáticos aconteceu em 1968, ano em que Criss e Birks [51] propuseram a técnica de Parâmetros Fundamentais (PF), metodologia que foi considerada como o estado da arte para correção dos efeitos de matriz. Dentre outros fatores, a utilização de cálculos matemáticos iterativos e a não necessidade de utilização de padrões, foram pontos fortes que incentivaram e ampliaram a sua aplicação. Sua principal deficiência, no entanto, está localizada nas incertezas presentes nos coeficientes de absorção de massa e rendimentos fluorescentes do analito, dados necessários para o desenvolvimento da equação fundamental [51, 52].

I.1.5.1.1. Coeficiente de Influência Empírico

Este método está baseado na determinação de coeficientes numéricos capazes de corrigir o efeito de cada elemento da matriz, na resposta do elemento de interesse.

Assim, se o efeito de matriz do elemento j no elemento i puder ser expresso como uma constante, a_{ij} , é possível escrever a seguinte correlação de Intensidade (I) como função de Concentração (C) [23]:

$$I_i = C_i / (\sum a_{ij} * C_j) \quad \text{Eq. 01}$$

A validade desta equação depende basicamente de três considerações (aproximações): i) a amostra é homogênea, com espessura infinita (espessura da amostra a partir da qual não há transmissão) e superfície plana, ii) a radiação primária é monocromática (se o feixe for policromático, poderá ser considerado como equivalente a uma radiação primária monocromática de alguns comprimentos de onda específicos), iii) o efeito de intensificação de fluorescência secundária dentro da amostra é considerada como absorção negativa [44, 23].

As duas últimas considerações são fisicamente incorretas, mas são aceitáveis se o uso é limitado a um dado conjunto de coeficientes com uma faixa de composição pequena e um tipo particular de amostra. Por este motivo, é conveniente que a determinação destes coeficientes (a_{ij}) seja realizada a partir de padrões de composição bastante próxima a da amostra de interesse [23]. Além dos aspectos relacionados com a composição de padrões e amostras, existem alguns parâmetros instrumentais de grande importância (ex.: fonte de raios-X (ou alvo), voltagem e tipo de espectrômetro). Obviamente, qualquer modificação instrumental introduzida poderá implicar a necessidade de uma nova determinação destes coeficientes empíricos.

Apesar das dificuldades e aproximações impostas pelo método de correção por coeficientes empíricos, seu fundamento básico proporcionou e continua a proporcionar

a criação de um elevado número de novos algoritmos. Isto tem contribuído para gerar uma grande confusão quanto ao conceito e à nomenclatura dos coeficientes de influência (sejam eles empíricos ou teóricos) [53].

Criss e Birks [51] demonstraram a viabilidade da determinação quantitativa de ligas de Fe-Ni-Cr através da metodologia de coeficientes de influência empírico. Como estes coeficientes foram determinados pela solução de um conjunto de equações simultâneas, o número de amostras para a etapa de calibração foi igual ao número de analitos de interesse. Para efeito de comparação, foram estudados dois procedimentos de obtenção dos CI, usando a liga de Fe, Ni e Cr como exemplo. No primeiro procedimento, utilizaram-se padrões que cobriam uma ampla faixa de concentração (Cr: 0-21.6%, Fe: 6-86.1%, Ni: 0.16-78.1%), no segundo, utilizaram-se apenas padrões com teores próximos àqueles encontrados nas amostras problema (Cr: 17.2-17.9%, Fe: 64.8-72.7%, Ni: 7.23-12.8%). Os resultados deste estudo demonstraram claramente que a utilização de padrões de composição mais próxima não leva necessariamente à obtenção de CI mais representativos do fenômeno de interferência. Desta forma, ambas as metodologias levaram à obtenção de erros médios relativos comparáveis (Cr: 2.40%, Fe: 3.00% e Ni: 3.60%) e aceitáveis para a maioria dos objetivos da análise.

Grande parte do sucesso da utilização de CI na resolução de problemas de interferência interelementos está relacionada com a obtenção de coeficientes numéricos confiáveis e representativos do processo interferente, o que é extremamente dificultado em análises que envolvem matrizes complexas ou ainda de composição não claramente definida.

I.1.5.1.2. Parâmetros Fundamentais

Esta metodologia permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e valores tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), e rendimento de fluorescência [44].

A equação abaixo mostra a expressão matemática necessária para aplicação do processo de PF [54], considerando-se a excitação da amostra através de radiação monocromática. Utilizando-se fonte policromática na análise de amostras multicomponentes, a expressão torna-se bastante complexa, o que leva à utilização de recursos computacionais [55].

$$I_L = I_O \omega_A g_L \frac{r_A^{-1}}{r_A} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_A \mu_A (\lambda_{prim}) \cos \sec \varphi}{\mu_M (\lambda_{prim}) \cos \sec \varphi + \mu_M (\lambda_L) \cos \sec \psi} \quad \text{Eq. 02}$$

I_L ...Intensidade da linha do analito A

I_O ...Intensidade do feixe primário em efetivo comprimento de onda λ_{prim}

λ_{prim} ...Efetivo comprimento de onda do raio-X primário

λ_L ...Comprimento de onda da linha do analito A

ω_A ...Rendimento de fluorescência do elemento A

g_L ...Valor fracional da linha L do analito em sua série

r_A ...Razão do borda de absorção do elemento A

$d\Omega/4\pi$...Valor fracional do raio-X fluorescente dirigido ao detector

C_A ...Concentração do elemento A

$\mu_A (\lambda_{prim})$...Coeficiente de absorção de massa de A para λ_{prim}

$\mu_M (\lambda_{prim})$...Coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_{prim}

$\mu_M (\lambda_L)$...Coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_L

φ ...Ângulo de incidência do feixe primário

ψ ...Ângulo de saída do feixe fluorescente

Em contraste com o método de correção por coeficientes empíricos, o método por parâmetros fundamentais apenas assume que a amostra é homogênea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana.

Apesar da possibilidade de analisar amostras sem a utilização de padrões, o método ganha maior confiabilidade se os diversos parâmetros que fazem parte da expressão matemática são obtidos a partir de padrões adequados. O cálculo envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a previsão. Na primeira etapa, a equação de PF é utilizada para prever a intensidade das linhas características do padrão de calibração. Os cálculos são realizados especificamente para o espectrômetro em que as medidas estão sendo realizadas, uma vez que a equação de PF considera aspectos de geometria, fonte e condições instrumentais. As intensidades teoricamente calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo esta última corrigida para cada linha característica. Esta correção é feita graficando-se intensidades líquidas vs. intensidade calculada, sendo que a inclinação da curva corresponde ao fator proporcional que deve ser utilizado na correção [52].

Na etapa da previsão é necessário estimar primeiramente uma composição aproximada da amostra. Isto geralmente é conseguido considerando-se a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente na matriz e assumindo que o total emitido corresponde a uma composição de 100% (ou algum outro total se os constituintes menores forem ignorados) [23].

A partir desta equação, um programa calcula quais intensidades deveriam ser observadas para a suposta composição, compara-as com os valores medidos, ajusta a composição assumida e calcula o novo conjunto de intensidades esperadas. Este

processo de interação é repetido automaticamente até que a composição suposta dê uma intensidade de raios-X que corresponde ao valor medido dentro de algumas faixas de erro. A composição que satisfaça esta relação é mostrada como o resultado da análise [44].

Criss e Birks [51], no mesmo trabalho citado anteriormente, aplicam a técnica de PF para as amostras de ligas Fe-Ni-Cr com o intuito de comparar os resultados de ambas as metodologias aplicadas (CI e PF) na correção dos problemas de interferência de matriz. Os autores optaram pela não utilização de padrões (que seria teoricamente a pior situação de análise) e, mesmo assim, obtiveram para Fe (1.20%) e Ni (1.50%) uma exatidão melhor que o método de CI. A exceção ocorreu para a quantificação do Cr (7.00%), cujo resultado foi explicado justamente pelas incertezas presentes nos coeficientes de absorção de massa e rendimentos fluorescentes do analito.

Christensen e Pind [55] propuseram algumas aproximações no método de parâmetros fundamentais para a análise de ligas de Fe-Ni-Cr usando equipamento de fluorescência de raios-X de energia dispersiva, com excitação por alvo secundário. A primeira aproximação realizada considerou que a fonte instrumental era monocromática e, posteriormente, para incluir no modelo as contribuições da intensificação de fluorescência terciária, os autores utilizaram uma aproximação sugerida em outro trabalho (ambas as considerações facilitam os cálculos). Foram analisadas 6 amostras certificadas de ligas e, de acordo com os resultados apresentados, é possível verificar que para a quantificação de Fe, Ni e Cr, a influência do processo de intensificação de

fluorescência terciária é pouco representativa. A exatidão do método fica em 5% para a maior parte dos elementos (tanto para os componentes majoritários como minoritários).

A literatura recente mostra uma diversificada aplicação da metodologia de PF na análise de matrizes complexas via FRX. Este processo, além de constituir uma boa alternativa para contornar os problemas devidos a absorção, permite, na maioria dos casos, minimizar significativamente as interferências devidas a intensificação. Talvez, um dos poucos pontos fracos desta proposta esteja representado pela sua inabilidade na correção de interferências espectrais. Este tipo de interferência, embora não muito comum para amostras simples determinadas via FRX, costuma se manifestar seriamente em matrizes mais complexas.

I.1.5.2. Métodos quimiométricos

Métodos de calibração multivariada [56-58] têm sido cada vez mais utilizados em química analítica, principalmente quando os componentes presentes numa mistura necessitam ser determinados, mas a informação analítica disponível não apresenta seletividade. Isto é, quando em uma mistura não é possível identificar os componentes individuais, a partir da resposta instrumental. A base da calibração multivariada é estabelecer uma relação entre duas matrizes (ou blocos) de dados, quando houver uma dependência entre as propriedades que descrevem cada uma delas.

Embora a matriz de dados possa ser composta por diversos sinais analíticos (dados físicos, químicos, espectrais, etc), a utilização de dados espectrais será empregada para explicitar a metodologia de calibração multivariada.

Basicamente, ela consiste de duas fases: a calibração e a previsão. Na fase de calibração, “n” espectros para um conjunto de amostras com composição conhecida são obtidos em “p” valores de energia (ou comprimento de onda) diferentes, formando uma matriz **X**, com “n” linhas e “p” colunas. Também uma matriz **Y** com os valores de concentração pode ser formada contendo “n” linhas, correspondendo às diferentes amostras, e “q” colunas, indicando o número de diferentes metais presentes nas amostras.

O próximo passo é desenvolver um modelo matemático apropriado (determinando-se um vetor dos coeficientes de regressão – **b**) que melhor possa reproduzir **Ycal** a partir dos dados da matriz **Xcal** (Eq. 03). Esse modelo é utilizado na fase de previsão (com um conjunto teste) para estimar as concentrações (**Yteste**) dos constituintes de novas amostras, a partir de seus espectros (**Xteste**) (Eq. 04). Como estas metodologias trabalham com matrizes de dados, o processo de isolar o fator **Y** da Eq. 03 para a obtenção da Eq.04, implica a utilização da matriz transposta de **X**, ou seja, (**Xteste**)^t.

$$X_{cal} = b * Y_{cal} \qquad \text{Eq.03}$$

$$Y_{teste} = (X_{teste})^t * b \qquad \text{Eq.04}$$

Os dados para a calibração multivariada podem ser organizados conforme mostrado na Figura 11. Os valores de emissão (contagens por segundo, cps) dos espectros, a cada valor de energia (ou comprimento de onda), são as variáveis

independentes, e as concentrações dos metais nas amostras, as variáveis dependentes.

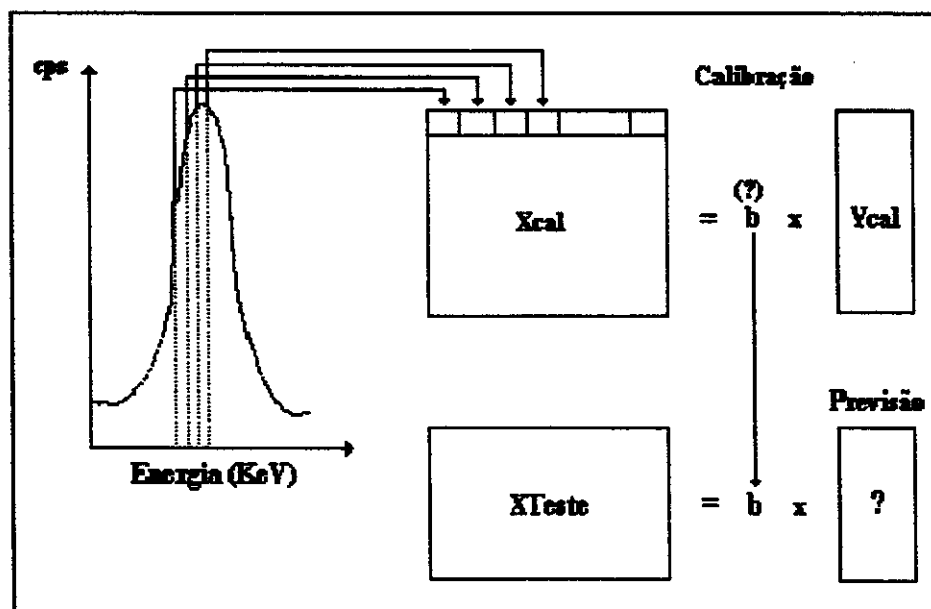


Figura 11: Organização dos dados para Calibração Multivariada.

Com o intuito de aumentar e melhorar a eficiência dos modelos multivariados construídos [56], geralmente aplicam-se metodologias de transformação e/ou pré-processamento para ajustar o conjunto de dados a ser estudado.

1.1.5.2.1. Transformação de Dados

No caso dos procedimentos de transformação de dados, os métodos matemáticos empregados são orientados às linhas da matriz de dados X . As técnicas mais comuns da transformação de dados são [59]:

- i) primeira e segunda derivada (compensa o aumento de linha base e melhora a separação de sinais não totalmente sobrepostos)

- ii) alisamento (diminui os ruídos)
- iii) log10 (ênfatiza sinais com baixa intensidade)
- iv) normalização (diminui o efeito das diferenças amostrais)

I.1.5.2.2. Pré-Processamento de Dados

O procedimento de pré-processamento de dados, por sua vez, é orientado às colunas da matriz de dados, sendo usualmente aplicados tanto nas variáveis independentes (matriz **X**) quanto nas variáveis dependentes (matriz **Y**) [58, 59].

i) Dados Centrados na Média

Este é o tipo de pré-processamento mais simples e comum, amplamente utilizado nos dados de espectrometria. Basicamente, subtrai-se o valor de cada elemento da coluna (x_{ij}) pelo valor médio dos elementos dessa coluna (x_{mj}), obtendo-se como resultado, uma matriz onde todas as colunas têm média zero. Este procedimento facilita a visualização dos dados (translada o sistema de origem até o centro do conjunto de dados) [58].

$$x_{mj} = 1/n \sum_{i=1}^n x_{ij}$$
Eq. 05

$$x_{ij} (cm) = x_{ij} - x_{mj}$$
Eq. 06

ii) Autoescalamamento

O autoescalamamento como pré-processamento é muito utilizado em dados que apresentem variáveis com diferenças de ordem de grandeza. Sua principal função é compensar estas diferenças, evitando-se o mascaramento de variáveis menos intensas (principalmente quando a informação analítica relevante se encontra em sinais com pequena ordem de grandeza) [59].

Matematicamente, isto é feito centrando-se os dados na média (através do mesmo procedimento descrito anteriormente) e, em seguida, dividindo-os ($x_{ij(cm)}$) pelo seu respectivo desvio padrão (s_j).

$$x_{ij(auto)} = (x_{ij} - x_{m_j})/s_j \quad \text{Eq. 07}$$

Usualmente, medidas espectroscópicas apresentam uma correlação significativa entre as variáveis e, portanto, os padrões de variações para variáveis com alto e baixo valores são similares [59]. Em decorrência destas características, o grande inconveniente da utilização deste procedimento em dados como os descritos acima, está representado pelo mesmo peso dado ao sinal analítico de interesse e os ruídos.

I.1.5.2.3. Análise de Componentes Principais (PCA)

Grande parte dos métodos multivariados modernos estão fundamentados na Análise de Componentes Principais (PCA). Trata-se de uma importante ferramenta de compressão de dados que permite a redução da dimensionalidade original, sem que haja perda de informação relevante [60, 61].

Para ilustrar e facilitar a visualização dos principais aspectos envolvidos no PCA, um conjunto constituído por 35 amostras que se distribuem de maneira tridimensional será utilizado (Figura 12). Cada uma destas dimensões pode representar uma variável medida ou, no nosso caso particular, valores de intensidade registradas em 3 valores de energia. Uma análise mais minuciosa desta ilustração, indica que todo o conjunto amostral pode ser delimitado por uma caixa retangular, cuja maior particularidade está representada por uma pequena altura. Em primeira análise, observa-se também que nenhuma das variáveis (Var 1, Var 2 e Var 3) descreve uma parcela importante da variância apresentada pelos dados.

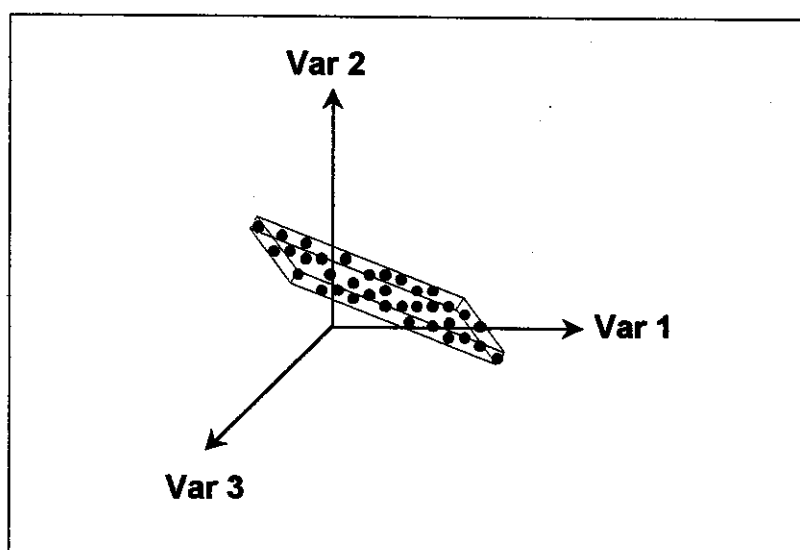


Figura 12: Gráfico tridimensional do conjunto de dados composto por 35 amostras.

Em função destes aspectos, e principalmente da característica mais fundamental do PCA (redução do espaço dimensional), uma rotação e/ou transformação dos eixos originais é realizada. Este novo sistema de eixos (mais comumente denominados como fatores, componentes principais, ou ainda variáveis latentes) apresenta a direção da

máxima variância dos dados, conforme pode ser observado na Figura 13A [62].

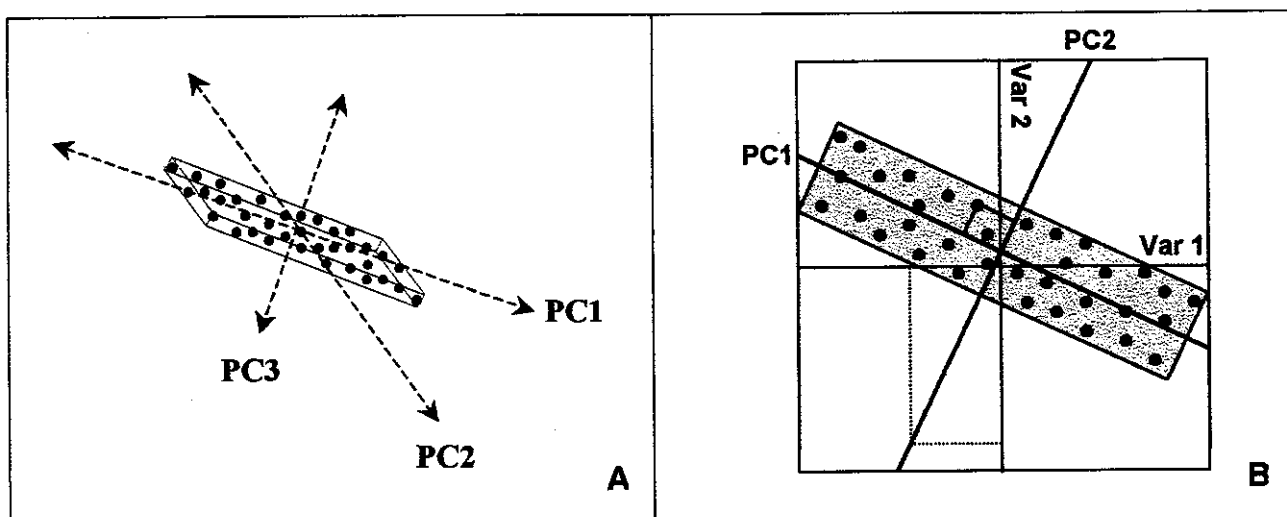


Figura 13: A. Gráfico tridimensional ilustrando os eixos das componentes principais.

B. Gráfico bidimensional da PC1 vs. PC2: scores representados por (—) e loadings por (.....)

A primeira componente principal (PC1) tem a direção que descreve a máxima dispersão das amostras, sendo responsável pela explicação de grande parte da variância apresentada pelo conjunto. No entanto, apenas esta componente principal não é suficiente para explicar o comportamento global deste conjunto de dados, sendo necessária uma segunda componente (PC2), a qual deve ser ortogonal à primeira e responsável pela explicação de uma parcela importante da variância observada. Em princípio, é possível extrair tantas componentes principais quanto o número de variáveis. No entanto, dada a baixa variabilidade dos dados em torno da terceira componente principal (PC3), é possível que esta seja descartada. Este procedimento atende às duas grandes premissas do PCA, ou seja, a redução de variáveis, sem perda de informação relevante [60, 62].

Em termos analíticos instrumentais, esta redução do espaço dimensional, conseguido através da seleção de poucas componentes principais, possibilita remover o ruído instrumental (ou variações aleatórias), bem como as informações redundantes fornecidas por variáveis altamente correlacionadas (colinearidade).

A aplicação do PCA propicia a obtenção de duas novas informações extremamente úteis: os *scores* e os *loadings* (Figura 13B). Os *scores* são as novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais. Como cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais, os *loadings* são os coeficientes desta combinação, ou seja, trata-se do peso que cada variável original contribui para a obtenção do novo sistema de eixos [62].

I.1.5.2.4. Regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR)

A base do método dos mínimos quadrados parciais (PLS) está na decomposição de uma matriz de dados X , em termos da soma de várias matrizes M_i , que não podem mais ser expandidas, mais uma matriz de erros (que corresponde à parte não modelada de X). As matrizes M_i constituem os chamados componentes principais e são formadas pelo produto de dois vetores, t (os *scores*) e p (os *loadings*):

$$X = M_1 + M_2 + \dots + M_a + E$$

$$X = t_1 p_1 + t_2 p_2 + \dots + t_a p_a + E$$

$$X = TP' + E$$

Eq. 08

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas em X , ou

seja, o número de variáveis originais. No novo modelo, a dimensionalidade é descrita pelo número de matrizes M_i necessárias para descrever X . Assim, se for possível descrever uma matriz X que tenha muitas variáveis, por um número pequeno dessas matrizes M_i , haverá um decréscimo na dimensionalidade, sem perda de informação.

No PLS, tanto a matriz das variáveis independentes X , como a das variáveis dependentes Y (exceção deve ser feita no caso da matriz Y ser uma matriz coluna), são representadas pelos *scores* e *loadings*:

$$X = TP' + E \quad \text{Eq. 09}$$

$$Y = UQ' + F \quad \text{Eq. 10}$$

Uma relação entre as duas matrizes de dados X e Y pode ser construída, correlacionando-se os *scores* de cada bloco, utilizando um modelo linear:

$$u_a = b_a t_a \quad \text{Eq. 11}$$

$$U = bT \quad \text{Eq. 12}$$

Métodos de calibração multivariada têm sido utilizados com bastante frequência e sucesso na resolução de problemas de interferência espectral, principalmente associados a outras técnicas analíticas [2, 63-66].

Wang *et al.* [67] realizaram um trabalho exploratório envolvendo seleção de variáveis, e aplicação de PLSR e CI para análise de ligas de níquel constituída de Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, Ti e Si por FRX. A seleção de variáveis foi realizada descartando-se os vetores coluna com pequena representatividade, obtidos através de Decomposição de Valor Singular (SVD) ou eliminando-se regiões espectrais com limites pré-definidos. A

otimização do modelo PLSR foi realizada a partir de 15 padrões, utilizando-se o autoescalamento como pré-processamento e validação do modelo por *cross validation leave-one-out*. Neste procedimento de validação, a calibração é repetida n vezes (n = número de amostras), sendo que em cada oportunidade uma das amostras do conjunto de calibração é utilizada como amostra de previsão. Os resultados apresentados (teor de Fe, Cr, Ni e Mn) indicam que todos os modelos PLSR elaborados levam à obtenção de menores erros de previsão, em relação aos valores obtidos pelo método convencional de CI. Além disso, os resultados indicam que as etapas prévias ao desenvolvimento do modelo (ex. seleção de variáveis) são de fundamental importância para a obtenção de menores erros de previsão.

Os menores erros relativos obtidos por aplicação do modelo PLSR foram: Fe: 0.48%, Cr: 1.04%, Ni: 23.0% e Mn: 24.3%. É conveniente salientar que, quando o método CI foi aplicado na análise das mesmas amostras, erros de previsão significativamente maiores foram encontrados (Fe: 69.0%, Cr: 195%, Ni: 12500%, Mn: 2300%).

I.2. Amostras de Interesse

I.2.1. Cimentos

O cimento é um material inorgânico, não-metálico e finamente pulverizado, que desenvolve propriedades ligantes quando misturado à água. Após seu endurecimento, ele retém sua resistência e estabilidade mesmo em meio aquoso, sendo por este motivo denominado cimento hidráulico [68, 69]. O cimento hidráulico mais utilizado na

fabricação de concreto é o cimento Portland, formado essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos, espécies responsáveis pela característica adesiva deste produto [69].

Sendo os silicatos de cálcio os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para a produção do cimento devem suprir cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. Os materiais de carbonato de cálcio que ocorrem naturalmente como pedra calcária, giz, mármore, e conchas do mar são as fontes industriais comuns de cálcio. No caso da sílica, as fontes preferidas são as argilas e xistos argilosos, que suplementam esta mistura de matérias-primas para a produção do cimento [69].

As argilas também contêm alumina (Al_2O_3) e, freqüentemente, óxidos de ferro (Fe_2O_3) e álcalis. A presença destes compostos na mistura de matérias-primas tem um efeito mineralizante na formação de silicatos de cálcio, isto é, ajuda na formação deste composto a temperaturas consideravelmente mais baixas. Portanto, quando não estão presentes quantidades suficientes de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas matérias-primas principais, estes são propositadamente incorporadas à mistura por adição de materiais secundários como a bauxita e minério de ferro. Como resultado, além dos silicatos de cálcio, o produto final também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio [69].

O produto final apresenta uma significativa quantidade de sulfatos, geralmente provenientes do combustível (ou adição de gipsita) que processa a queima das matérias-primas nos fornos de produção dos cimentos. Sua presença tem uma influência significativa nas reações iniciais de hidratação, sendo responsável por retardar a tendência à pega instantânea do cimento Portland, devido à alta reatividade dos aluminatos de cálcio com a água. Isso provavelmente ocorre devido à ação

conjunta dos sulfatos e dos álcalis, que entram em solução rapidamente, diminuindo a solubilidade dos aluminatos de cálcio. Ou seja, dependendo das proporções em que os álcalis e os sulfatos estão presentes no produto final, é possível obter o tempo aproximado que o cimento vai permanecer trabalhável [69].

Todas estas considerações demonstram a incontestável importância da análise química para definir algumas das propriedades dos cimentos Portland. O controle de qualidade acompanha também os parâmetros de porosidade e calor de hidratação na previsão da resistência do material produzido [70].

A prática mais comum das cimenteiras na análise química do produto final é calcular o teor dos compostos do cimento Portland (silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio, ferroaluminatos de cálcio, etc) a partir da análise dos óxidos e utilizando-se uma série de equações que foram originalmente desenvolvidas por R.H.Bogue. Este procedimento facilita o controle de qualidade de rotina, bem como dispensa a utilização de equipamentos especiais e a habilidade química do analista para a quantificação destes compostos [69].

Em grande parte das indústrias de cimento, o controle de qualidade do produto produzido é realizado com o auxílio de uma única técnica instrumental, a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. Em decorrência do preço variável de cada equipamento, as empresas de menor recurso utilizam os aparelhos denominados de Energia Dispersiva (EDXRF), enquanto as grandes cimenteiras optaram por utilizar um equipamento que proporciona maior resolução espectral e sensibilidade, o de Comprimento de Onda Dispersivo (WDXRF).

I.2.2. Calcários

O calcário é um mineral de grande abundância e ampla distribuição pela crosta terrestre e importante matéria-prima em diversos ramos industriais. Estima-se que seu consumo mundial seja superior a 300 milhões de toneladas/ano, fato que o classifica como um dos minerais de maior importância.

Uma vez que o emprego das rochas calcárias na indústria da transformação depende principalmente da sua composição química e/ou características físicas [71, 72], diversas tentativas de classificação têm sido propostas. A mais utilizada e aceitável é aquela proposta por Pettijohn [73], a qual foi estabelecida em função das relações entre dolomita (MgO) e calcita (CaO), bem como pelo teor de MgO (ver Tabela 1).

Tabela 1: Classificação dos Tipos de Calcários segundo Pettijohn [73].

Tipo	% Calcita	% Dolomita	Equiv. em MgO (%)
Calcário	> 95	< 5	0 – 1,1
Calcário Magnesiano	> 90 < 95	> 5 < 10	1,1 – 2,1
Calcário Dolomítico	> 50 < 90	> 10 < 50	2,1 – 10,8
Dolomita Calcítica	> 10 < 50	> 50 < 90	10,8 – 19,5
Dolomita	< 10	> 90	19,5 – 21,6

Em decorrência da variabilidade na composição deste mineral, a sua utilização pelo setor econômico está vinculada a um controle de qualidade inicial, que permita verificar a sua possibilidade de emprego.

Na fabricação de cimento Portland, o calcário é utilizado como principal fonte de cálcio e silício. No entanto, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas

(ABNT), o mineral empregado para este fim deve conter teores de MgO menores que 6%. Esta precaução diminui a possibilidade de existir magnésio livre no produto e afetar a qualidade do cimento produzido [72].

Com relação à utilização de calcário como agente corretivo da acidez dos solos (calagem), vários estudos têm demonstrado a sua grande eficiência permitindo, com custo reduzido, importantes aumentos de produtividade e qualidade dos produtos agrícolas [74]. A razão principal deste efeito está relacionado com a diminuição da solubilidade de elementos tóxicos (principalmente manganês e alumínio) e com o aumento da disponibilidade de fósforo (presente no solo e fertilizantes), cálcio e magnésio (provenientes do calcário), através do processo de calagem [75]. Para este fim, geralmente são empregados calcários com menores teores de MgO (calcário, calcário magnesiano e calcário dolomítico) [72].

Outras importantes aplicações deste mineral são encontradas na fabricação de cal, cerâmica, vidro, produtos químicos e rações para aves, além do seu emprego como fundente em metalurgia, ornamento (mármore), materiais de construção e pedra britada.

Antigamente, o controle químico dos calcários era realizado por via úmida, incluindo as determinações de: i) perda ao rubro, ii) insolúveis (SiO_2 e TiO_2), iii) óxidos do tipo " R_2O_3 " (principalmente Al_2O_3 e Fe_2O_3), iv) CaO e v) MgO . No entanto, estes procedimentos complexométricos [76] e gravimétricos envolvem um grande número de etapas de trabalho, aumentando o tempo de análise e, conseqüentemente, as possibilidades de inclusão de erros por parte do analista [77].

Com o desenvolvimento da instrumentação analítica, a análise por AAS passou

a ser uma boa alternativa para tornar o trabalho mais rápido e preciso, principalmente na determinação dos componentes minoritários da amostra [1]. No entanto, esta técnica continua dependente da abertura e apresentação da amostra na forma solubilizada em água.

Em virtude das facilidades, vantagens e da pouca necessidade de manuseio amostral, a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X parece ser a técnica mais empregada para a finalidade de realizar um controle de qualidade no meio industrial.

I.2.3. Espécies de interesse ambiental

Nas últimas décadas, uma das principais linhas de atuação da Química Analítica Aplicada tem sido a Química Ambiental, na qual participa por meio do desenvolvimento de ferramentas que possibilitem concretizar o importante trabalho de controle e do meio ambiente [8].

Dentre o grande número de espécies químicas de importância ambiental, cabe aos metais pesados um lugar de destaque, em função da sua ampla distribuição e do seu acentuado caráter tóxico. Estes elementos tóxicos (mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, arsênio, selênio, e outros) são alvos de grande interesse, uma vez que apresentam danos ecotoxicológicos derivados da tendência de se acumularem em órgãos vitais de homens e animais, contaminando e disseminando a toxicidade por toda a cadeia alimentar. Exposições contínuas, mesmo em baixas doses, são preocupantes, uma vez que causam progressiva ação tóxica ao longo da vida do indivíduo, conforme o seu grau de acúmulo [78, 79]. Mercúrio, chumbo, cádmio e

arsênio provocam particular interesse, pois, além das características descritas acima, apresentam caráter não-essencial aos seres vivos [79].

Maior ênfase será dada aos elementos chumbo e arsênio, que além das características descritas anteriormente, apresentam uma particularidade na análise por FRX, ou seja, a superposição das suas linhas analíticas principais.

i) Chumbo

O chumbo é o elemento pesado mais abundante na natureza, sendo sua maior fonte natural o mineral galena, no qual o elemento encontra-se na forma de sulfeto. Devido às suas propriedades físicas, como maleabilidade, resistência à corrosão, bem como sua abundância, tem sido amplamente utilizado como matéria-prima nas indústrias [80].

As fontes de contaminação de chumbo no meio ambiente advêm dos processos de mineração, fusão, refino e manufaturamento (confeção de pilhas, pigmentos em tintas, produtos metálicos e revestimento de cabos), bem como a utilização de produtos contendo este elemento. Neste último caso, a grande fonte de emissão é, sem dúvida, o chumbo proveniente da combustão da gasolina, já que o mesmo é utilizado em certos países como aditivo neste tipo de combustível [68]. A concentração de chumbo no ar varia muito em diferentes partes do mundo, encontrando-se geralmente entre 0.3-1.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas urbanas e 0.15-0.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas rurais [80].

Uma vez presente no meio ambiente, o chumbo pode ser transportado no ecossistema pelo ar, pela precipitação de produtos da atmosfera em solos e águas e incorporados por plantas e animais. Sendo assim, as duas principais rotas de

exposição humana ao chumbo são a atmosférica e a alimentícia, cuja intensidade e duração podem provocar problemas neurológicos, renais, imunológicos, reprodutivos e cancerígenos [80].

ii) Arsênio

O arsênio é um elemento que se distribui amplamente na natureza, usualmente em baixíssimas concentrações e associado a minérios contendo ouro, prata, cobalto, níquel e antimônio [68].

Embora os aspectos ambientais envolvidos na produção e utilização de arsênio tenham provocado uma significativa diminuição na sua demanda, grandes quantidades continuam sendo utilizadas industrialmente, principalmente na produção de pesticidas [68, 81]

De maneira geral, todos os compostos contendo arsênio são considerados tóxicos, especialmente as formas inorgânicas. Espécies contendo arsênio trivalente, trióxido (As_2O_3), trifluoreto (AsF_3), tricloreto (AsCl_3) e arsina (AsH_3), são marcadamente mais tóxicas que os compostos análogos contendo arsênio pentavalente. Arsênio elementar não é apreciavelmente tóxico. No entanto, pode ser rapidamente convertido em espécies tóxicas no organismo [68, 78].

Compostos arseniais são absorvidos principalmente por ingestão ou inalação, atingindo rapidamente órgãos vitais como fígado, rins, baço e pulmões [79]. Pequenas quantidades podem ser detectadas em cabelo e unhas, mesmo meses após grande parte ter sido eliminada do organismo, via urina ou fezes [68].

Normalmente, os envenenamentos por arsênio envolvem a ingestão de espécies inorgânicas trivalentes, principalmente trióxido de arsênio. Em geral, doses tão pequenas quanto 70-180 mg costumam provocar vômitos, diarreia, dano do trato intestinal, edema facial, anormalidades cardíacas e até óbito [68].

Contaminações crônicas por arsênio podem acontecer por ingestão de alimentos ou água contaminada, ou por inalação ocupacional de fumos ou material particulado contaminado. Dentre os principais sintomas destacam-se: hipertensão, anomalias cardiovasculares, disfunção do fígado e disfunções vasculares associadas à gangrena. Inúmeros estudos têm demonstrado o elevado potencial carcinogênico e mutagênico de compostos contendo arsênio, principalmente na forma de trióxido [68].

Em função do acentuado caráter tóxico das espécies arseniais, a legislação mundial é praticamente unânime em estabelecer limites máximos de exposição da ordem de 0.2 mg m^{-3} (como As) [68].

II. OBJETIVOS

Em função das já comentadas vantagens proporcionadas pela FRX, muitas rotinas analíticas fundamentadas na sua utilização estão sendo aplicadas no momento, principalmente nas indústrias que produzem ou utilizam materiais inorgânicos multi-elementares. Como a ocorrência de interferências do tipo inter-elementos (ou de matriz) se faz mais freqüente nas análises envolvendo matrizes complexas, a necessidade de dispor de adequadas ferramentas de calibração torna-se fundamental.

O principal objetivo deste trabalho consiste justamente em estudar a potencialidade de algumas alternativas multivariadas de calibração na modelagem de sistemas químicos complexos. Os processos multivariados correspondem a regressão de mínimos quadrados parciais, nas suas duas modalidades (PLSR1 e PLSR2), enquanto que as matrizes em estudo correspondem a cimento e calcário, materiais estes de incontestável importância industrial e econômica.

Um segundo enfoque está representado pelo sistema químico contendo espécies de relevância ambiental: arsênio e chumbo na presença do interferente bromo. Em decorrência da baixa concentração das espécies de interesse, um sistema instrumental de FRX menos clássico foi utilizado (TXRF/SYXRF). Embora a técnica de TXRF esteja praticamente livre de interferência de matriz, o processo multivariado foi utilizado para contornar os problemas associados à forte sobreposição espectral entre as linhas analíticas das espécies em estudo.

Independentemente da matriz estudada, os desempenhos dos sistemas de calibração multivariada foram comparativamente avaliados, utilizando-se como referência os resultados obtidos pela aplicação dos processos considerados mais

clássicos (ex. regressão linear e metodologia empírica de parâmetros fundamentais).

A modo de justificativa, é importante salientar que os problemas de interferência associados à técnica de FRX e às matrizes propostas neste estudo tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, o que tem permitido o surgimento de vários outros tipos de propostas para a sua minimização [45, 82-84].

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados durante a preparação de amostras (cimento sintético), de soluções (espécies de interesse ambiental) e na análise por via úmida (determinação quantitativa das amostras de calcários) foram de grau analítico PA. A água desionizada utilizada para o preparo e diluição das soluções foi obtida através de um sistema de purificação por coluna contendo uma combinação de resinas de troca iônica (catiônica e aniônica).

III. 2. MATERIAL VOLUMÉTRICO

O preparo de soluções foi realizado utilizando-se balões volumétricos. As alíquotas foram tomadas em pipetas volumétricas ou micropipetas previamente calibradas.

Todos os materiais, volumétricos ou não, utilizados durante o procedimento experimental envolvendo espécies de interesse ambiental, foram submetidos à lavagem convencional e, posteriormente, imersos em solução de HNO_3 10% (v/v), durante 24 h [85]. Após este tratamento, apenas uma lavagem com água desionizada foi realizada.

III. 3. EQUIPAMENTOS

- ♦ Balança Analítica Fisher-Scientific (Modelo A250)
- ♦ Homogeneizador Mixer/Mill SPEX (Modelo 8000)
- ♦ Prensa Semi-Automatic Press Herzog (Modelo HTP 40)
- ♦ Espectrômetro de Absorção Atômica AAS Perkin-Elmer (Modelo 4100)
- ♦ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo Phillips (Modelo PW2404)
- ♦ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva Shimadzu (Modelo EDX-700), constituído por um tubo de Rh e detetor semicondutor de Si(Li).
- ♦ Linha de Fluorescência de Raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas, SP)

III. 4. PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

- ♦ Microcal Origin™ (versão 5.0): Integração de picos analíticos e transporte de dados espectrais em formato ASCII.
- ♦ Matlab for Windows (versão 4.0) e rotinas compatíveis, tais como: 1) PLS Toolbox (versão 1.5): Construção dos modelos de calibração multivariada; 2) Select: Seleção de variáveis, rotina desenvolvida pelo grupo de pesquisa da Profa. Márcia M. C. Ferreira (IQ-UNICAMP).

III. 5. CIMENTO PORTLAND

III. 5.1. CIMENTO SINTÉTICO

Os padrões sintéticos de cimento foram preparados a partir da mistura de reagentes, tais como: Óxido de Cálcio (CaO – Carlo Erba), Óxido de Silício (SiO_2 – Baker Analysed), Óxido de Alumínio (Al_2O_3 – Riedel de Hæn), Óxido Férrico (Fe_2O_3 – Merck), Enxofre Sublimado (S_6 - Reagen), Óxido de Magnésio (MgO - Nuclear), Nitrato de Potássio (KNO_3 - Merck) e Óxido de Manganês (MnO_2 – Merck).

Todos os reagentes foram previamente peneirados, sendo que apenas a fração compreendida entre 195-330 mesh foi utilizada no preparo das misturas. Previamente, os reagentes foram secos em estufa, a 100°C por cerca de 12 h, sendo posteriormente mantidos em dessecador. Os reagentes foram pesados em balança analítica e 22 misturas foram preparadas. Cada um dos padrões sintéticos apresentou aproximadamente 5.0 g de massa final com as composições apresentadas na Tabela 2.

Inicialmente, a homogeneização amostral foi realizada em béquer de 100 mL, simplesmente pela mistura mecânica dos 8 reagentes, com auxílio de uma bagueta.

Posteriormente, a todos os padrões de calibração foram adicionados 10.00 mL (ou 20,00 mL para os CimS3, CimS12 e CimS19) de Acetona (Nuclear), com intuito de formar uma suspensão mais fácil de ser homogeneizada. Com auxílio de uma bagueta, a mistura foi agitada até que toda a acetona fosse evaporada.

Tabela 2: Composição dos Padrões de Cimento Sintético

Padrões	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Concentração (%)		MgO	K ₂ O	MnO ₂
				Fe ₂ O ₃	SO ₃			
CimS1	67.65	21.78	4.23	2.10	4.22	0.85	0.69	0.23
CimS2	63.12	24.18	3.43	3.86	1.64	4.29	0.17	0.11
CimS3*	69.25	18.25	6.09	1.05	1.32	1.88	1.37	0.02
CimS4	61.90	25.41	4.56	0.31	3.81	3.90	1.01	0.21
CimS5	69.01	19.28	3.65	4.66	5.05	0.52	0.28	0.25
CimS6	68.84	18.42	5.56	0.38	3.32	3.32	0.93	0.16
CimS7	60.28	26.49	4.74	4.28	4.03	2.15	0.18	0.06
CimS8	65.35	22.50	5.99	3.00	1.85	1.29	0.40	0.27
CimS9	61.68	28.58	5.94	0.29	5.17	0.70	0.17	0.36
CimS10	66.94	19.98	3.91	3.29	2.58	2.89	0.77	0.31
CimS11	63.90	19.51	5.86	4.76	1.61	4.76	0.21	0.11
CimS12*	66.04	22.70	4.33	2.27	2.32	1.04	1.25	0.01
CimS13	59.16	21.52	5.16	5.60	4.55	3.45	1.51	0.05
CimS14	71.33	17.05	3.82	3.62	4.00	1.49	0.50	0.02
CimS15	65.03	18.44	6.49	4.55	4.84	0.97	1.12	0.18
CimS16	68.13	23.16	4.98	0.34	2.44	1.72	0.18	0.29
CimS17	69.86	19.86	3.56	2.52	2.08	0.74	1.17	0.13
CimS18	63.90	25.33	5.73	0.32	3.83	2.64	0.16	0.20
CimS19*	69.54	18.75	3.02	4.84	5.53	0.40	0.57	0.01
CimS20	58.90	25.73	5.79	3.22	4.51	4.06	0.19	0.08
CimS21	54.01	26.99	7.60	0.44	4.00	5.61	1.68	0.16
CimS22	55.01	24.99	6.00	0.60	5.00	5.21	2.79	0.20

* As amostras assinaladas foram produzidas de maneira a obter 10.0 g do padrão sintético.

III. 5.2. PADRÕES SECUNDÁRIOS E CERTIFICADOS DE CIMENTO PORTLAND

Todos os padrões secundários de Cimento Portland foram gentilmente cedidos por indústrias cimenteiras (Votoran – CimR1 à CimR15 e Itambé – CimQ2, CimQ3, CimQ4), enquanto que as amostras certificadas de cimento (SRM1887 – CimL26 e SRM1888 – CimL27) foram fornecidas pelo Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR). A Tabela 3 mostra a composição fornecida pelos doadores de cada um dos materiais.

Tabela 3: Composição dos Padrões de Cimento

Padrões	Concentração (%)						K ₂ O
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	
CimR1	44.76	27.90	10.11	3.63	3.19	4.53	1.36
CimR2	44.86	27.89	10.16	3.43	3.26	4.66	1.36
CimR3	42.39	29.93	10.90	3.73	3.01	4.64	1.39
CimR4	42.37	29.57	10.89	3.71	3.17	4.51	1.38
CimR5	44.65	28.48	9.89	3.82	3.16	4.79	1.35
CimR6	59.73	18.93	4.48	2.85	3.46	5.88	0.88
CimR7	60.85	18.20	4.27	2.78	3.30	5.84	0.89
CimR8	60.49	18.74	4.13	2.87	3.24	5.25	1.09
CimR9	60.45	18.91	4.22	2.89	3.04	5.25	1.12
CimR10	60.15	19.22	4.42	2.90	3.05	5.30	1.08
CimR11	50.10	24.27	8.03	3.08	3.18	4.81	1.15
CimR12	49.70	24.35	8.01	3.04	3.03	4.88	1.03
CimR13	50.40	24.04	7.83	3.03	3.33	4.85	1.04
CimR14	36.69	34.88	13.99	3.87	2.69	4.03	1.61
CimR15	37.88	34.06	13.45	3.81	2.64	4.16	1.60
CimQ2	54.63	25.26	7.62	2.13	1.63	3.83	0.49
CimQ3	46.17	30.69	8.12	3.28	1.61	4.68	1.15
CimQ4	57.34	21.75	4.96	3.68	2.87	1.91	1.04
CimL26	62.88	19.98	5.59	2.16	4.61	1.26	1.27
CimL27	63.78	20.86	5.35	3.18	3.16	0.71	0.56

III. 5.3. ANÁLISE POR FRX

As amostras de cimento (sintético, real e certificado) foram analisadas pelo equipamento de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva na forma de pó solto. Foram utilizados dois modos de aquisição de dados: o modo “Quali-Quant”, para a obtenção de dados para a calibração multivariada e o “Quantitative”, para obtenção de dados para a metodologia convencional e parâmetros fundamentais. As condições instrumentais utilizadas para a análise destas amostras estão apresentadas na Tabela

4.

Tabela 4: Condições instrumentais utilizadas na obtenção dos espectros de interesse via EDXRF.

Modo de Aquisição	Analitos	Colimador	Atmosfera	Filtro	KV	μA
Quali-Quanti	Todos	10 mm	vácuo	nenhum	50	100
Quantitative	Mg, Al, Si, Ca	10 mm	vácuo	nenhum	15	100
	Fe	10 mm	vácuo	nenhum	50	100

III. 6. CALCÁRIOS

III. 6.1. PREPARO DE SOLUÇÕES

♦ Solução de NaOH 20% (m/v): Foi preparada a partir do Hidróxido de Sódio (NaOH – CRQ) em pastilhas. Pesou-se cerca de 50 g do hidróxido, que foi dissolvido e diluído a 250 mL com água desionizada.

♦ Solução de EDTA ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$): Foi preparada a partir do sal dissódico do ácido Etilenodiaminotetraacético ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merck). Após seco em estufa a 90°C por 2 h, 22.3356 g do sal foram dissolvidos e levados a 2000 mL com água desionizada.

♦ Indicadores (Calcon® ou Negro de Eriocromo T): A solução sólida foi preparada pela adição de 0.1 g do respectivo indicador em 10 g de NaCl (Ecibra) com posterior homogeneização da mistura.

♦ Solução Tampão pH 10: Foi preparada a partir de Cloreto de Amônio (NH_4Cl – Synth) e Hidróxido de Amônio concentrado (NH_4OH – Vetec). Foram dissolvidos 53.51 g do sal NH_4Cl com aproximadamente 100 mL de água desionizada e adicionados 350 mL do NH_4OH . Posteriormente, a mistura foi levada a 1000 mL com água desionizada.

III. 6.2. ANÁLISE POR VIA ÚMIDA

Os procedimentos de abertura das amostras de calcário, bem como a análise por via úmida, foram realizados com base nos procedimentos descritos por Baccan e colaboradores [86].

As amostras de calcário foram inicialmente trituradas e peneiradas até que todas as amostras tivessem uma granulometria compreendida entre 100-330 mesh. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 2 h, sendo mantidas posteriormente em dessecador.

Em um béquer de 250 mL, pesou-se cerca de 1.0000 g da amostra de calcário. Adicionaram-se 10 mL de água desionizada e posteriormente 20 mL de HCl concentrado (Merck) gota a gota. Um vidro de relógio foi utilizado para tampar o béquer, evitando-se assim a perda de amostra devido a sua efervescência. A digestão ácida foi realizada aquecendo-se a solução durante 15 minutos, tomando-se o cuidado de não permitir a ebulição da mesma. Posteriormente, foram adicionados mais 40 mL de água desionizada, com manutenção do aquecimento por mais 5 minutos.

Sem permitir o resfriamento da solução, esta foi filtrada em papel de filtro

quantitativo (Whatman – 40, sem cinzas), recolhendo-se o filtrado diretamente em balão volumétrico de 200 mL. Lavou-se o papel de filtro com pequenas porções de HCl 1% a quente. O balão foi então resfriado e procedeu-se à diluição até 200 mL com água desionizada. A partir desta fração líquida, determinou-se Ca(II) por complexometria com EDTA em pH 12 (adição de 5 mL de solução de NaOH 20%) utilizando-se como indicador o Calcon® e 5 mL de solução de trietanolamina 1:1 (v/v) como complexante para interferentes. A determinação conjunta de Ca(II) e Mg(II) foi realizada em pH 10 (adição de 15 mL de solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) utilizando-se negro de Eriocromo T como indicador.

Para a quantificação de ferro e alumínio por via úmida, o filtrado foi analisado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização em chama.

O papel de filtro contendo o resíduo insolúvel da digestão ácida foi dobrado e colocado em um cadinho de porcelana previamente aferido. Este foi então aquecido em chama de bico de Bunsen até a total queima do papel de filtro. Tanto a fração insolúvel quanto às amostras originais de calcário foram levadas a mufla e calcinadas a 950 °C por 1 h. A partir dos resultados gravimétricos obteve-se então a quantificação de insolúveis (basicamente SiO_2) e a perda ao rubro.

III. 6.3. ANÁLISE POR FRX

As amostras de calcários foram analisadas em dois equipamentos distintos: o Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF), e o Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo (WDXRF).

No caso de EDXRF, a análise das amostras de calcários e a aquisição de dados

foi realizada da mesma forma descrita no item III. 5.3.

Na análise por WDXRF, as amostras foram apresentadas na forma de pastilhas prensadas com 4 cm de diâmetro. Para tal, misturas de amostra e ligante (Wax Powder, Hoescht), na relação 9:1.5 (m/m) foram homogeneizadas utilizando-se esferas de metacrilato. Sendo que esta relação amostra/ligante é usualmente empregada na confecção de pastilhas de amostras geológicas. Posteriormente, as misturas foram prensadas à uma pressão de 1.2 ton/cm². Apesar do equipamento utilizado ser provido de programas avançados de análise, optou-se pela utilização do software "Semi-Q", em decorrência da necessidade de obtenção do espectro completo dos calcários. As condições instrumentais (Tabela 5) usadas para a análise das amostras de calcário foram as pré-estabelecidas e otimizadas pelo programa que acompanha o instrumento

Tabela 5: Condições instrumentais utilizadas na obtenção dos espectros de interesse via WDXRF.

Analitos	X-Tal	Colimador	Detetor	Filtro	Ângulo		kV	mA
					Inicial (°)	final (°)		
Te-Ce	LiF 220	150 µm	Cintil.	Cu-Zn	14.00	18.60	50	50
Mo-I	LiF 220	150 µm	Cintil.	Cu-Zn	12.00	21.00	50	50
Br-Tc	LiF 220	150 µm	Cintil.	Al	26.60	45.00	50	50
Zn-Br	LiF 220	150 µm	Cintil.	Al	42.00	62.00	50	50
V-Cu	LiF 220	150 µm	Duplex	Nenhum	61.00	125.98	50	50
K-V	LiF 200	150 µm	Flow	Nenhum	76.00	146.00	30	80
P-Cl	Ge111	700 µm	Flow	Nenhum	91.00	146.00	30	100
Si-Si	PE 002	700 µm	Flow	Nenhum	100.00	115.00	30	100
Al-Al	PE 002	700 µm	Flow	Nenhum	130.00	147.04	30	100
O-Mg	PX1	700 µm	Flow	Nenhum	21.00	60.00	30	100

III. 7. ESPÉCIES DE INTERESSE AMBIENTAL

III. 7.1. PREPARO DE SOLUÇÕES-PADRÃO

III. 7.1.1. SOLUÇÕES-PADRÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE (2000 mg L⁻¹)

♦ Solução de Chumbo (2004 mg L⁻¹): Foi preparada a partir de Nitrato de Chumbo (Pb(NO₃)₂ - Ecibra). Após seco em estufa a 100 °C por 24 h, 1.6018 g do sal foram dissolvidos e levados a 500 mL com solução de HNO₃ 0.1 mol L⁻¹ [87].

♦ Solução de Arsênio (V) (2000 mg L⁻¹): Foi preparada a partir do sal dissódico do ácido arsênico (Na₂HAsO₄·7H₂O – Carlo Erba). Foram solubilizados 4.1647 g do sal com H₂O desionizada e, posteriormente, diluído a 500 mL [88].

♦ Solução de Brometo (2009 mg L⁻¹): Foi preparada a partir de Brometo de Potássio (KBr – Carlo Erba). Após seco em estufa a 100 °C por 24 h, 1.4965 g do sal foram dissolvidos com H₂O desionizada e posteriormente, levados a 500 mL [87].

♦ Solução de Ítrio (2003 mg L⁻¹): Foi preparada a partir de Óxido de Ítrio (Y₂O₃ Carlo Erba). Após seco em estufa a 100 °C por 24 h, uma massa de 1.2717 g do óxido foi inicialmente tratada com 20 mL de solução de HNO₃ 1:1 (v/v) (Ecibra). A mistura foi aquecida até a total dissolução do óxido. Posteriormente, a solução resultante foi diluída até 500 mL com água desionizada [89].

III. 7.1.2. SOLUÇÕES DE TRABALHO

♦ 20.0 mg L⁻¹: Para cada uma das soluções-padrão estoque de Pb(II), As(V) e Br⁻,

foram realizadas duas diluições para a obtenção das soluções de trabalho. Na primeira diluição, uma alíquota de 10.00 mL de uma solução padrão foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e seu volume completado com água desionizada. A partir desta diluição foi realizada uma segunda, na qual uma alíquota de 5.0 mL foi transferida para balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com água desionizada.

♦ **200 mg L⁻¹**: No caso da solução padrão estoque de Y(III), foi realizada apenas uma diluição para a obtenção da solução trabalho. Uma alíquota de 2.50 mL da solução padrão foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e seu volume completado com água desionizada.

III. 7.1.3. ATIVAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA (RTI)

A Resina de Troca Aniônica (RTA) fortemente básica (Dowex – 1X8-400) e a Resina de Troca Catiônica (RTC) fortemente ácida (Dowex – 50X8-400), ambas com granulometria na faixa de 200-400 mesh, foram previamente ativadas.

A RTA tendo o cloreto como forma iônica, foi mantida em solução de NaCl 1.0 mol L⁻¹ sob agitação durante aproximadamente 4 h. O sólido foi filtrado a vácuo em funil de placa porosa recoberto por membrana de éster de celulose. A lavagem foi realizada com água desionizada até remoção completa de íons cloreto da resina. Para tal caracterização, o filtrado foi testado com solução de nitrato de prata 0.1 mol L⁻¹ (AgNO₃ - Synth), até que não ocorresse mais precipitação de cloreto de prata (AgCl - precipitado branco).

No caso da RTC tendo H^+ como forma iônica, a mesma foi mantida em solução de HCl 1.0 mol L^{-1} sob agitação durante aproximadamente 4 h. O sólido foi recolhido por filtração a vácuo em funil de placa recoberto por membrana de éster de celulose. A lavagem foi realizada com água desionizada até pH neutro.

III. 7.2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

III. 7.2.1. PREPARO DAS MISTURAS PADRÃO

Foram preparados 31 padrões sintéticos aquosos, cada um deles composto por diferentes quantidades dos dois analitos (chumbo e arsênio) e o interferente (bromo). Para tal, quantidades conhecidas das soluções de trabalho de Pb(II), As(V) e Br^- , bem como $500 \mu\text{L}$ da solução do padrão interno (solução trabalho de Y(III)) foram colocadas em um balão volumétrico de 10 mL e completado até o volume final com água desionizada. O planejamento experimental utilizado para compor as 31 misturas sintéticas responsáveis pelo desenvolvimento dos modelos de calibração pode ser visualizado na Figura 14.

Os padrões 1, 5, 9, 11, 17 descritos na Figura 14 foram preparados com três diferentes concentrações do interferente (0.4 mg L^{-1} , 1.5 mg L^{-1} e 3.9 mg L^{-1}). Este procedimento origina mais 10 padrões, representados pelas seguintes relações:

Pad 1 ($[Br^-] = 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 22 ($[Br^-] = 1.5 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 23 ($[Br^-] = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$)

Pad 5 ($[Br^-] = 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 24 ($[Br^-] = 1.5 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 25 ($[Br^-] = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$)

Pad 9 ($[Br^-] = 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 26 ($[Br^-] = 1.5 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 27 ($[Br^-] = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$)

Pad 11 ($[Br^-] = 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 28 ($[Br^-] = 1.5 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 29 ($[Br^-] = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$)

Pad 17 ($[Br^-] = 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 30 ($[Br^-] = 1.5 \text{ mg L}^{-1}$) = Pad 31 ($[Br^-] = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$)

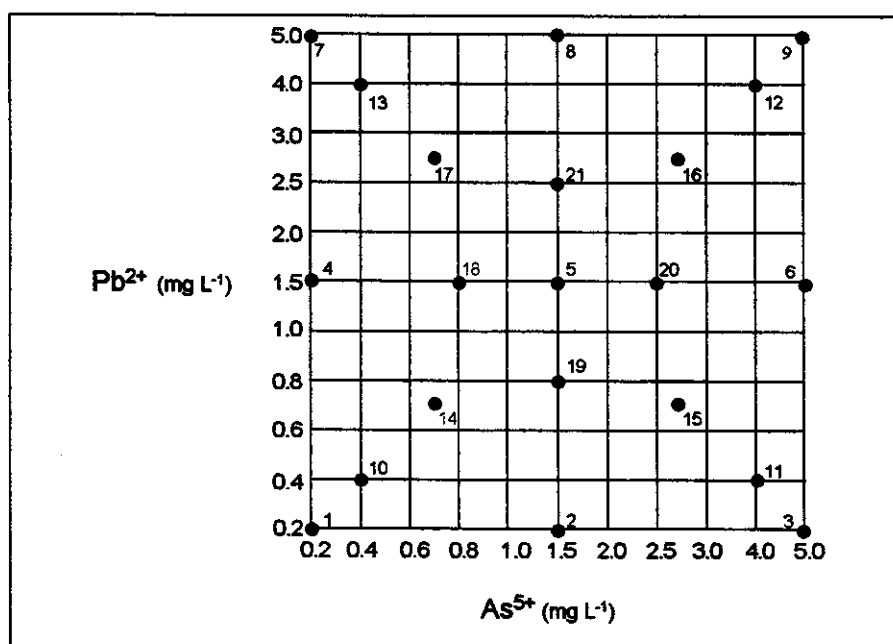


Figura 14: Composição das espécies de interesse nas misturas produzidas.

III. 7.2.2. PREPARO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À EXTRAÇÃO POR RTI

Os procedimentos de extração dos elementos de interesse (chumbo e arsênio) foram realizados de forma idêntica e individual. Através de um processo de batelada, utilizou-se 0.05 g da RTC juntamente com 0.05 g de RTA em um sistema com 25.00 mL da solução contendo 100 mg L⁻¹ do analito e agitação magnética por 1 h. A fração não extraída foi separada por filtração a vácuo enquanto a mistura de resinas foi levada para eluição com 25.00 mL de solução de HCl 1.0 mol L⁻¹ mantida sob agitação por 1 h.

A partir dos sobrenadantes obtidos tanto nas extrações de Pb(II) e As(V), quanto em suas respectivas eluições, foram preparadas 4 misturas contendo diferentes concentrações de ambos os analitos, 1.6 mg L⁻¹ do interferente e 10 mg L⁻¹ do padrão interno.

EXTRAÇÃO: EXT1 → 5 mL Pb(II) + 500 µL As(V) + 800 µL Br + 500 µL Y(III)

EXT2 → 7 mL Pb(II) + 500 µL As(V) + 800 µL Br + 500 µL Y(III)

ELUIÇÃO: ELU1: → 400 µL Pb(II) + 500 µL As(V) + 800 µL Br + 500 µL Y(III)

ELU2: → 200 µL Pb(II) + 300 µL As(V) + 800 µL Br + 500 µL Y(III)

III. 7.3. ANÁLISE POR FRX

As medidas de emissão fluorescente das amostras de interesse ambiental foram realizadas na linha de XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas–SP). Uma descrição mais detalhada desta linha foi realizada por Perez e colaboradores [90]. As amostras aquosas foram apresentadas na forma de um filme fino, obtido pela deposição de 5µL de cada uma das amostras sobre a superfície de um refletor de Lucite™ (30 mm de diâmetro). Posteriormente, as placas foram colocadas em um dessecador contendo sílica, onde permaneceram até completa eliminação do solvente.

Para a excitação dos elementos de interesse foi utilizado um feixe de luz branca (policromático) submetido a um filtro de alumínio de espessura 0.5 mm (para diminuição da intensidade da radiação primária). O feixe refletido proveniente da amostra foi colimado (1.0 mm) e a detecção feita a partir de um detetor semiconductor de Si(Li).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. CIMENTO PORTLAND

IV.1.1. Homogeneização da Amostra

Na indústria cimenteira, o processo de calibração da técnica de FRX é executado com padrões certificados, fato que encarece significativamente a metodologia de controle de qualidade. Como o objetivo é diminuir os custos de análise, a proposta estudada neste presente trabalho envolve o uso de padrões de calibração preparados a partir de sais ou óxidos. Em decorrência disto, alguns cuidados tiveram que ser tomados para garantir a homogeneidade e, conseqüentemente, a reprodutibilidade das amostras produzidas.

Para verificar a homogeneidade dos padrões preparados e o efeito do pré-tratamento proposto (homogeneização na forma de uma suspensão em acetona), um estudo de reprodutibilidade foi realizado. O critério de reprodutibilidade foi fundamentado no desvio padrão observado nos sinais de emissão de todos os elementos (medidos em quadruplicata), utilizando-se 4 padrões sintéticos escolhidos aleatoriamente, cujos resultados foram confrontados com medidas de um padrão certificado de cimento Portland (Associação Brasileira de Cimento Portland, Referência Q2). Através dos dados apresentados na Tabela 6, é possível verificar que a simples mistura mecânica dos sais não é suficiente para garantir uma homogeneidade comparável com a do padrão certificado.

No caso particular de Mg e Al, a irreprodutibilidade está relacionada também com a sua baixa concentração relativa. Nas condições de análise, não foi possível

observar sinais de emissão característicos e bem definidos para estes elementos (Figura 15). Como consequência, a integração realizada traz muita informação decorrente da radiação de fundo.

Tabela 6: Desvio padrão relativo (%) dos sinais de emissão dos padrões preparados por mistura mecânica dos sais e óxidos.

Padrão	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	K (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)
Q2	1.75	1.96	1.70	1.61	1.64	1.30	3.53	2.50
12	6.54	1.71*	3.39	1.29*	4.48	3.38	8.69	3.08*
16	2.72*	4.20	10.17	7.41	1.12*	2.13*	2.83*	2.51*
20	4.11	0.63*	3.20	6.17	3.33	3.52	2.78*	4.84
22	4.66	6.74	9.67	2.07*	4.59	0.33*	6.93	6.87

* Desvios considerados aceitáveis (com intervalo de confiança de 95% do padrão certificado)

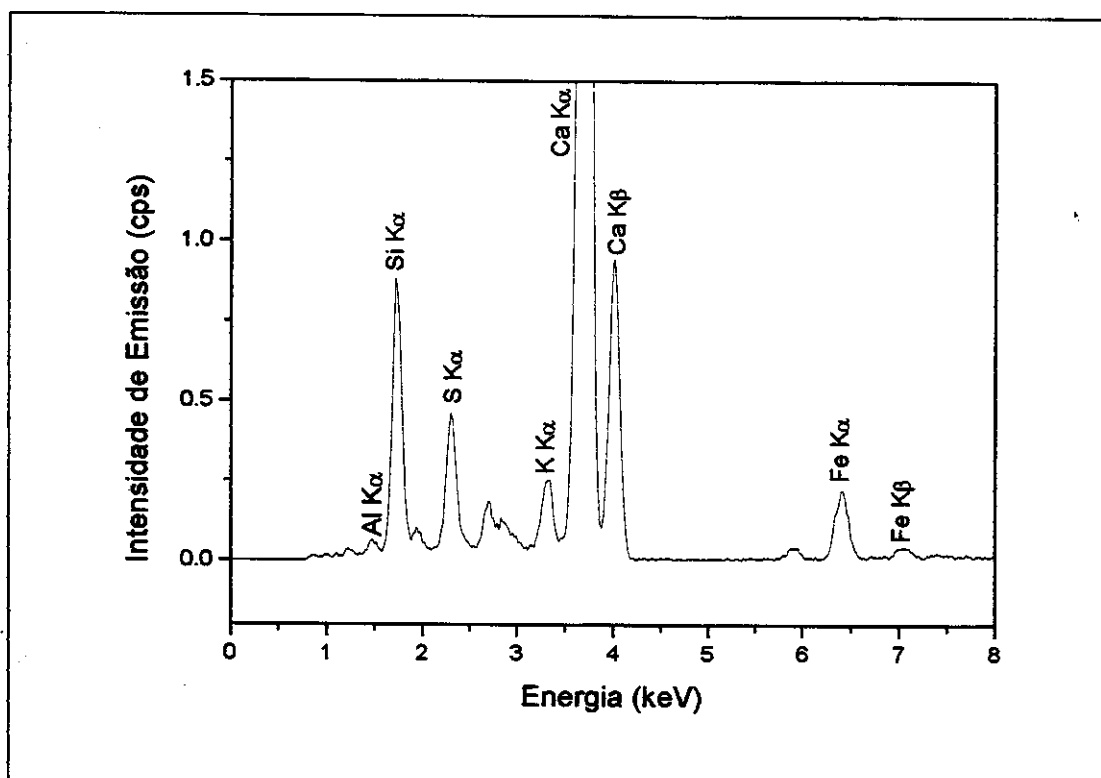


Figura 15: Espectro típico do cimento sintético.

Além destas considerações, é importante destacar que as amostras de cimento Portland (certificadas ou não) devem apresentar uma homogeneidade naturalmente maior que aquela conseguida com misturas sintéticas, uma vez que as altas temperaturas do processo de produção favorecem a formação de compostos que aumentam a sua homogeneidade. Para ilustrar esta diferença, é suficiente mencionar que uma mistura mecânica de óxidos de silício e cálcio nunca poderá apresentar o mesmo grau de homogeneidade que uma amostra de silicato de cálcio.

Para facilitar a homogeneização dos sais e óxidos precursores, uma mistura mecânica na presença de acetona foi testada. Desconsiderando-se Mg e Al, cuja falta de reprodutibilidade decorre dos motivos explicitados acima, uma melhora geral pode ser observada na reprodutibilidade dos sinais de interesse (Tabela 7).

Tabela 7: Desvio padrão relativo (%) dos sinais de emissão dos padrões preparados por suspensão dos sais e óxidos em acetona.

Padrão	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	K (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)
Q2	1.75	1.96	1.70	1.61	1.64	1.30	3.53	2.50
12	1.91*	11.90	5.18	1.52*	2.21*	2.81*	4.24*	2.73*
16	1.06*	16.23	2.29*	1.60*	3.45	4.84	1.30*	1.88*
20	3.66*	11.08	1.81*	5.13*	2.44*	5.98	5.98*	7.93
22	4.83	16.91	1.08*	2.96*	3.96*	5.68	3.64*	0.41*

* Desvios considerados aceitáveis (com intervalo de confiança de 95% do padrão certificado)

• Desvios menores que os apresentados pelas amostras não tratadas com acetona.

Embora estes resultados evidenciem a impossibilidade de se atingir graus de homogeneidade comparáveis aos observados nos padrões certificados, e mesmo que alguns dados da Tabela 7 apresentem-se piores que aqueles mostrados na Tabela 6, o

segundo procedimento proposto foi considerado mais satisfatório, sendo portanto, adotado no preparo dos padrões empregados na construção dos modelos analíticos utilizados na análise de cimentos Portland.

IV.1.2. Padrões Sintéticos vs Padrões de Cimento Portland

Procurando-se verificar a representatividade das amostras sintéticas produzidas, uma Análise por Componentes Principais (PCA) foi executada, utilizando-se todas as amostras de cimento disponíveis (sintético e real). A análise foi realizada por processamento de toda a faixa espectral que contém informação relevante (0.80 a 10.0 KeV), assim como selecionando-se apenas os sinais de emissão dos elementos de interesse.

Como técnica de transformação de dados foi empregada a função $\log_{10}$, acompanhada de alisamento e/ou normalização. Neste último caso, foram utilizados dois tipos de fatores de normalização. O primeiro é baseado em uma função (Eq. 13) que leva em consideração os valores mínimos e máximos de emissão, enquanto que o segundo corresponde ao sinal de emissão máximo (cps) proporcionado pela fonte instrumental ($Rh\ L\alpha$), a qual sofre influência de toda a composição amostral.

Como procedimentos de pré-processamento de dados, foram testados o autoescalamento e a centralização na média.

$$x(\text{norm})_j = (x_j - \min(x_i)) / (\max(x_i) - \min(x_i)) \quad \text{Eq.13}$$

Apesar das várias tentativas e testes realizados nesta etapa, todos os PCA's evidenciaram diferenças significativas entre as amostras sintéticas e reais. Para ilustrar

esta constatação apenas um dos estudos será apresentado, estudo este que corresponde a um modelo PCA com as seguintes características: dados espectrais considerando-se apenas os sinais de emissão, aplicando-se $\log_{10}$ e normalização como transformação (Figura 16) e dados centrados na média como pré-processamento.

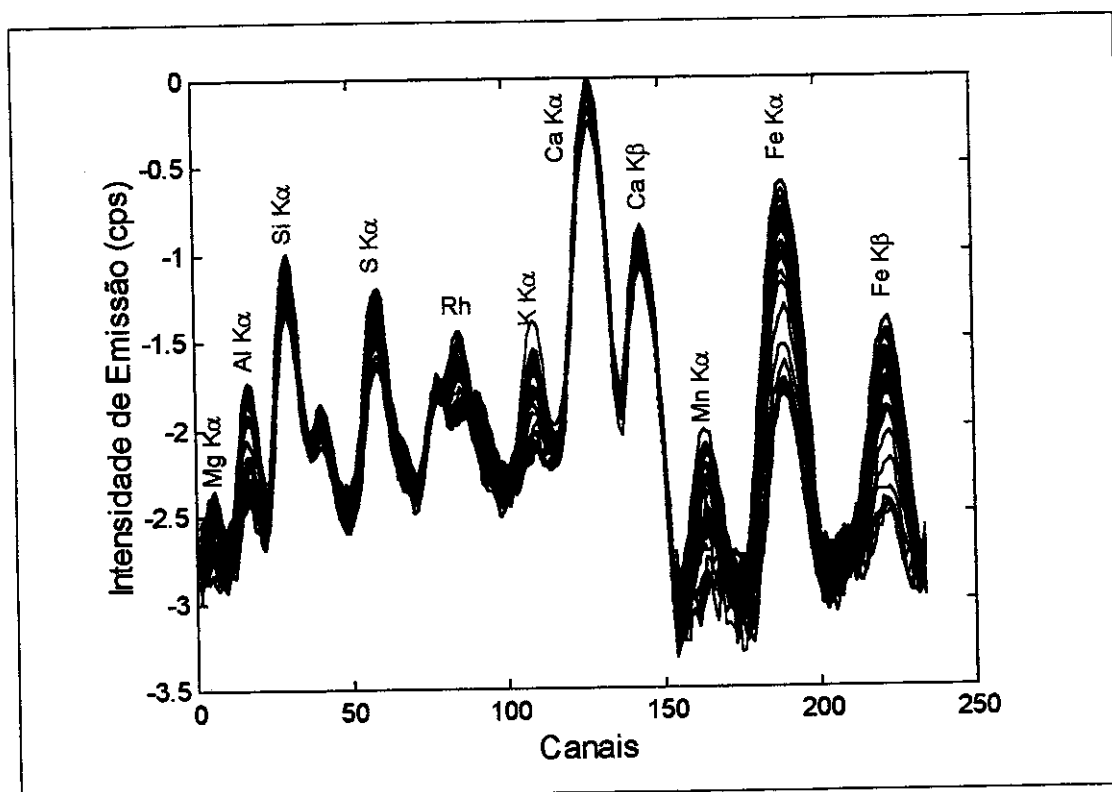


Figura 16: Dados espectrais utilizados no primeiro PCA.

Neste modelo, a análise de *scores* e *loadings* indica que oito amostras apresentam altos valores de *scores* na 1ª Componente Principal (amostras 4, 6, 9, 16, 18, 21 e 22, Figura 17A), separação que é devida, principalmente, ao sinal de emissão de Fe K α (Figura 17B, canais 175-230). Uma análise mais detalhada destes resultados sugere que esta discriminação não é devida a falta de representatividade das amostras em questão (todas sintéticas), e sim às baixas concentrações relativas de Fe₂O₃.

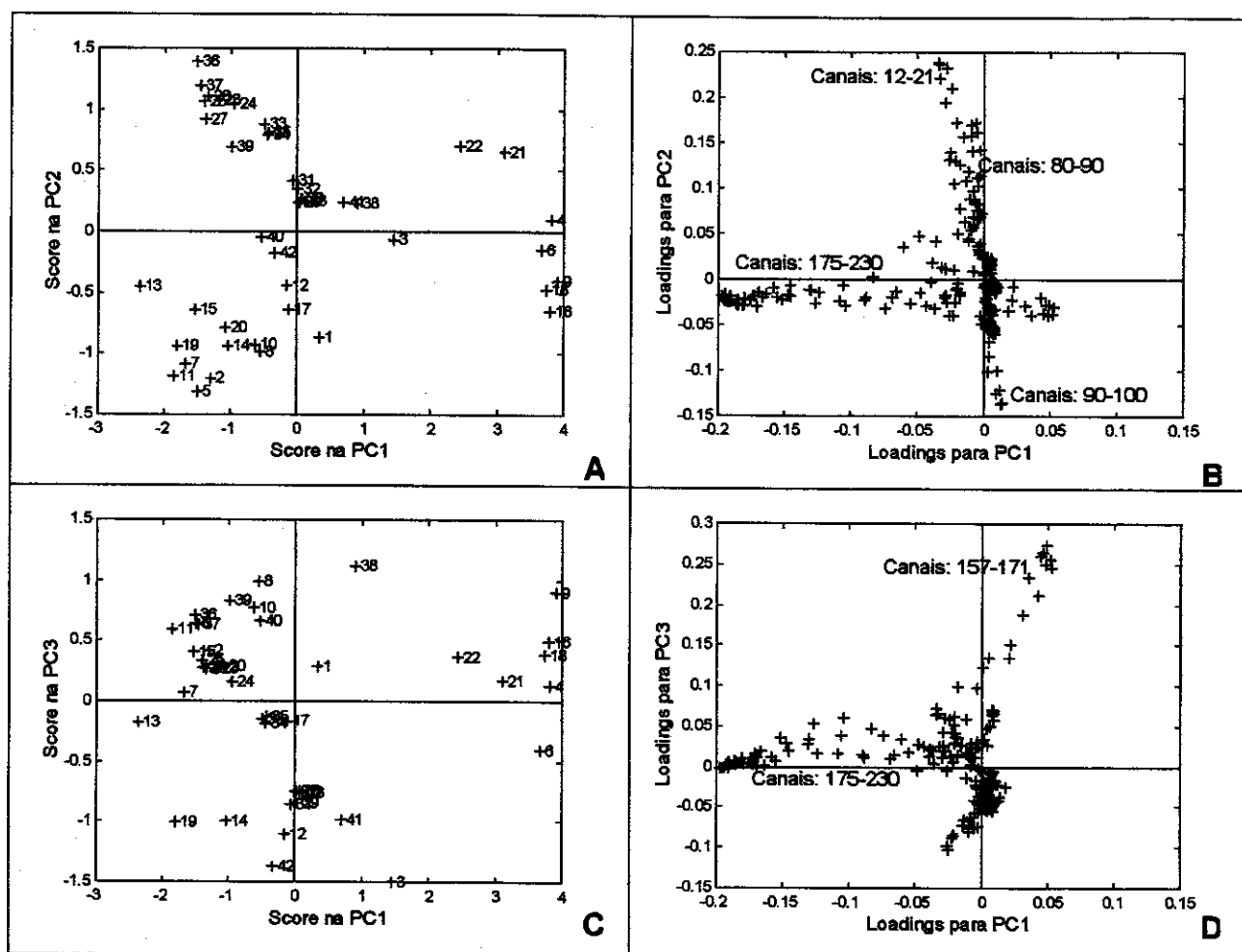


Figura 17: Gráficos de scores e *loadings* do PCA para análise de amostras de cimento sintético e real.

O caso mais importante, e que merece maior destaque, está representado na 2ª componente principal (CP). Esta é a responsável pela distinção entre as amostras de cimento sintético das amostras de cimento real (Figura 17A). Observando-se o gráfico de *loadings* (Figura 17B), foi possível determinar que esta diferenciação é decorrente de várias regiões espectrais. No caso dos cimentos reais, foi possível verificar que todas estas amostras se agrupam na região positiva dos scores da PC2 (amostras 23 a 42). Este comportamento é decorrente de duas regiões espectrais, uma que engloba o

sinal de emissão de Al K α (canais 12 a 21), e outra na região espectral do sinal de emissão da fonte (linha Rh L α , canais 80 a 90).

Inversamente às amostras reais, os cimentos sintéticos se agrupam na região negativa dos scores da PC2 (amostras 1 a 22). De acordo com o gráfico de *loadings*, este comportamento é decorrente de parte da região espectral do sinal de emissão da fonte, mais precisamente da linha de emissão Rh L β (canais 91 a 100). Tendo em vista que esta região é influenciada por toda a composição da amostra, provavelmente a existência de um ou mais elementos presentes somente nas amostras de cimento real é responsável por uma deformação nesta região, que por sua vez é identificada pela metodologia multivariada utilizada (PCA).

De acordo com os gráficos apresentados nas Figura 17C e 17D, a 3ª CP é responsável pela separação de amostras em consequência da linha de emissão Mn K α (canais 157 a 171). De fato, as amostras de cimento sintético (com concentração conhecida deste analito) localizadas na região negativa dos scores da PC3, apresentam as menores quantidades de Mn₂O₃.

Baseado nos resultados obtidos pela primeira análise por componentes principais (principalmente através dos dados da análise da PC2), optou-se pela realização de um novo PCA excluindo-se os dados espectrais da região de emissão da fonte (Rh L α e L β). A retirada destes canais não implica maiores danos para a proposta de quantificação dos principais componentes do cimento, uma vez que todos os sinais analíticos dos elementos de interesse continuam fazendo parte do espectro. Este novo modelo PCA, no entanto, continua indicando a significativa diferença existente entre o comportamento espectroquímico de ambos tipos de amostras.

Para ilustrar este fato, apresentam-se na Figura 18 os resultados obtidos na análise de *scores* (Figura 18A) e *loadings* (Figura 18B). Com exceção das amostras sintéticas 21 e 22, a PC2 continua sendo a responsável pela distinção entre cimentos sintéticos e reais. Levando-se em consideração a retirada da região espectral contendo a emissão do Rh, a análise do gráfico de *loadings* determina que as regiões espectrais responsáveis por esta distinção são: Al K α (canais 12-20) e K K α (canais 78-85).

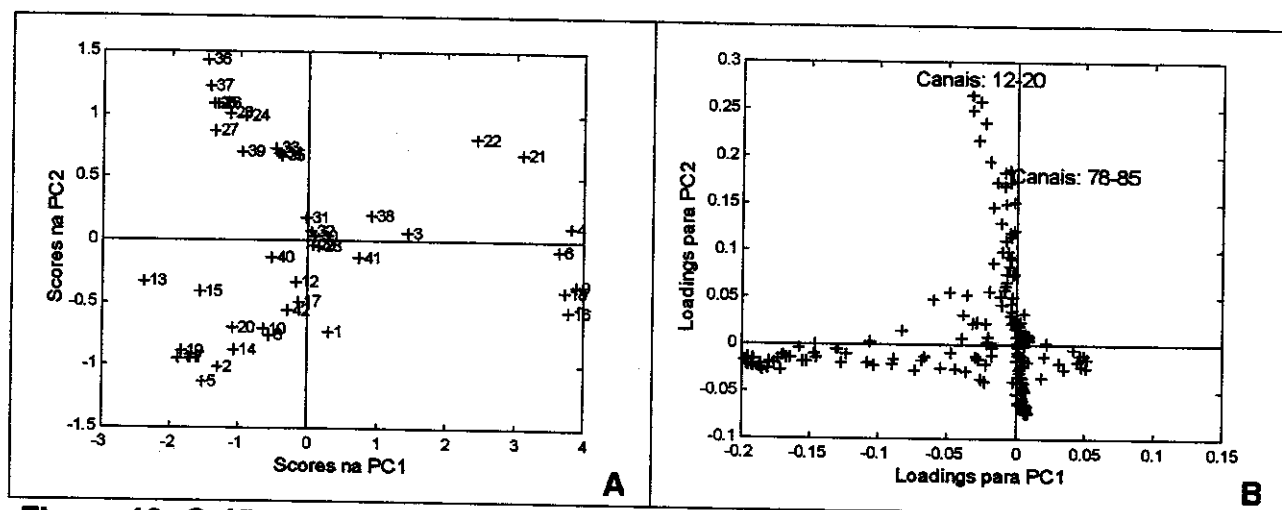


Figura 18: Gráficos de *scores* (19A) e *loadings* (19B) do PCA para análise de amostras de cimento sintético e real após retirada da região de emissão do Rh.

Em virtude da constatação de inconsistências entre padrões reais e sintéticos na região espectral que representa dois importantes analitos do controle de qualidade de cimentos (regiões que, portanto, não podem ser retiradas do estudo), optou-se por uma avaliação convencional (Figura 19) que definitivamente demonstra a falta de potencial dos padrões sintéticos para a determinação quantitativa dos elementos de interesse em amostras reais.

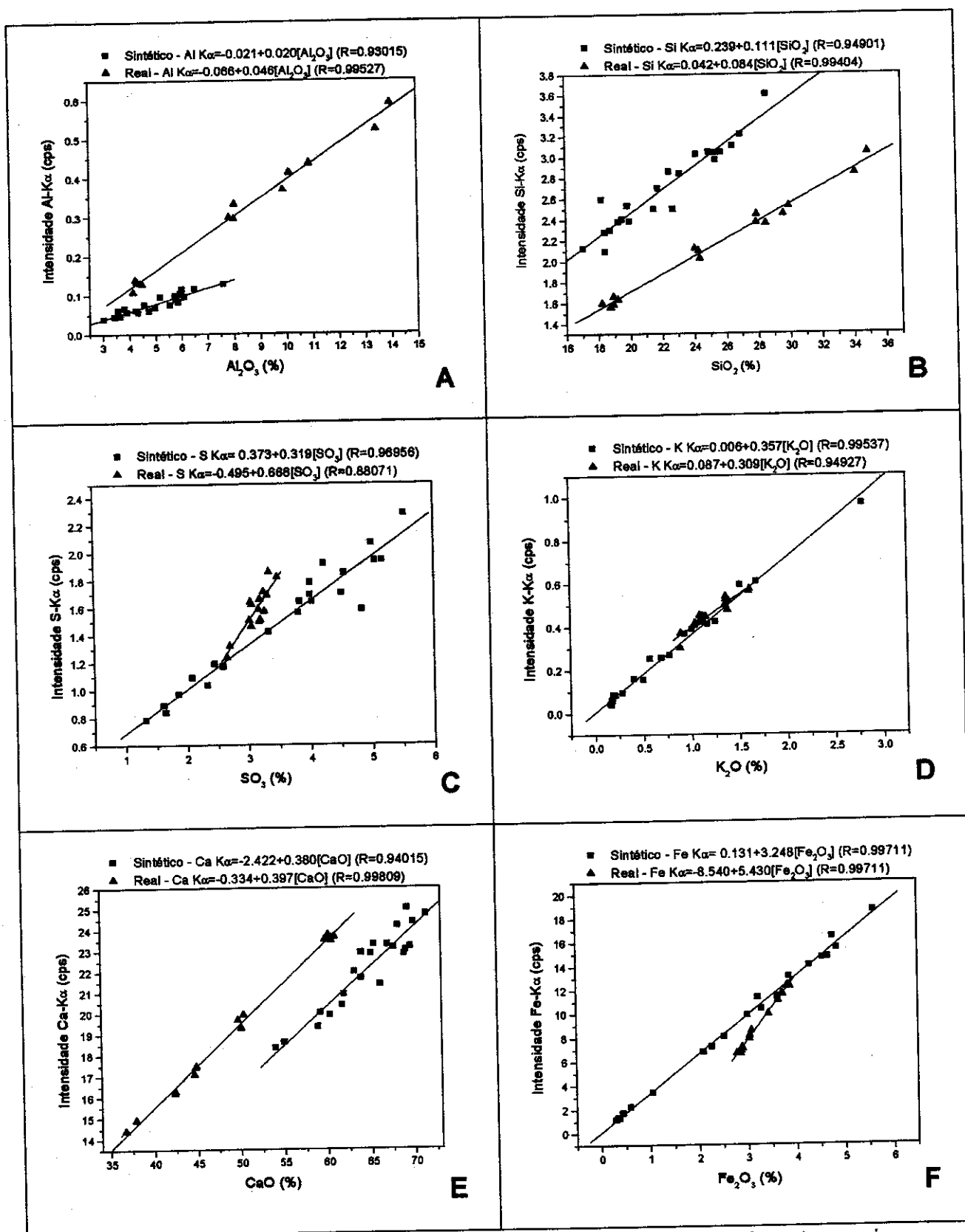


Figura 19: Curvas analíticas dos cimentos sintéticos e dos cimentos reais. (A) Al_2O_3 , (B) SiO_2 , (C) SO_3 , (D) K_2O , (E) CaO e (F) Fe_2O_3 .

Os resultados indicam que levando-se em conta apenas o critério de linearidade, ambos os conjuntos de dados (cimentos sintéticos e cimento real) fornecem modelos de calibração satisfatórios. Entretanto, a intensidade dos sinais e, em alguns casos particulares a inclinação da reta (principalmente para Al_2O_3 , SO_3 e Fe_2O_3), mostram-se bastante diferentes, o que confirma a não-representatividade dos padrões de calibração propostos. Uma vez que estas diferenças não são sistemáticas, os sinais de emissão não podem ser corrigidos por um fator comum, o que definitivamente impossibilita a utilização de padrões sintéticos na elaboração dos modelos de calibração.

Em decorrência deste conjunto de observações, a utilização de padrões sintéticos foi descartada. Desta forma, os estudos de calibração discutidos a partir deste momento envolvem, apenas, a utilização de padrões primários e secundários de cimento.

IV.1.3. Curva Analítica Convencional

Como a exclusão dos padrões sintéticos reduziu drasticamente a quantidade de amostras, optou-se por construir modelos de calibração com 15 padrões (14 padrões secundários e 1 padrão certificado) e verificar a sua capacidade de previsão para outras 5 amostras (4 padrões secundários e 1 padrão certificado).

A calibração univariada foi elaborada correlacionando-se os valores obtidos pela integração das principais linhas de emissão ($K\alpha$) dos elementos de interesse, com os valores de concentração certificados pelos fornecedores das amostras (Tabela 3). Para cada uma das curvas analíticas construídas foi calculado o respectivo intervalo de

confiança (Eq. 14) [91], critério que foi utilizado para eliminação de amostras anômalas.

$$y_{\text{pred}} \pm t_{n-2; \alpha/2} * sr \{1/n + [(x_{\text{real}} - x_{\text{med}})^2 / S_{xx}]\}^{1/2} \quad \text{Eq.14}$$

onde:

$t_{n-2; \alpha/2}$ é o valor do parâmetro t de Student para 95% de probabilidade.

y_{pred} é a intensidade de emissão prevista pelo modelo univariado para suas respectivas concentrações,

n é o número de padrões utilizados na calibração,

$\alpha/2 = 2,5\%$ (uma vez que o intervalo de confiança desejado é de 95%),

x_{real} é a concentração real de cada um dos padrões e

x_{med} é a concentração média de toda a faixa analítica.

Os valores de sr e S_{xx} são dados pelas equações 15 e 16, respectivamente.

$$sr^2 = (y_{\text{pred}} - y_{\text{real}})^2 / n - 2 \quad \text{Eq.15}$$

$$S_{xx} = \sum x_{\text{real}}^2 - [(\sum x_{\text{real}})^2 / n] \quad \text{Eq.16}$$

Todos os cálculos envolvidos na determinação do intervalo de confiança da regressão, assim como as respectivas ilustrações, são apresentados no Anexo I.

Após a detecção e retirada das amostras anômalas, as curvas analíticas foram reconstruídas, sendo os seus resultados resumidamente apresentados na Tabela 8.

Os baixos coeficientes de correlação obtidos nos modelos univariados de SO_3 e K_2O podem ser explicados pelo surgimento de importantes efeitos de matriz, fato que justifica o interesse dos pesquisadores pelo desenvolvimento de novas alternativas de

processamento capazes de corrigir estas influências [45]. Destaque particular deve ser dado ao modelo elaborado para MgO, cujo problema da alta dispersão é uma função da sua baixa concentração, e portanto, baixa intensidade do sinal de emissão, nas amostras de cimento Portland.

Tabela 8: Curvas analíticas empregando-se padrões secundários e certificados de cimento Portland.

Analito	Linha analítica	Faixa analítica	Equação da Reta	Coefficiente de regressão
Ca	K α	36.69 - 63.78	$I = 0.0240 + 0.3873 [\text{CaO}]$	0.99514
Mg	K α	0.71 - 5.88	$I = -0.0080 + 0.0089 [\text{MgO}]$	0.96563
Si	K α	18.74 - 34.88	$I = -0.0459 + 0.0866 [\text{SiO}_2]$	0.99530
Al	K α	4.13 - 13.99	$I = -0.0843 + 0.0478 [\text{Al}_2\text{O}_3]$	0.99475
Fe	K α	2.13 - 3.87	$I = -8.7275 + 5.4681 [\text{Fe}_2\text{O}_3]$	0.99378
S	K α	0.49 - 1.61	$I = -0.1581 + 0.5581 [\text{SO}_3]$	0.98083
K	K α	1.61 - 3.46	$I = 0.0976 + 0.3021 [\text{K}_2\text{O}]$	0.98204

Os erros relativos de previsão para as 5 amostras que constituem o conjunto de validação podem ser verificados na Tabela 9. A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a metodologia convencional de calibração fornece previsões de boa qualidade, especialmente quando a composição das amostras analisadas é próxima daquela apresentada pelos padrões de calibração. Os resultados da previsão para as amostras CimR1, CimR7, CimR13 e CimR15, por exemplo, são mais satisfatórios do que os observados para as amostras restantes (CimQ4 e CimL26), principalmente em função do conjunto de calibração conter 11 padrões de composição similar.

Tabela 9: Erros relativos (%) na análise de cimento pela curva analítica convencional.

Cimento	Erro (%)						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
CimR1	0.27	13.7	3.08	2.67	-0.28	-6.27	4.41
	(0.12)	(0.62)	(0.86)	(0.27)	(-0.01)	(-0.20)	(0.06)
CimR7	0.25	-11.8	4.23	7.03	1.08	0.30	1.12
	(0.15)	(-0.69)	(0.77)	(0.30)	(0.03)	(0.01)	(0.01)
CimR13	1.96	-7.84	4.12	2.43	0.33	8.41	1.92
	(0.99)	(-0.38)	(0.99)	(0.19)	(0.01)	(0.28)	(0.02)
CimR15	1.50	2.16	-2.17	-5.87	0.79	-4.92	-3.75
	(0.57)	(0.09)	(-0.74)	(-0.79)	(0.03)	(-0.13)	(-0.06)
CimQ4	-7.59	63.4	-17.1	2.22	-12.2	3.14	6.73
	(-4.35)	(1.21)	(-3.71)	(0.11)	(-0.45)	(0.09)	(0.07)
CimL26	-6.36	50.0	0.20	-10.0	20.8	-8.24	21.3
	(-4.00)	(0.63)	(0.04)	(-0.56)	(0.45)	(-0.38)	(0.27)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Para comparar a performance de todos os modelos de calibração construídos, optou-se pela utilização dos valores da Raiz Quadrada da Soma dos Erros de Previsão (RMSEP). Este parâmetro é obtido empregando-se a Eq. 17, descrita a seguir.

$$\text{RMSEP} = (\Sigma(C_{\text{Real}} - C_{\text{Prevista}})^2 / n)^{1/2} \quad \text{Eq.17}$$

onde:

C_{Real} é a concentração real,

C_{Prevista} é a concentração estimada pelo modelo e

n é o número de amostras do conjunto de validação,

O RMSEP permite uma visualização e conclusão mais imediata do aumento ou

diminuição na exatidão de cada uma das metodologias matemáticas empregadas. A Tabela 10 apresenta os dados de RMSEP de cada um dos analitos, a partir da utilização da metodologia univariada convencional.

Tabela 10: RMSEP para análise de cimentos pela curva analítica convencional.

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
RMSEP	2.46	0.69	1.66	0.44	0.26	0.22	0.12

IV.1.4. Parâmetros Fundamentais

Conforme descrito na parte introdutória deste trabalho, a metodologia de parâmetros fundamentais permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e valores de 3 parâmetros fundamentais: distribuição espectral da fonte, os coeficientes de absorção e o rendimento de fluorescência. Apesar da grande vantagem deste processamento estar relacionada com a não-necessidade de padrões de calibração, optou-se pela utilização de 1 padrão certificado (SRM 1888) para definir e, conseqüentemente, diminuir as incertezas dos coeficientes de absorção de massa e rendimentos fluorescentes, fator que pode aumentar significativamente a confiabilidade do método matemático [44,92].

Os erros relativos obtidos na análise de cimentos Portland através desta metodologia estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Erros relativos (%) na análise de cimento por parâmetros fundamentais.

Cimento	Erro (%)						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
CimR1	-8.14	-33.4	12.5	26.9	-20.0	-6.96	-17.1
	(-3.64)	(-1.51)	(3.50)	(2.72)	(-0.73)	(-0.22)	(-0.23)
CimR7	-2.49	-34.4	19.2	12.2	-15.7	2.27	-6.4
	(-1.51)	(-2.01)	(3.49)	(0.52)	(-0.44)	(0.08)	(-0.06)
CimR13	-6.98	-31.2	12.9	32.5	-26.4	12.3	-15.0
	(-3.52)	(-1.51)	(3.09)	(2.54)	(-0.80)	(0.41)	(-0.16)
CimR15	-7.8	-44.9	9.73	18.7	-24.5	-2.73	-21.6
	(-2.97)	(-1.87)	(3.32)	(2.52)	(-0.93)	(-0.07)	(-0.35)
CimQ4	-3.06	-51.5	-2.91	-3.08	-12.7	3.94	4.52
	(-1.76)	(-0.98)	(-0.63)	(-0.15)	(-0.47)	(0.11)	(0.05)
CimL26	-0.48	-34.1	13.9	4.90	-3.38	-9.09	2.28
	(-0.30)	(-0.43)	(2.78)	(0.27)	(-0.07)	(-0.42)	(0.03)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Uma análise similar à realizada para a metodologia univariada convencional pode ser feita com base nos resultados obtidos por aplicação do sistema de parâmetros fundamentais. Os resultados, em geral de menor qualidade que os obtidos pelo processo convencional (ver Tabelas 11 e 12), podem ser significativamente melhorados quando os coeficientes envolvidos no cálculo são empiricamente estabelecidos, utilizando-se um padrão de composição similar às amostras em estudo. Este fato pode ser confirmado pela significativa melhora dos resultados obtidos na previsão das amostras denominadas CimQ4 e CimL26 (Tabela 11), que apresentam uma composição mais similar ao padrão utilizado na etapa preliminar CimL27.

Tabela 12: RMSEP na análise de cimentos por parâmetros fundamentais.

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
RMSEP	2.58	1.49	2.97	1.85	0.64	0.26	0.18

IV.1.4. Metodologia de Calibração Multivariada

A metodologia de calibração multivariada foi conduzida essencialmente via processos de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), os quais foram aplicados através das duas possíveis formas operacionais (PLSR2 e PLSR1).

Os modelos foram desenvolvidos a partir das mesmas 14 amostras utilizadas na construção das curvas analíticas (item IV.1.3), reservando-se também o mesmo conjunto de 5 amostras para a fase de validação. Certamente, este procedimento possibilitará realizar uma comparação mais fidedigna entre as diversas metodologias avaliadas neste trabalho.

Os espectros foram processados na faixa compreendida entre 0.80 e 10.0 KeV (denominada de faixa espectral completa), região que inclui praticamente toda a informação analítica relevante para o controle de qualidade dos cimentos Portland.

IV.1.4.1 PLSR2

Durante a fase de calibração, o conjunto composto pelos espectros de 14 padrões foi correlacionado com as respectivas concentrações dos 7 analitos de

interesse. Nesta etapa, além da utilização dos dados espectrais na sua forma original, foram testados vários tipos de transformação (log 10, alisamento e normalização) e pré-processamento de dados (centrados na média e autoescalamento).

Com base nos vários modelos desenvolvidos, verificou-se que a capacidade de previsão do modelo é altamente influenciada pelo tipo de transformação e/ou pré-processamento utilizado. Logicamente que, combinando-se as várias alternativas processuais testadas, é possível obter inúmeros modelos de calibração, cada um dos quais pode ser satisfatório para um analito em particular. Como boa ilustração, é possível citar a melhora obtida na previsão de MgO e CaO quando se utiliza o processo de autoescalamento, que, no entanto, mostra-se deficiente na previsão dos elementos restantes. Embora preliminarmente, é importante salientar que o fato de um mesmo modelo possuir capacidade de previsão diferenciada, representa um indício de que a forma operacional PLSR1 poderá se mostrar mais satisfatória.

Na procura de um modelo que representasse adequadamente a quantificação de todo o conjunto de elementos que compõe a matriz em questão, inúmeros estudos de desenvolvimento foram realizados. Para ilustração, apenas os dois modelos de melhor resultado global serão discutidos a seguir.

O primeiro modelo PLSR2 foi desenvolvido utilizando-se dados espectrais na sua forma original, centrados na média e procedimento de validação cruzada. Neste último procedimento a calibração pode ser repetida n vezes (n = número de amostras), sendo que em cada oportunidade uma das amostras do conjunto de calibração é retirada e utilizada como amostra de previsão. Uma vez que todas as amostras tenham sido tratadas como objeto de previsão, é possível estimar a Soma dos Quadrados dos

Erros de Previsão (PRESS) dada pela Eq. 18 [62] e escolher o número de componentes principais necessários para a obtenção do menor PRESS [93].

$$\text{PRESS} = \sum (C_{\text{Real}} - C_{\text{Previsto}})^2 \quad \text{Eq.18}$$

Sendo assim, a partir do procedimento de validação cruzada foi possível verificar que após a 5ª componente principal não existe nenhum ganho significativo em termos de minimização do PRESS. Além disso, estas 5 primeiras componentes já são responsáveis pela explicação de aproximadamente 99.7% da variância dos dados (Figura 20).

Uma vez que o sistema em estudo contém 7 analitos, esperava-se que, para um adequado funcionamento do modelo PLSR2, pelo menos 7 componentes principais fossem necessárias (uma para cada elemento de interesse). O fato de apenas 5 CP serem suficientes para representar o conjunto de dados pode ser decorrente de dois fatores: i) o modelo não consegue explicar toda a informação analítica referente aos 7 analitos (destaque deve ser dado à péssima capacidade de previsão que o modelo fornece para a determinação de MgO) e/ou ii) a existência de correlação entre as concentrações dos analitos, fato que pode ser constatado para CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃ (Anexo II).

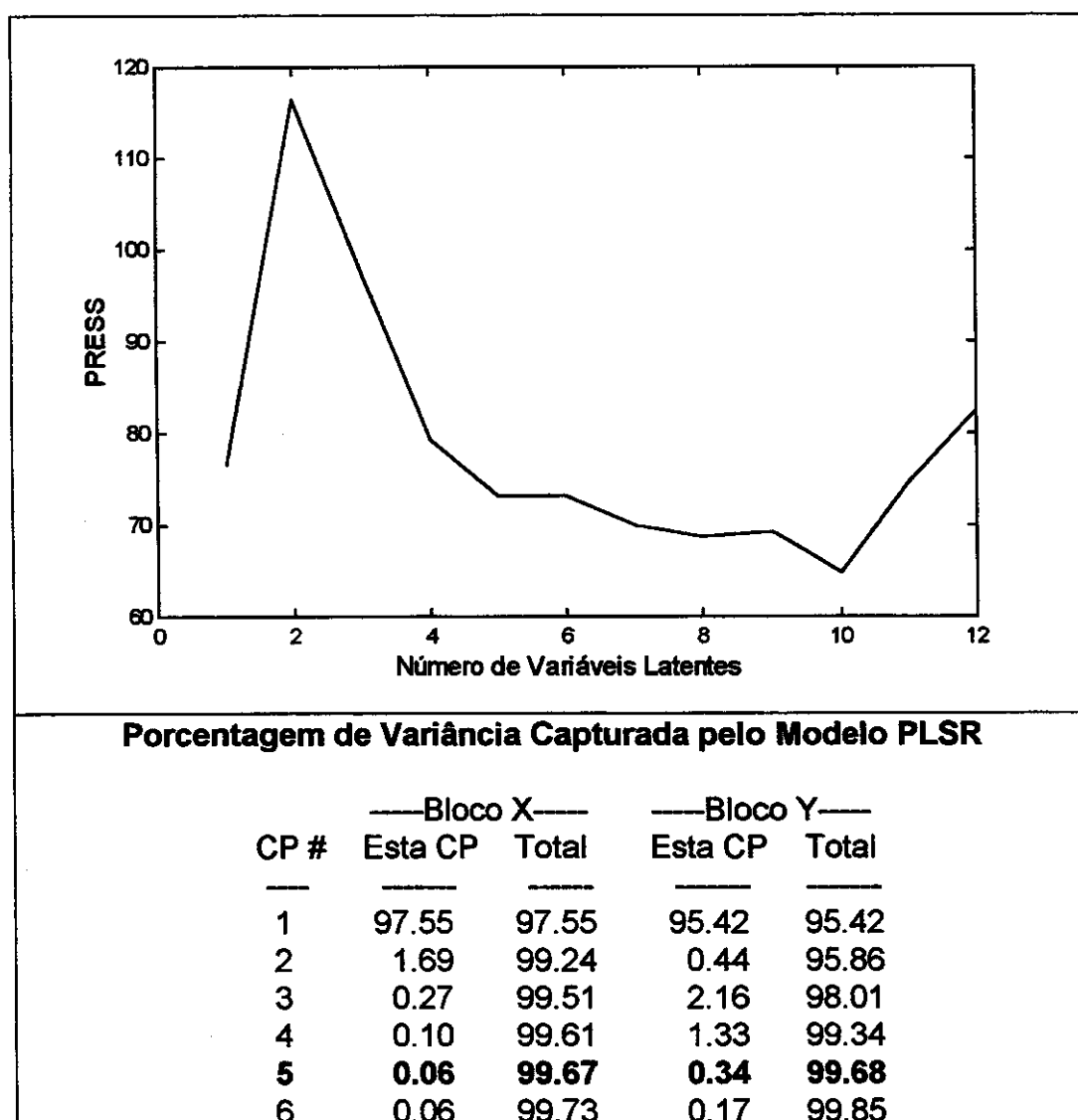


Figura 20: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).

O gráfico dos coeficientes de regressão (Figura 21) indica que existem regiões no espectro de FRX com pouca informação analítica para o controle quantitativo em questão. Basicamente, trata-se daquelas regiões que apresentam coeficientes de regressão próximos de 0 (zero). Observando-se a Figura 21, duas regiões espectrais com esta característica podem ser destacadas, aquela compreendida entre os canais 200 a 250 e após o canal 320. A retirada destas regiões, no entanto, não contribui para

uma melhora do modelo, de maneira que 5 componentes principais continuaram sendo necessárias para explicar cerca de 99.8% da variância dos dados.

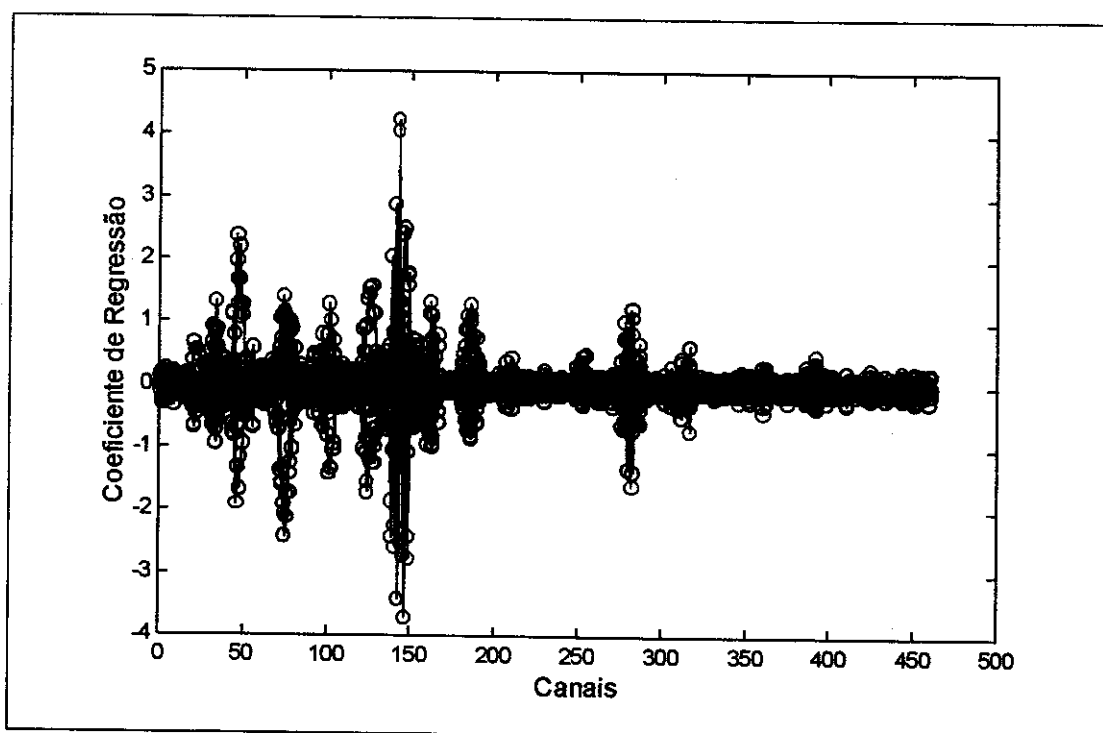


Figura 21: Coeficientes de regressão do modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).

A Figura 22 mostra que as concentrações previstas pelo modelo são muito próximas às concentrações dos padrões de calibração. Infelizmente, por se tratar de um modelo que engloba uma otimização geral de todos os analitos, a curva apresenta uma ampla faixa de concentração. Este fato faz com que a visualização do ajuste do modelo para aqueles elementos de menor concentração seja bastante prejudicada.

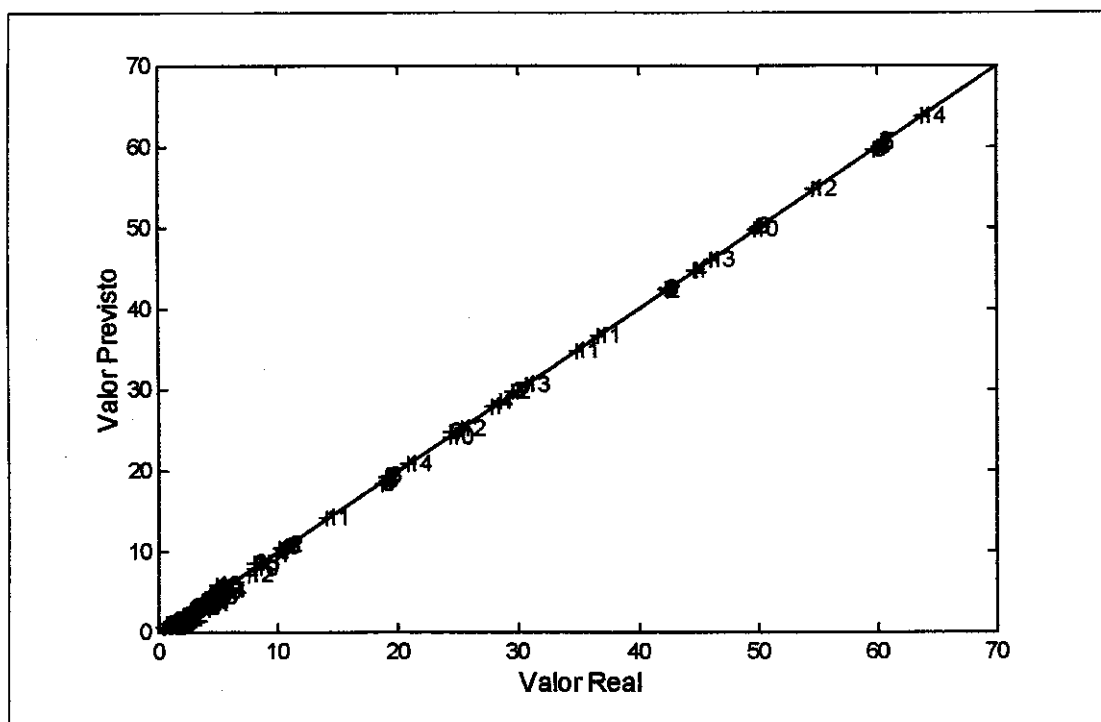


Figura 22: Valores reais vs valores previstos pelo modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).

O gráfico dos resíduos em função da *leverage* (Figura 23) não mostra nenhuma evidência sugerindo a existência de amostras anômalas (*outliers*) no conjunto utilizado para construir o modelo. Na literatura, é descrito que padrões com um valor de *leverage* (medida de influência de uma amostra no modelo de regressão) maior que $3p/n$ (onde p corresponde ao número de componentes principais considerados para o modelo e n ao número de padrões de calibração) [62] podem ser considerados como amostras anômalas. Para este caso, o limite do valor da *leverage* é de 1.07 e todas as amostras estão dentro deste limite.

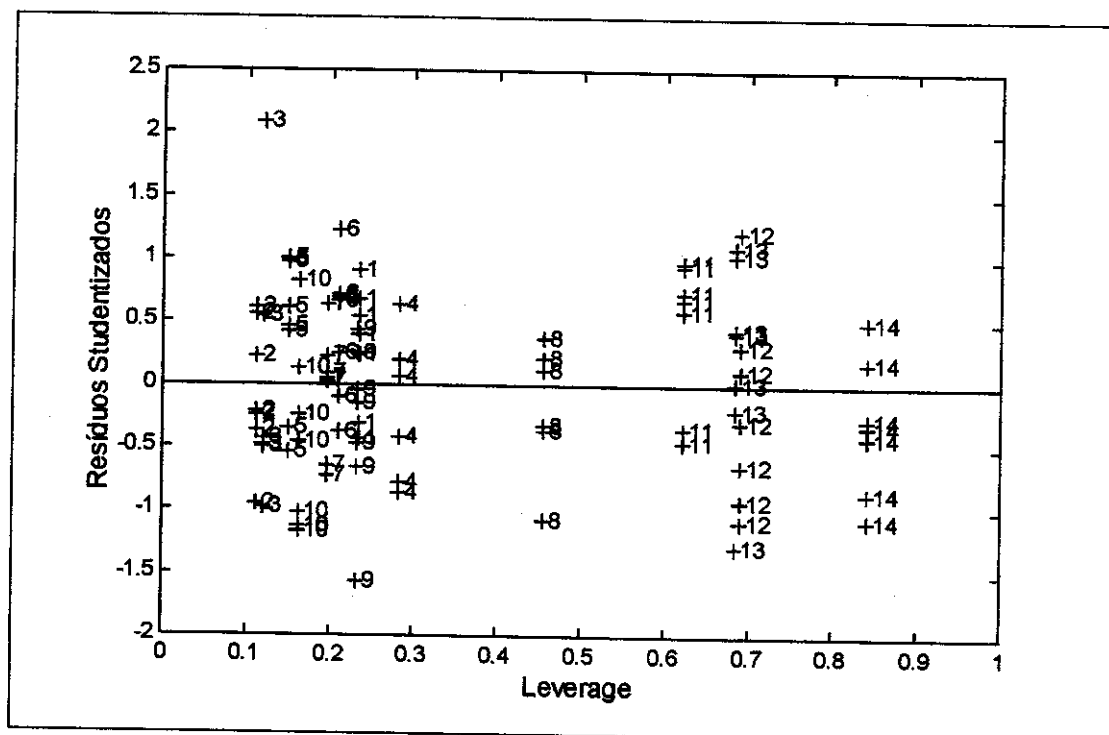


Figura 23: Resíduos *studentizados* em função da *leverage* para o modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados centrados na média).

Outro método que permite identificar amostras anômalas está fundamentado nos resíduos *studentizados*. Considerando-se que os resíduos de Student apresentam uma distribuição normal é possível aplicar um teste *t* para verificar se as amostras estão dentro da distribuição com um nível de confiança de 95%. De acordo com antecedentes bibliográficos [62], amostras com resíduos superiores a $|2,5|$ podem corresponder a *outliers*, devendo ser cautelosamente estudadas. Neste caso, nenhuma das amostras apresenta resíduos desta ordem, sendo portanto, desnecessário o estudo da retirada de amostras para este modelo.

Tendo sido finalizada a etapa de otimização do modelo de calibração PLSR2

para as amostras de cimento, o conjunto de validação foi utilizado para a realização da etapa de previsão. A Tabela 13 apresenta os erros relativos obtidos na análise de cimento Portland através da aplicação do modelo descrito anteriormente.

Tabela 13: Erros relativos (%) na análise de cimento por PLSR2
(dados centrados na média).

Cimento	Erro (%)						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
CimR1	-0.65	6.79	2.12	0.72	-0.43	-3.02	3.82
	(-0.29)	(0.31)	(0.59)	(0.07)	(-0.02)	(-0.10)	(0.05)
CimR7	-0.41	-32.6	7.94	19.2	3.09	-2.74	-4.81
	(-0.25)	(-1.90)	(1.44)	(0.82)	(0.09)	(-0.09)	(-0.04)
CimR13	-1.80	16.3	-0.31	8.08	1.75	0.64	19.7
	(-0.91)	(0.79)	(-0.07)	(0.63)	(0.05)	(0.02)	(0.20)
CimR15	3.60	-0.75	-2.82	-9.15	-2.52	-3.82	-12.7
	(1.37)	(-0.03)	(-0.96)	(-1.23)	(-0.10)	(-0.10)	(-0.20)
CimQ4	-3.59	147	6.43	5.69	-11.93	-4.19	-0.25
	(-2.06)	(2.81)	(1.40)	(0.28)	(-0.44)	(-0.12)	(0.0)
CimL26	-7.17	348	-8.40	-5.45	21.2	-23.3	-25.7
	(-4.51)	(4.39)	(-1.68)	(-0.30)	(0.46)	(-1.07)	(-0.33)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Os erros relativos que mais impressionam são aqueles apresentados para a previsão de MgO para os cimentos CimQ4 e CimL26. Seus valores são muito maiores que aqueles obtidos por aplicação das curvas analíticas convencionais. Provavelmente, o aumento nos valores do erro de previsão deve ser decorrente da dificuldade do modelo multivariado (PLSR2 - com dados centrados na média) na distinção e utilização dos sinais de emissão de baixa intensidade Mg K α , o que poderá

ser comprovada com o desenvolvimento do próximo modelo PLSR2 – com dados autoescalados.

Para finalizar a discussão do modelo PLSR2 – com dados centrados na média é importante destacar que o emprego desta metodologia propicia, de uma maneira geral, os melhores resultados de previsão para os analitos salientados na Tabela 14. Destaque especial deve ser dado à capacidade de previsão da metodologia multivariada para SiO_2 (RMSEP para a curva analítica: 1.66), que, mesmo empregando um modelo generalizado, apresentou em média erros relativos menores que os conseguidos via curva analítica convencional.

Tabela 14: RMSEP na análise de cimentos pelo o modelo PLSR2
(dados centrados na média)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
RMSEP	2.14	2.29	1.16	0.68	0.27	0.45	0.18

O segundo modelo PLSR2 foi desenvolvido utilizando-se a faixa espectral completa, empregando-se a função alisamento (neste trabalho, esta função foi empregada através do método de Savitsky-Golay) e autoescalamento. O procedimento de validação cruzada foi realizado e o resultado pode ser observado na Figura 24. Uma análise destes dados permite concluir que são necessárias 7 variáveis latentes para se obter um valor mínimo e relativamente constante do erro de previsão, o que permite explicar aproximadamente 99.7% da variância dos dados.

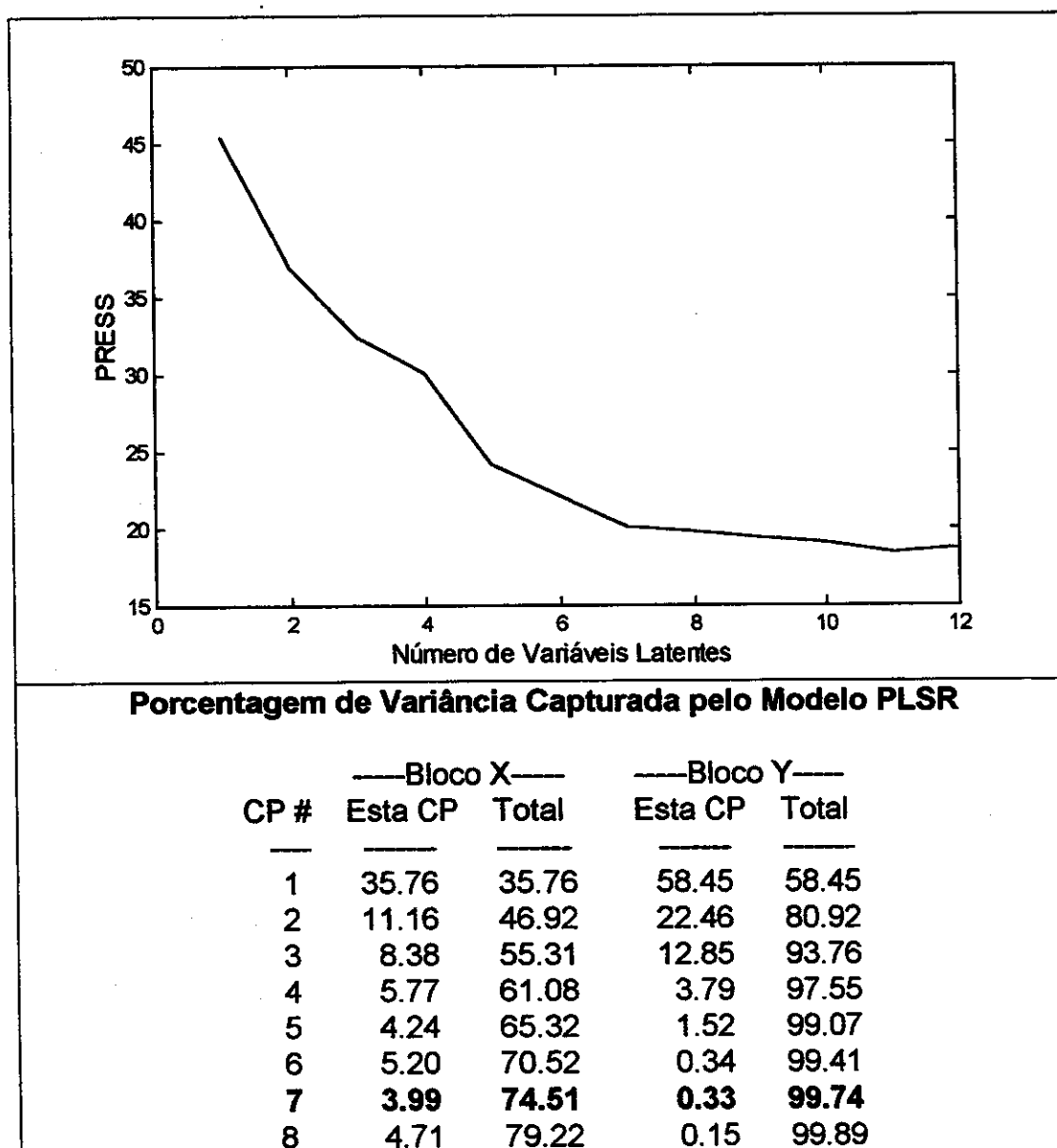


Figura 24: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados autoescalados).

Um ponto importante a ser destacado neste momento está relacionado com a necessidade de 2 componentes principais a mais que o modelo anteriormente desenvolvido. Este novo comportamento é decorrente do efeito que o autoescalamamento induz nos dados. A aplicação deste procedimento permite que todos os sinais da faixa espectral utilizada tenham um peso da mesma ordem de grandeza, evitando-se a

priorização de sinais mais intensos e o mascaramento de sinais de pequeno valor (como é o exemplo de Mg K α). No entanto, sua utilização deve ser cuidadosamente avaliada, pois o ruído instrumental (que também estará sujeito a receber o mesmo peso de sinais analíticos importantes) é um dos fatores limitantes deste processo. Para minimizar este efeito, a transformação via alisamento foi empregada de maneira preliminar.

A análise do gráfico de resíduos *studentizados* em função da *leverage* (Figura 25) indica que nenhum dos padrões utilizados na calibração apresenta anomalias. Todas as amostras estão dentro dos padrões estatísticos, ou seja, dentro dos limites de resíduo menor que $|2.5|$ e *leverage* menor que $3p/n$ (1.50).

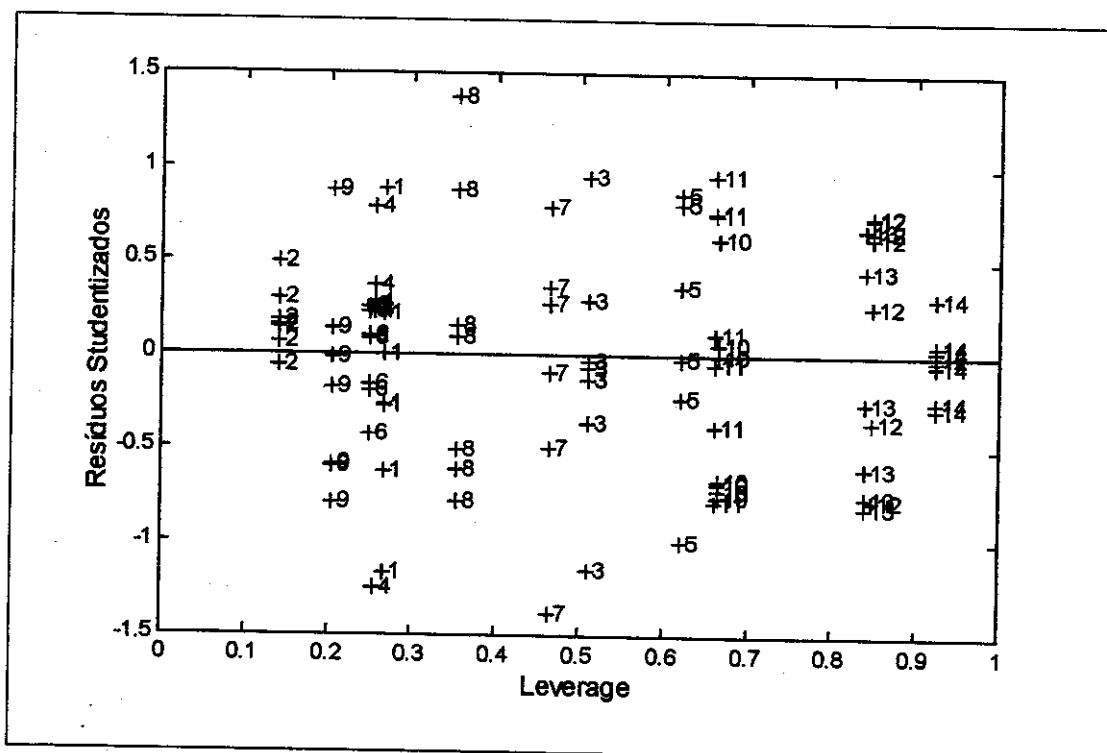


Figura 25: Resíduos *studentizados* em função da *leverage* para modelo PLSR2 na análise de cimentos (dados autoescalados).

O gráfico que apresenta as concentrações previstas pelo modelo vs as concentrações reais não é apresentado desta vez, principalmente em função da sua semelhança com o análogo obtido no desenvolvimento anterior (Figura 22) e da pouca informação fornecida para os analitos de menor concentração.

Finalmente, a capacidade de previsão do modelo foi testada, utilizando-se o conjunto de validação composto por 5 padrões certificados de cimento Portland. Os resultados, expressos na forma de erros relativos de previsão na Tabela 15, evidenciam uma melhora relativa na previsão de MgO para os cimentos CimQ4 e CimL26. No entanto, estes resultados continuam sendo pouco satisfatórios, principalmente quando comparados àqueles obtidos por aplicação da curva analítica convencional.

A Tabela 16 mostra que o emprego da calibração multivariada com dados autoescalados apresenta, de maneira geral, os melhores resultados de previsão para os analitos destacados. Apesar do modelo desenvolvido não ser específico para nenhum dos analitos em questão, vale apontar a melhora na capacidade de previsão para o CaO quando esta metodologia multivariada é utilizada (RMSEP para a curva analítica: 2.46).

Pode-se dizer que a melhora apresentada na quantificação de CaO por aplicação do modelo PLSR2 - com dados autoescalados não era esperada. Uma vez que os sinais analíticos deste elemento (Ca K α e Ca K β) apresentam uma intensidade de emissão relativamente alta, este tipo de pré-processamento não traz nenhuma vantagem evidente. Sendo assim, os resultados obtidos dão indícios da influência que

um ou mais componentes da amostra (que deve apresentar baixa intensidade de emissão) exercem na construção do modelo de calibração, mesmo para os constituintes majoritários da matriz de cimento.

Tabela 15: Erros relativos (%) na análise de cimento por PLSR2
(dados autoescalados).

Cimento	Erro (%)						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
CimR1	-0.12	-1.08	4.44	2.81	-2.56	-9.98	3.88
	(-0.06)	(-0.05)	(0.24)	(0.28)	(-0.09)	(-0.32)	(0.05)
CimR7	-1.79	-11.8	6.36	5.01	1.03	-5.63	5.56
	(-1.09)	(-0.69)	(1.16)	(0.21)	(0.03)	(-0.19)	(0.05)
CimR13	0.15	8.47	1.97	-2.66	3.71	-10.9	9.56
	(0.08)	(0.41)	(0.47)	(-0.21)	(0.11)	(-0.36)	(0.10)
CimR15	-3.29	15.2	-1.19	-5.77	-1.54	1.89	-8.19
	(-1.25)	(0.63)	(-0.40)	(-0.78)	(-0.06)	(0.05)	(-0.13)
CimQ4	-4.76	98.0	13.5	42.7	-20.8	-17.5	-13.8
	(-2.73)	(1.87)	(2.93)	(2.12)	(-0.76)	(-0.50)	(-0.14)
CimL26	3.17	103	-7.54	-37.8	29.3	-35.1	-44.5
	(2.00)	(1.30)	(-1.51)	(-2.11)	(0.63)	(-1.62)	(-0.56)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Tabela 16: RMSEP na análise de cimentos pelo modelo PLSR2
(dados autoescalados)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
RMSEP	1.54	1.02	1.53	1.27	0.41	0.72	0.25

O fato da capacidade de previsão dos modelos multivariados de calibração ser absolutamente dependente do tipo de pré-tratamento dado aos sinais analíticos e a impossibilidade de encontrar uma rotina de pré-tratamento capaz de satisfazer todas as necessidades de um conjunto multielementar, ficou bastante evidente nos estudos anteriores. Desta forma, a seqüência natural deste estudo será o desenvolvimento dos modelos PLSR1.

IV.1.4.2 PLSR1

Uma vez que o sistema PLSR1 otimiza um modelo para cada elemento de interesse, é possível realizar um ajuste mais fino, obtendo-se, na maioria dos casos, modelos com melhor capacidade de previsão. Evidentemente, a aplicação desta forma operacional envolve alguns problemas de caráter prático, principalmente relacionados com a necessidade de investir tempos mais longos para a elaboração do modelo.

Embora cada modelo tenha sido desenvolvido de maneira isolada, procurando-se condições particulares que promovessem uma melhor capacidade de previsão, a estratégia de trabalho e, portanto, a etapa do estudo, foi praticamente a mesma. Desta forma, e a modo de ilustração, apenas o estudo envolvendo CaO será apresentado de maneira completa.

O modelo de calibração PLSR1 para cálcio foi inicialmente desenvolvido utilizando-se a faixa espectral completa (0.80 a 10.0 KeV). Durante esta etapa, foram

testadas as funções log 10 e alisamento como transformação de dados e os dois procedimentos mais usuais de pré-processamento (centralização na média e autoescalamamento).

Tal como observado nos estudos envolvendo o processo PLSR2, os melhores resultados foram conseguidos por aplicação da função de alisamento, seguida de autoescalamamento. Este procedimento levou ao estabelecimento de um modelo que apresentou vantagens em relação ao modelo PLSR2 anteriormente construído (RMSEP: 1.32 e erro relativo menor que 4.49%). Apesar desta constatação, optou-se pela realização de um processo preliminar de seleção de variáveis, com o intuito de selecionar uma faixa espectral de alta correlação (acima de 0.9 e abaixo de -0.9) e melhorar ainda mais a capacidade de previsão para CaO.

A aplicação deste processo foi realizada através de uma rotina computacional (desenvolvida pelo grupo de pesquisa da Profa. Márcia M. C. Ferreira) baseada na obtenção e estudo do coeficiente de correlação que cada canal do espectro produz. Isso permitiu a escolha de 83 canais, com as seguintes faixas espectrais (Figura 26): variáveis 29 a 60 (região que engloba as linhas de emissão de Al $K\alpha$ e Si $K\alpha$), 95 a 100 (uma parte da linha de emissão Rh $L\alpha$), 137 a 167 (região que corresponde as linhas de emissão Ca $K\alpha$ e Ca $K\beta$) e 179 a 192 (linha de emissão Ti $K\alpha$).

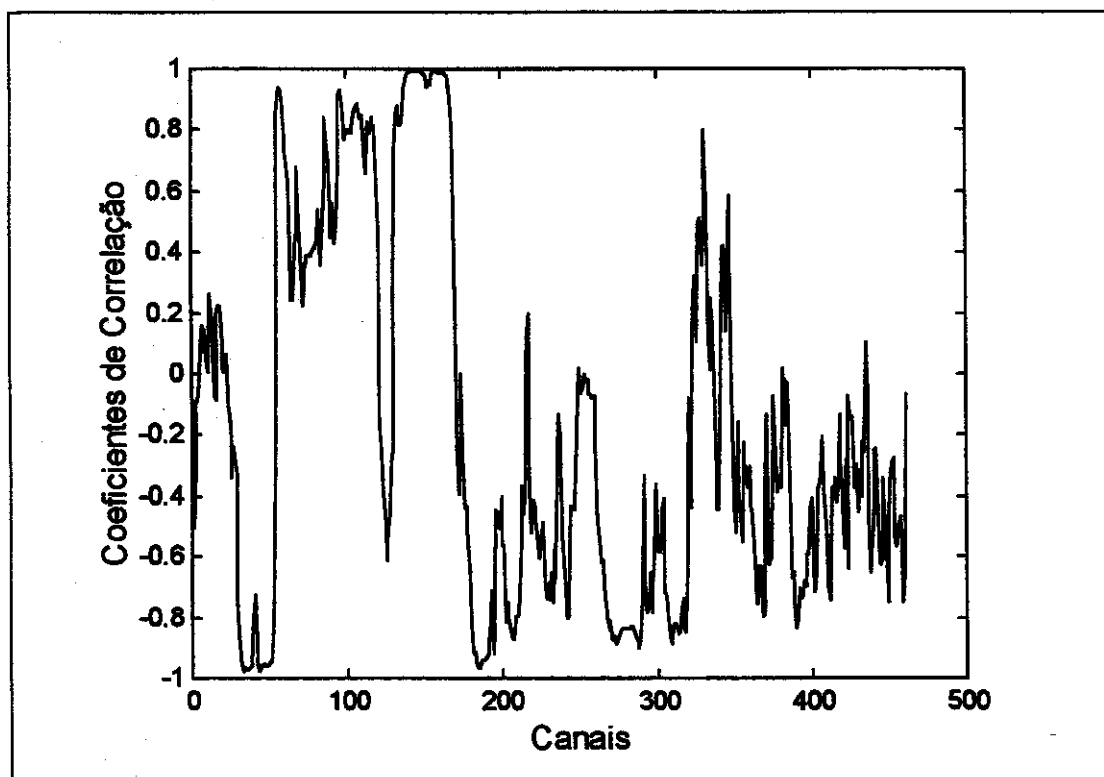


Figura 26: Seleção de variáveis para modelo PLSR1 – CaO na análise de cimentos.

O modelo PLSR1 foi então desenvolvido mantendo-se o alisamento e o autoescalamamento de dados. A partir do procedimento de validação cruzada e os resultados de PRESS em função do número de componentes principais (Figura 27), verificou-se que a partir da 4ª CP não ocorrem melhoras significativas no valor do erro de previsão e nem aumento da porcentagem de variância explicada pelo modelo (99.99%).

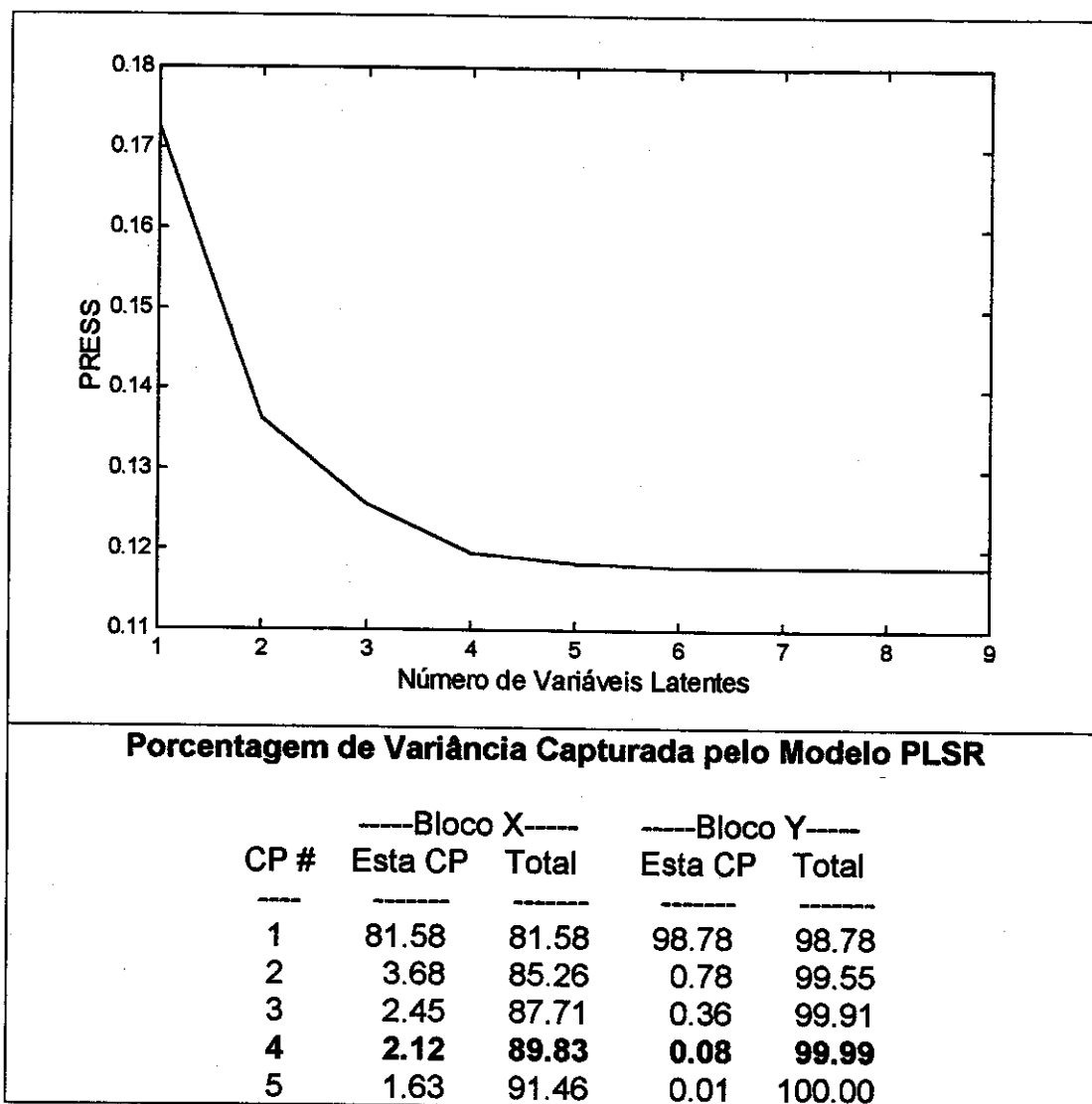


Figura 27: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR1 – CaO na análise de cimentos.

Apesar do sistema estudado envolver a quantificação de apenas 1 analito (CaO), é possível verificar que um número maior de componentes principais é necessário para melhorar a capacidade de previsão do modelo multivariado. Este fator, junto com a existência de altas correlações entre a concentração do elemento em

questão e regiões espectrais que não correspondem a suas linhas características de emissão, pode ser explicado pela modelagem de não-linearidades, decorrentes dos efeitos de matriz.

O modelo PLSR1 desenvolvido para a determinação de CaO apresentou uma grande concordância entre valores reais e previstos (Figura 28). Além disso, nenhum padrão utilizado na calibração apresentou comportamento anômalo, o que pode ser comprovado observando-se a Figura 29. Todas as amostras apresentam resíduos $\leq |2.5|$ e *leverage* menor que $3p/n$ (0.86).

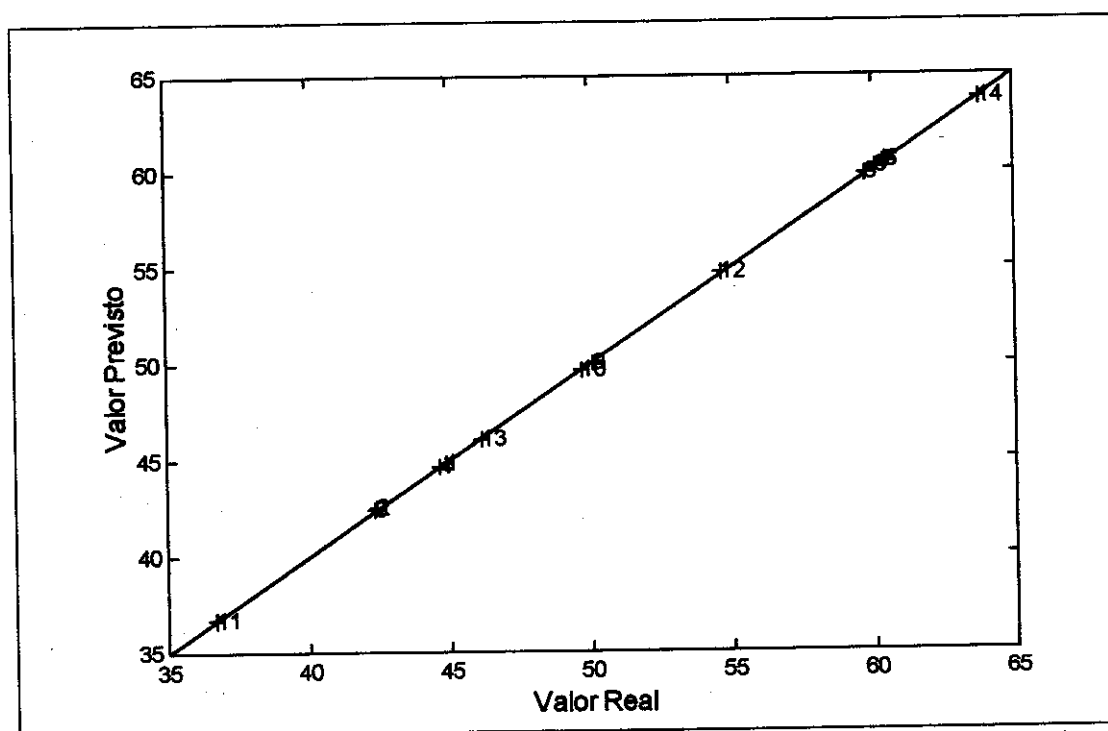


Figura 28: Valor real vs valor previsto pelo modelo PLSR1 – CaO para análise de cimento.

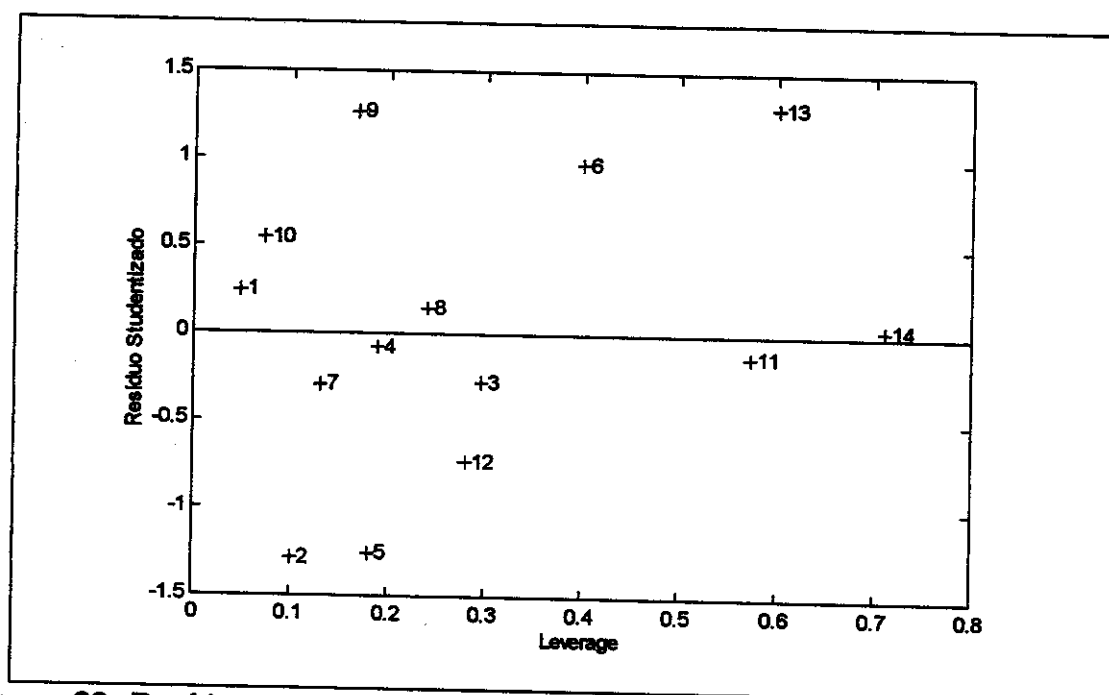


Figura 29: Resíduos *studentizados* em função da *leverage* para o modelo PLSR1 – CaO na análise de cimentos.

As amostras que constituem o conjunto de validação foram submetidas à previsão através do novo modelo PLSR1 desenvolvido. Os dados da Tabela 17 indicam a grande melhora da capacidade de previsão de CaO, sendo o que o novo valor de RMSEP obtido é de 1.07.

Tabela 17: Erros relativos (%) para a determinação de CaO em cimentos via PLSR1.

Cimento	Erro (%)
CimR1	-0.33 (-0.15)
CimR7	-0.83 (-0.50)
CimR13	1.76 (0.89)
CimR15	0.97 (0.37)
CimQ4	-0.84 (-0.48)
CimL26	-3.71 (-2.33)

(*) Valores de erro absoluto

A otimização de um modelo PLSR1 para a quantificação de MgO seguiu etapas muito semelhantes às aquelas apresentadas na construção do modelo para CaO. No entanto, o modelo inicial (empregando-se a faixa espectral completa, alisamento e autoescalamamento de dados) não proporcionou bons resultados. Nestas condições, erros de previsão de até 100% foram obtidos para o conjunto de validação. Em função destes resultados o procedimento de seleção de variáveis passou a ser fundamental na tentativa de obtenção de um modelo de calibração mais eficiente.

Em virtude da baixa correlação apresentada pelos dados espectrais (Figura 30), optou-se pela seleção de faixa espectral com correlação ≥ 0.7 . Isso permitiu escolher a faixa compreendida entre as variáveis 17 e 30 que corresponde a região da linha de emissão Mg K α e o início do sinal de Al K α .

Utilizando-se apenas estes 14 canais, o modelo PLSR1 que apresentou melhores resultados está representado pelo emprego de procedimentos de alisamento e autoescalamamento de dados. A metodologia de validação cruzada foi utilizada para a determinação do número de componentes principais, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 31A. A utilização deste artifício estatístico mostra que são necessários 2 componentes principais para explicar 91.70% da variância dos dados, bem como para a obtenção do menor erro de previsão (PRESS).

Apesar do modelo construído não apresentar uma concordância tão elevada como aquela obtida para CaO (Figura 31B), é importante salientar que isto já era esperado, uma vez que a concentração do MgO para as amostras de cimento é muito pequena. Além disso, esta característica torna-se mais limitante pela baixa

sensibilidade que o instrumento de EDXRF apresenta para os elementos mais leves.

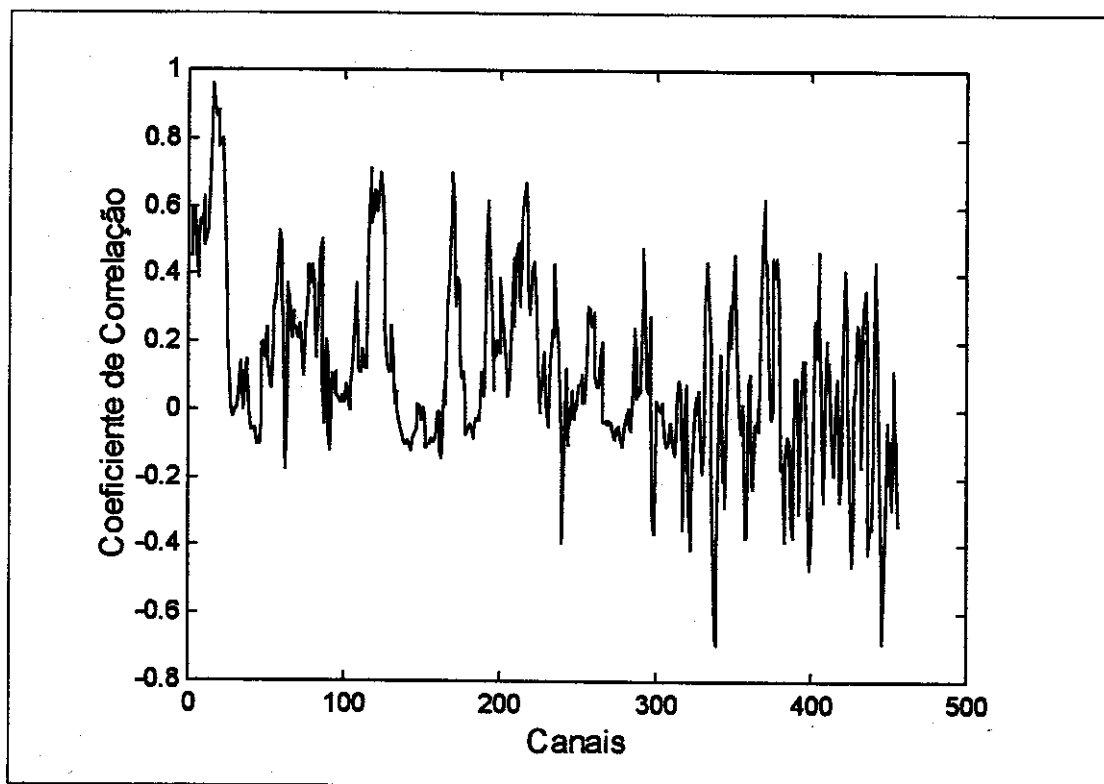


Figura 30: Seleção de variáveis para modelo PLSR1 – MgO na análise de cimentos.

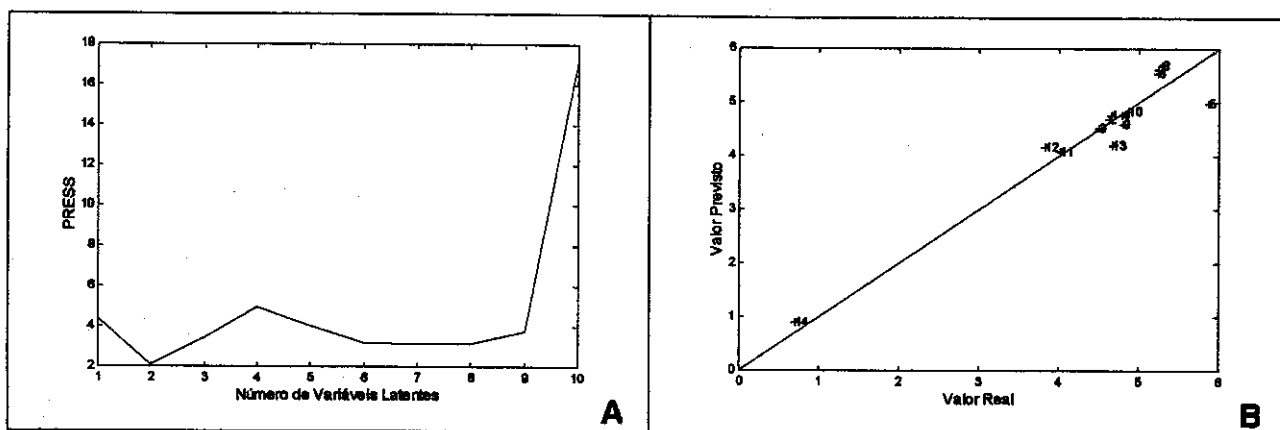


Figura 31: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para MgO na análise de cimentos. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Valor real vs valor previsto para os padrões de calibração.

A análise de amostras anômalas foi realizada da mesma maneira descrita anteriormente. Não foram identificadas anomalias em função dos valores de resíduos *studentizados*, mas o padrão 14 (contendo a menor concentração de MgO) apresentou um valor de *leverage* de 0.8 (com resíduo = 1.0), ou seja, bastante elevado para o limite estatístico permitido (0.43). Embora fosse conhecido que a retirada deste padrão acarretaria piora nas previsões para os CimQ4 e CimL26 (amostras com baixa concentração do analito), este procedimento foi testado. Os resultados da previsão para as demais amostras de cimento do conjunto de validação não apresentaram significativa melhora (CimR7, com erro relativo da ordem de 20%). Em função deste resultado, bem como o baixo valor de resíduo que o padrão 14 apresenta ao modelo, optou-se pela manutenção deste padrão para o desenvolvimento do modelo de calibração PLSR1.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos para a previsão do conjunto de validação. Observa-se que a seleção de variáveis mostrou ser uma grande aliada para a melhora na capacidade de previsão para MgO, uma vez que se atingiu o valor de RMSEP = 0.52.

Dentre os resultados de previsão obtidos para MgO, dois merecem destaque. O primeiro é referente à elevada diminuição do erro de previsão para a amostra CimL26, que apresentou esta melhora significativa em todos os modelos construídos após a metodologia de seleção de variáveis. Com relação ao segundo destaque, a amostra CimQ4 ainda apresenta um valor elevado de erro relativo de previsão. Em termos absolutos, no entanto, este erro não representa diferenças muito significativas ($[MgO]_{REAL} = 1.91\%$; $[MgO]_{PREVISTO} = 2.79\%$).

Tabela 18: Erros relativos (%) para a determinação de MgO em cimentos via PLSR1.

Cimento	Erro (%)
CimR1	-3.93 (-0.18)
CimR7	-14.31 (-0.84)
CimR13	2.85 (0.14)
CimR15	-8.19 (-0.34)
CimQ4	46.17 (0.88)
CimL26	8.27 (0.10)

(*) Valores de erro absoluto

No caso do SiO_2 , o modelo PLSR1 inicialmente desenvolvido utilizou a faixa espectral completa e dados centrados na média. Este procedimento estabeleceu um modelo que apresentou poucas vantagens (RMSEP: 1.11), quando comparado ao modelo PLSR2 anteriormente construído (RMSEP: 1.16). Em função disto, foi realizado o processo de seleção de variáveis que permitiu escolher os canais com alto índice de correlação (acima de 0.9 ou abaixo de -0.9). As faixas espectrais escolhidas (Figura 32) foram: variáveis 15 a 20 (região da linha de emissão Al $K\alpha$), 24 a 34 (região da linha de emissão Si $K\alpha$), 122 a 148 (região que engloba as linhas de emissão do Ca – $K\alpha$ e $K\beta$), 181 a 185 (região da linha de emissão Fe $K\alpha$) e 198 a 202 (sem pico característico).

A nova faixa espectral apresentou 54 canais, cujos dados foram apenas centrados na média. Empregando-se a metodologia de validação cruzada, verificou-se que o mínimo PRESS foi obtido com 2 componentes principais (Figura 33), que são as responsáveis pela explicação de 97.4% da variância dos dados.

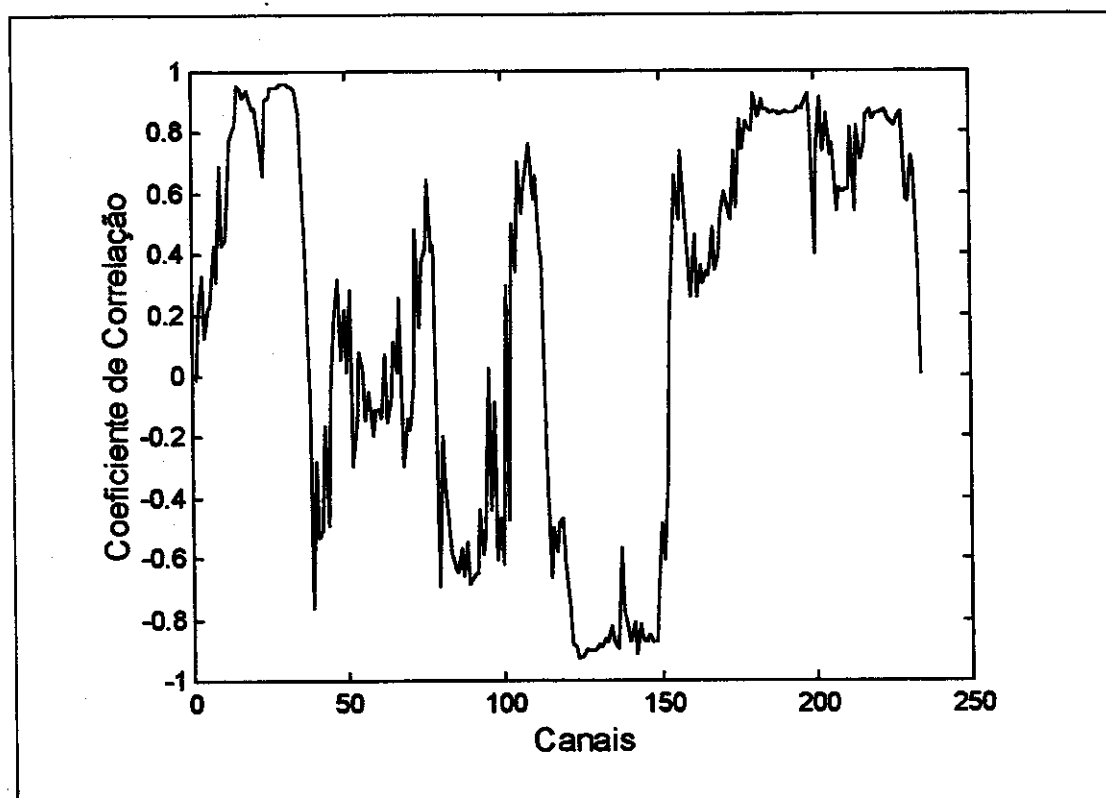


Figura 32: Seleção de variáveis para modelo PLSR1-SiO₂ na análise de cimentos.

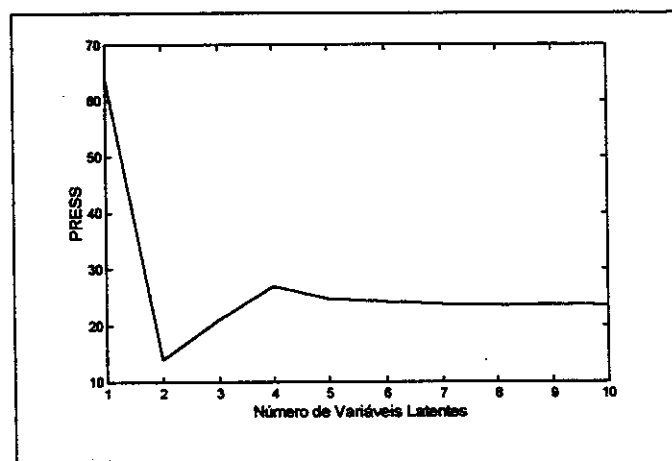


Figura 33: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR1 – SiO₂ na análise de cimentos.

A análise da Figura 34A indica que o padrão 12 apresenta *leverage* de aproximadamente 0.53, ou seja, fora do limite estatístico permitido (0.43). Além disso,

seu valor de resíduo, apesar de estar dentro dos limites, não pode ser considerado insignificante.

Em função da possibilidade do padrão 12 apresentar comportamento anômalo, e a partir dos dados de coeficiente de regressão (Figura 34B), verificou-se a possibilidade de desenvolvimento de um novo modelo contendo apenas 19 canais (variáveis 10 a 22 – referentes a linha de emissão Si K α e 45 a 50 – referentes a linha de emissão Fe K α) e 13 padrões de calibração. O novo procedimento de validação cruzada indica que continuam sendo necessárias 2 componentes principais para a obtenção do menor valor de PRESS, e que estas conseguem explicar uma maior porcentagem da variância dos dados (99.2%).

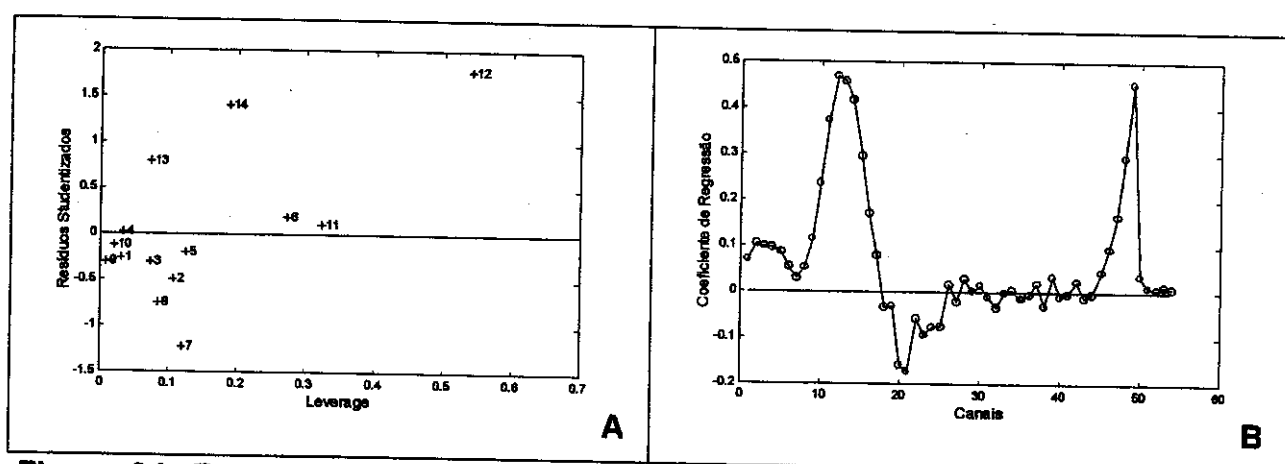


Figura 34: Resultados do desenvolvimento do PLSR1-SiO₂ na análise de cimentos, após a seleção de variáveis. **(A)** Resíduos *studentizados* em função da *leverage*. **(B)** Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo.

Os resultados da etapa de validação deste último modelo desenvolvido podem ser visualizados na Tabela 19. O parâmetro RMSEP, escolhido para fazer as comparações entre os diversos modelos, atingiu o valor de 0.91.

Tabela 19: Erros relativos (%) para a determinação de SiO_2 em cimentos via PLSR1.

Cimento	Erro (%)
CimR1	2.63 (0.73)
CimR7	7.28 (1.32)
CimR13	-0.34 (-0.08)
CimR15	-3.44 (-1.17)
CimQ4	-4.20 (-0.91)
CimL26	-3.20 (-0.64)

(*) Valores de erro absoluto

Para o Al_2O_3 , o modelo inicialmente desenvolvido utilizou a faixa espectral completa com dados centrados na média. Sua capacidade de previsão (RMSEP: 0.75) indicou uma pequena piora em relação aos resultados obtidos via modelo PLSR2 (RMSEP: 0.69). A partir destes resultados, o procedimento de seleção de variáveis passou a ser fundamental na tentativa de obtenção de um modelo de calibração multivariada mais adequado.

Apesar das diversas tentativas empregadas para a seleção de variáveis através dos dados de coeficiente de correlação, verificou-se que para este caso em particular, a utilização da região que engloba apenas a linha de emissão Al $K\alpha$ (variáveis 25 a 40) fornece o modelo mais adequado para o propósito em questão.

O processamento desta nova faixa espectral (16 canais) empregando-se apenas dados centrados na média e validação cruzada indicou a necessidade da utilização de 2 componentes principais para a obtenção do menor PRESS (Figura 35A), que explicam 98.4% da variância dos dados.

Este modelo permitiu boa concordância entre os valores reais e previstos, fato

que pode ser observado através da Figura 35B. Além disso, nenhum padrão da fase de calibração apresentou parâmetros estatísticos (alto resíduo ou alta *leverage*) que evidenciassem um comportamento anômalo.

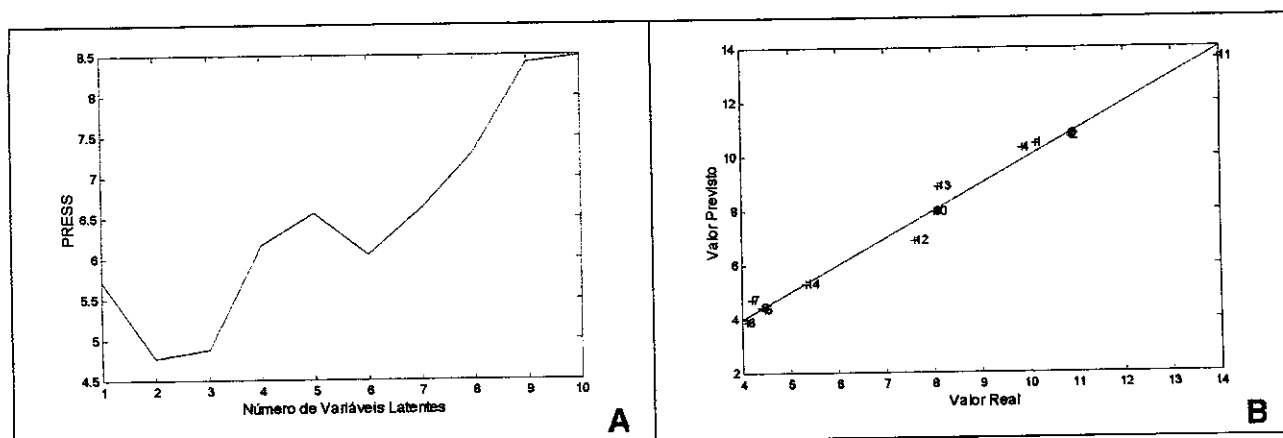


Figura 35: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para Al_2O_3 na análise de cimentos. **(A)** PRESS em função do número de componentes principais; **(B)** Valor real vs valor previsto para os padrões de calibração.

O modelo PLSR1 construído com as características descritas acima apresentou uma significativa diminuição dos erros relativos de previsão (Tabela 20) quando comparados à metodologia via PLSR2 (cujo maior erro obtido é da ordem de 20%).

Tabela 20: Erros relativos (%) para a determinação de Al_2O_3 em cimentos via PLSR1.

Cimento	Erro (%)
CimR1	4.01 (0.41)
CimR7	3.24 (0.14)
CimR13	-0.64 (-0.05)
CimR15	-4.98 (-0.67)
CimQ4	-9.07 (-0.45)
CimL26	-1.91 (-0.11)

(*) Valores de erro absoluto

O modelo PLSR1 inicialmente desenvolvido para Fe_2O_3 utilizou a faixa espectral completa e dados centrados na média. Este procedimento estabeleceu um modelo que apresentou algumas vantagens (RMSEP: 0.22), quando comparado ao modelo PLSR2 anteriormente construído (RMSEP: 0.27). O processo de seleção de variáveis que apresentou melhores resultados foi aquele que permitiu escolher os canais com coeficientes de correlação ≥ 0.8 . As faixas espectrais escolhidas (Figura 36) foram: variáveis 35 a 40 (final do sinal de emissão $\text{Al K}\alpha$), 270 a 290 (região da linha de emissão $\text{Fe K}\alpha$), 305 a 320 (região da linha de emissão $\text{Fe K}\beta$).

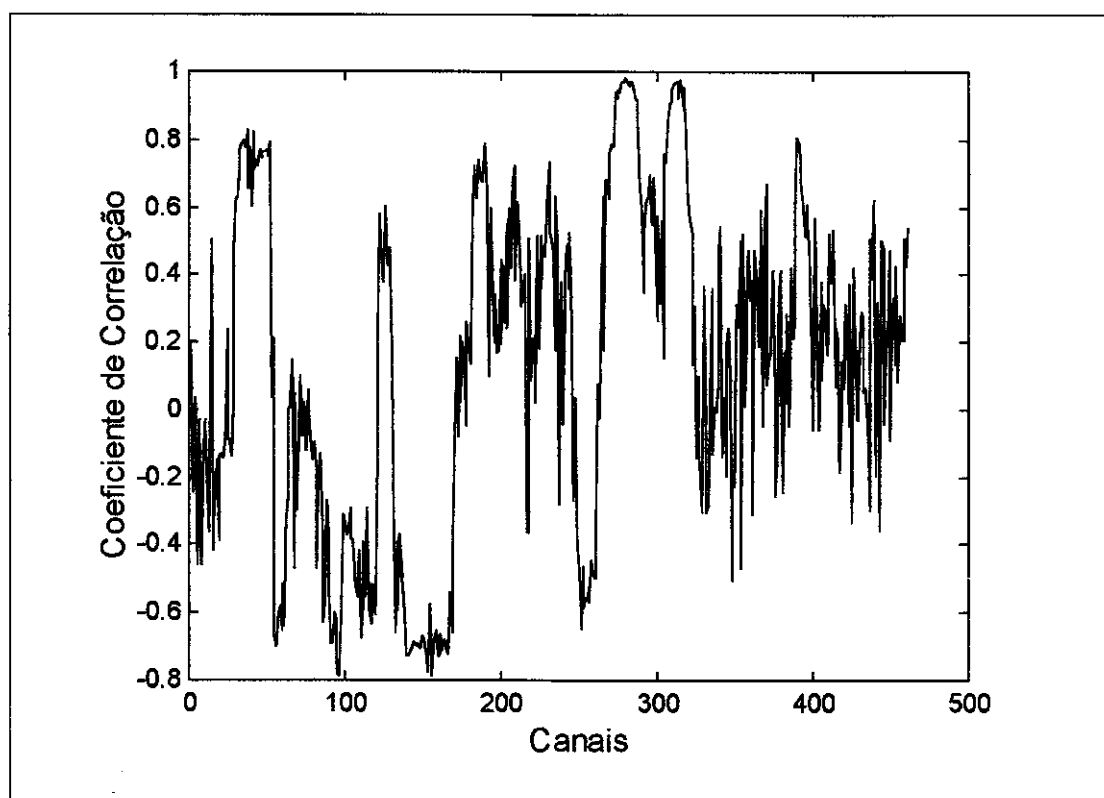


Figura 36: Seleção de variáveis para modelo PLSR1- Fe_2O_3 na análise de cimentos.

Trabalhando com esta faixa espectral reduzida (43 canais), um novo modelo PLSR1 foi desenvolvido com dados centrados na média e validação cruzada. Embora o mínimo PRESS tenha sido obtido com 3 componentes principais (Figura 37A), o modelo foi elaborado apenas com 2, uma vez que a terceira componente principal não induz melhoras significativas no valor do PRESS e nem aumento da porcentagem de variância explicada pelo modelo (com acréscimo de apenas 0.45%).

Embora o padrão 12 tenha apresentado um valor de *leverage* elevado (cerca de 0.62), sua retirada do modelo não acarreta mudanças significativas. Sendo assim, este padrão foi mantido no modelo, que por sua vez demonstra uma grande concordância entre os valores reais e previstos, como pode ser visualizado na Figura 37B.

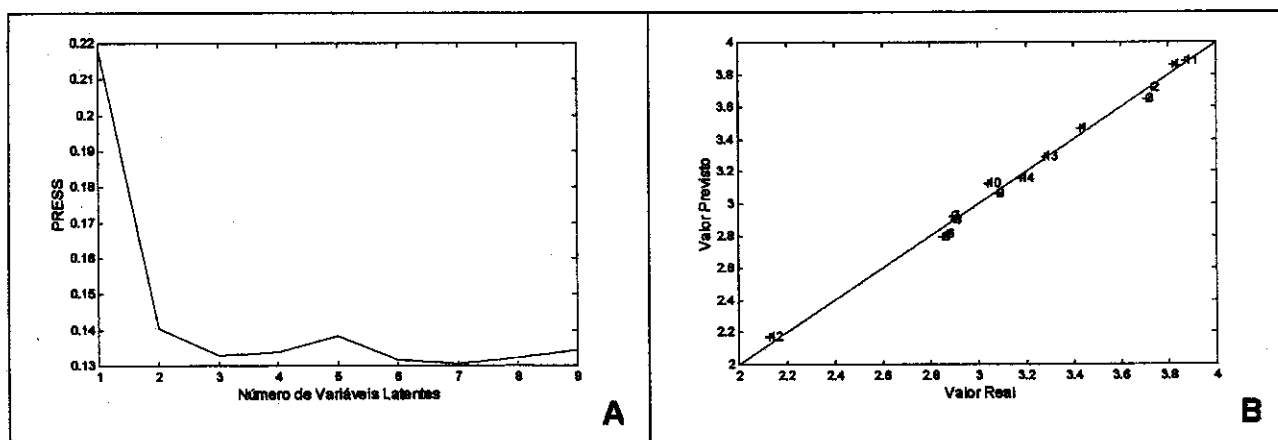


Figura 37: Desenvolvimento do modelo PLSR1 para Fe_2O_3 na análise de cimentos. **(A)** PRESS em função do número de componentes principais; **(B)** Valor real vs valor previsto para os padrões de calibração.

A boa capacidade de previsão do modelo PLSR1 desenvolvido para Fe_2O_3 pode ser ilustrada pelos baixos valores de erros relativo (Tabela 21) obtidos durante a etapa de validação. A única exceção a esta regra está representada pela amostra CimL26. Já

que se trata de um padrão certificado de cimento, este erro só pode estar relacionado à falta de modelamento de algum efeito de matriz presente nesta amostra e ausente ou pouco proeminente nos padrões de calibração. Em decorrência da pouca melhora obtida na previsão desta amostra, o RMSEP (0.18) também não apresentou muitas modificações.

Tabela 21: Erros relativos (%) para a determinação de Fe_2O_3 em cimentos via PLSR1.

Cimento	Erro (%)
CimR1	-2.23 (-0.08)
CimR7	3.10 (0.09)
CimR13	-1.17 (-0.04)
CimR15	-1.66 (-0.06)
CimQ4	-6.96 (-0.26)
CimL26	15.76 (0.34)

(*) Valores de erro absoluto

Um comportamento distinto foi observado durante o desenvolvimento dos modelos multivariados para K_2O e SO_3 . Mesmo empregando-se as melhores alternativas para a obtenção de modelos multivariados de boa eficiência (PLSR1, seleção de variáveis, detecção de anomalias), estes foram os únicos dois analitos que não apresentaram vantagens significativas no emprego da metodologia multivariada.

No caso do K_2O , o modelo inicialmente desenvolvido via PLSR1 com faixa espectral completa e dados centrados na média apresentou RMSEP igual a 0.16. Ou seja, uma melhora pouco significativa quando comparada à metodologia PLSR2 desenvolvida anteriormente (RMSEP: 0.18). Além disso, o emprego de seleção de

variáveis utilizando apenas a região contendo o sinal de emissão K K α (RMSEP: 0.17) ou aquele baseado nos coeficientes de correlação (RMSEP: 0.11) não apresentam uma melhora significativa na capacidade de previsão que justifique a substituição da quantificação via curva analítica (RMSEP: 0.12) pela metodologia multivariada.

Já para o SO₃, o problema torna-se ainda mais grave, haja visto que o melhor modelo multivariado construído (RMSEP: 0.35) necessita apenas de 1 componente principal e, assim mesmo, não consegue atingir a capacidade de previsão obtida pela curva analítica (RMSEP: 0.22). Estes resultados são a melhor indicação da inexistência de efeitos de matriz na quantificação de SO₃ destas amostras de cimento, e, conseqüentemente, da não-necessidade de se recorrer a estratégias multivariadas para a sua quantificação.

IV.1.5. COMENTÁRIOS FINAIS

Para facilitar uma avaliação comparativa da eficiência de cada um dos processos de calibração estudados neste trabalho, um resumo que contém os valores de RMSEP obtidos para todo o conjunto de validação (7 espécies de interesse e 5 amostras de previsão) é apresentado na Tabela 22. Vale a pena lembrar que o valor de RMSEP representa aproximadamente o valor médio dos desvios observados na determinação de cada uma das 7 espécies de interesse nas 5 amostras analisadas. Sendo assim, uma comparação direta entre os valores obtidos para este parâmetro permite uma identificação do modelo de melhor desempenho "global".

Tabela 22: Quadro comparativo dos RMSEP obtidos por aplicação dos processos de calibração estudados

	Curva Analítica	P. Fundamentais	PLSR2 ⁽¹⁾	PLSR2 ⁽²⁾	PLSR1 ⁽³⁾
RMSEP	1.28	1.93	1.43	1.18	0.66

⁽¹⁾ PLSR2 com dados centrados na média

⁽²⁾ PLSR2 com alisamento e autoescalamamento dos dados

⁽³⁾ Melhor modelo PLSR1 construído para cada elemento

Utilizando-se então este parâmetro como critério de desempenho, é possível observar que o processo PLSR1 possibilita a obtenção de resultados de maior qualidade. Embora mais trabalhoso, o processo de otimização seqüencial tende a propiciar melhores condições para uma análise deste tipo. Mesmo para aquelas amostras em que o modelo PLSR1 fornece maiores valores de RMSEP (que apresentou variação de 0.34 a 0.95), é possível verificar que os erros relativos de previsão são bastante baixos e perfeitamente compatíveis com as necessidades da indústria de cimento.

O sistema PLSR2 ⁽²⁾ aparece como o segundo processo de melhor qualidade, principalmente graças ao bom ajuste conseguido no modelamento de CaO. Esta observação no entanto deve ser analisada com bastante cuidado, uma vez que o valor de RMSEP, por envolver valores absolutos de concentração, pode ser significativamente influenciado por desvios que, do ponto de vista relativo, são pouco significativos. Dito de outra forma, em um universo de analitos de baixa concentração relativa, uma pequena diferença de concentração calculada para um elemento majoritário faz com que o valor de RMSEP alcance valores que não necessariamente representam a verdadeira tendência geral dos desvios.

Um bom exemplo disto pode ser extraído da comparação entre as determinações (sistema PLSR2 ⁽²⁾) para as amostras CimQ4 e CimL26 (ver Tabela 15). Através dos erros relativos obtidos nesta quantificação, é possível verificar uma pequena melhora na previsão de CaO, Al₂O₃ e SiO₂ (elementos majoritários que compõem a amostra) para a amostra CimL26. Isto implica uma diminuição de RMSEP entre as amostras de 1.89 para 1.50. No entanto, esta diminuição acontece mesmo em um sistema cujos erros relativos de previsão para MgO, SO₃, K₂O e Fe₂O₃ aumentam. Isso é perfeitamente explicável, uma vez que estes analitos representam os componentes minoritários que compõem a amostra e, portanto, contribuem de maneira menos significativa para o valor global de RMSEP.

Em função de toda esta análise, é possível concluir que as diferenças obtidas por aplicação do modelo PLSR2 ⁽²⁾, PLSR2 ⁽¹⁾ e curva analítica convencional, embora discriminados pelo parâmetro RMSEP, devem ser visualizados com cautela.

É importante salientar a baixa qualidade dos resultados obtidos por aplicação do sistema de parâmetros fundamentais. Estes resultados, no entanto, podem ser significativamente melhorados pela determinação empírica dos coeficientes de absorção, utilizando-se padrões de composição similar à apresentada pelas amostras.

IV.2. CALCÁRIOS

IV.2.1. Análise por Via Úmida

A análise por via úmida de calcário foi realizada conforme descrito na seção

pertinente (III.6.2.), sendo que os principais resultados estão apresentados na Tabela 23. Para verificar a precisão analítica das determinações complexométricas e gravimétricas neste tipo de amostras, os calcários denominados B e L foram analisados em triplicata por um mesmo analista. Em função dos valores obtidos na estimativa do desvio padrão médio, é possível verificar que, apesar de demorada e unielementar, a metodologia empregada é bastante precisa.

Tabela 23: Resultados da análise por via úmida para as amostras de calcário.

Calcário	CaO (%)	MgO (%)	Insolúveis (%)	P. Rubro (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total (%)
A	29.23	21.75	3.27	44.30	0.034	0.200	98.78
B	30.29	21.78	1.25	45.35	0.025	0.257	98.95
C	29.07	21.62	3.30	44.58	0.026	0.205	98.80
D	49.63	2.59	6.53	41.42	0.042	0.303	100.52
E	29.19	21.47	3.08	44.67	0.087	0.541	99.04
F	29.72	21.61	2.43	44.46	0.019	0.149	98.39
G	29.06	22.24	1.88	45.19	0.011	0.151	98.53
H	28.49	20.73	6.05	42.86	0.030	0.322	98.48
I	29.89	21.73	2.46	44.67	0.015	0.210	98.98
J	47.83	5.54	3.15	41.73	0.090	0.236	98.58
K	29.02	21.35	4.12	43.73	0.045	0.179	98.44
L	47.35	0.93	12.91	37.25	0.235	0.454	99.13
M	30.98	18.37	5.83	43.15	0.123	0.551	99.00
N	38.83	0.61	26.24	31.82	0.482	0.898	98.88
O1	27.01	19.91	10.91	40.62	0.030	0.189	98.67
O2	27.06	20.18	10.24	41.22	0.026	0.181	98.91
P	34.09	15.27	4.71	42.73	0.165	2.673	99.64
Desvios	0.51	1.09	6.72	0.20	-	-	-

Obs. As amostras de calcário destacadas, são aquelas utilizadas na fase de previsão dos modelos analíticos construídos.

Nos estudos envolvendo a matriz de calcário, além de se objetivar a avaliação comparativa dos diversos modelos de calibração, deseja-se verificar a qualidade dos resultados obtidos por aplicação de duas configurações instrumentais diferentes: um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDXRF) e um de energia dispersiva (EDXRF), os dois tipos de equipamentos mais comuns na análise por FRX. Em função disto e de algumas similaridades nas características dos modelos desenvolvidos, os resultados desta etapa do trabalho serão apresentados de maneira a favorecer a visualização dos objetivos destacados acima.

Todos os modelos de calibração foram desenvolvidos a partir de 12 amostras de calcário. Com o intuito de verificar a capacidade de previsão destes modelos, um conjunto de validação constituído por 4 amostras foi selecionado (CalcA, CalcH, CalcJ, CalcL, ver Tabela 23).

IV.2.2. Análise dos Espectros obtidos por WDXRF

Utilizando-se o programa Semi-Q, os espectros obtidos para cada amostra de calcário ficaram divididos em 10 segmentos (conforme dados da Tabela 5), cada um dos quais é associado a condições instrumentais particulares. Os espectros dos elementos de interesse, no entanto, aparecem em apenas 5 segmentos, representados pelas condições apresentadas na Tabela 24. Os 5 segmentos espectrais de interesse foram anexados, eliminando-se as regiões que não apresentaram informação analítica relevante (Figura 38). Desta forma, cada amostra de calcário foi representada por um único espectro, contendo as faixas: O-Mg (21,075 ° a 29,025 °), V-Cu (73,03 ° a 90,01 °), K-V (97,08 ° a 120,04 °), Al-Al (140,14 ° a 146,98 °), Si-Si (100,06 ° a 114,10 °).

Tabela 24: Condições instrumentais do WDXRF que apresentam informação analítica relevante.

Analitos	X-Tal	Colimador	Detetor	Filtro	Ângulo		kV	mA
					Inicial (°)	final (°)		
V-Cu	LiF 220	150 μm	Duplex	Nenhum	61.00	125.98	50	50
K-V	LiF 200	150 μm	Flow	Nenhum	76.00	146.00	30	80
Si-Si	PE 002	700 μm	Flow	Nenhum	100.00	115.00	30	100
Al-Al	PE 002	700 μm	Flow	Nenhum	130.00	147.04	30	100
O-Mg	PX1	700 μm	Flow	Nenhum	21.00	60.00	30	100

Uma das grandes vantagens associadas à utilização de instrumentos de FRX com comprimento de onda dispersivo é representada pela quase ausência de interferências espectrais. Isto é possível, graças a artifícios instrumentais que permitem a escolha do detetor que possua eficiência máxima na linha de interesse, ou eficiência mínima nas linhas interferentes, do filtro que possibilite eliminar as interferências entre as linhas características da fonte e o sinal de emissão do elemento de interesse e do cristal (X-Tal) que, atuando como uma grade de difração, permite separar e selecionar uma região específica e muito estreita do espectro de emissão de raios-X.

IV.2.3. Análise dos Espectros obtidos por EDXRF

Para a obtenção dos dados analíticos na análise de calcários via EDXRF, utilizou-se o modo "Quantitative", cujas principais condições experimentais foram apresentadas na Tabela 4. Uma varredura completa, evidenciando a região espectral contendo os sinais de emissão mais importantes para a análise das amostras de calcário, é apresentada na Figura 39.

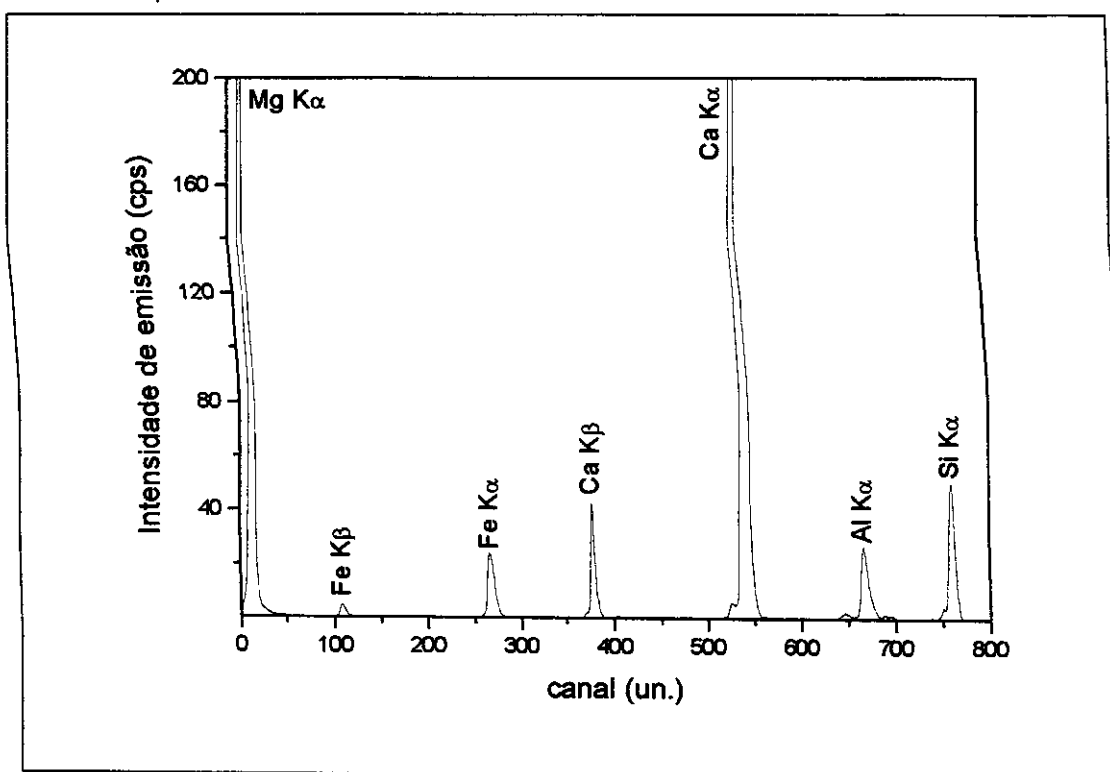


Figura 38: Espectro típico da amostra de calcário via WDXRF

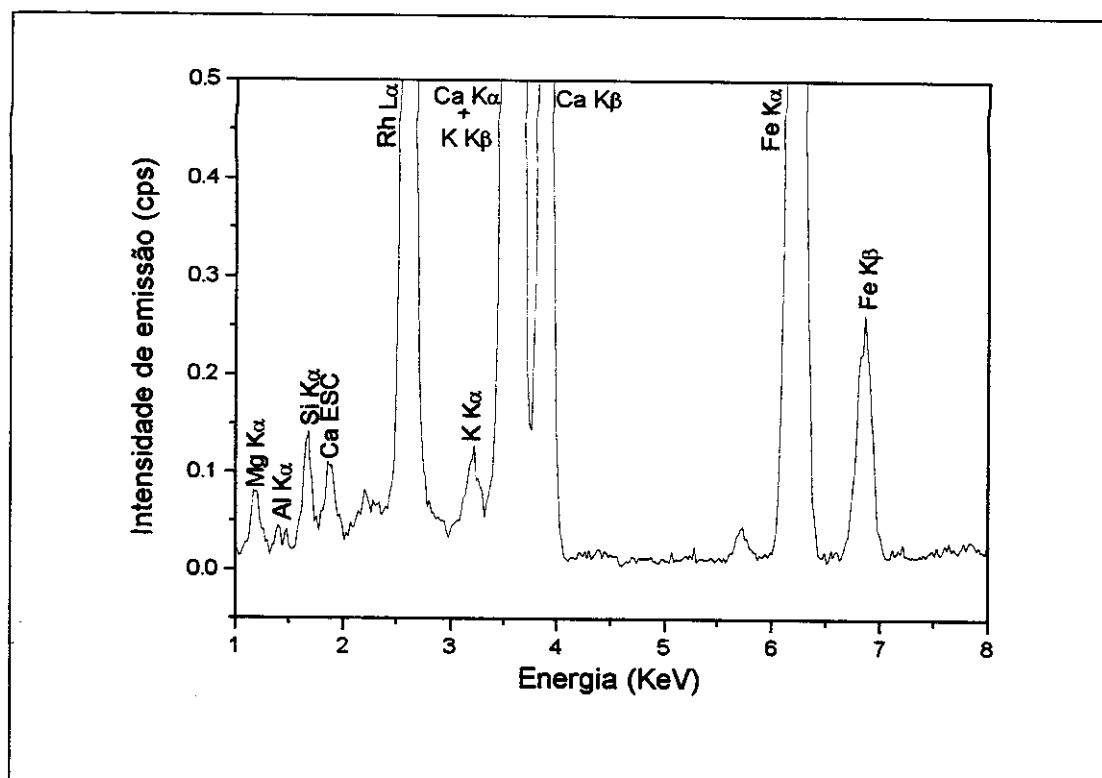


Figura 39: Espectro característico de calcário via EDXRF

Uma rápida comparação entre os dados obtidos via WDXRF (Figura 38) e EDXRF (Figura 39) mostra duas importantes evidências: i) a grande diferença de sensibilidade entre as metodologias (graças à maior potência do tubo usado em WDXRF), fato que provavelmente tornará necessária a utilização de metodologias de transformação e pré-processamento diferenciadas, e ii) a intensificação dos problemas de interferência espectral quando se utiliza equipamentos de energia dispersiva, característica esta que provavelmente diminuirá a capacidade de previsão dos modelos que serão construídos para este sistema.

IV.2.4. Curva Analítica Convencional

A calibração univariada foi estabelecida da maneira tradicional, utilizando-se a principal linha de emissão de cada elemento de interesse. Durante o processo de obtenção das curvas analíticas, o mesmo critério adotado para a detecção de amostras anômalas apresentado no item IV.1.3. foi empregado (Anexo III). As curvas analíticas obtidas para o sistema WDXRF apresentaram-se satisfatórias, salvo uma exceção, aquela construída para a análise de Al_2O_3 (Tabela 25).

Tabela 25: Modelos de calibração univariada para calcários via WDXRF.

Analito	Linha analítica	Faixa Analítica (%)	Equação da Reta	Coefficiente de regressão
Ca	K α	27.0 – 49.6	$I = 78.358 + 8.893 [\text{CaO}]$	0.99534
Mg	K α	0.61 – 22.2	$I = 37.341 + 15.873 [\text{MgO}]$	0.99076
Si	K α	1.25 – 26.2	$I = 5.880 + 9.397 [\text{SiO}_2]$	0.99177
Al	K α	0.01 – 0.48	$I = 7.248 + 181.65 [\text{Al}_2\text{O}_3]$	0.97079
Fe	K α	0.15 – 2.67	$I = 0.976 + 13.118 [\text{Fe}_2\text{O}_3]$	0.99530

É importante destacar nesta oportunidade, que a quantidade de insolúveis determinada por via úmida será daqui para frente correlacionada apenas com o teor de SiO_2 , haja visto que a quantidade de TiO_2 nas amostras de calcário é muito pequena.

No caso das curvas analíticas obtidas para o sistema EDXRF (Anexo IV), é possível evidenciar novamente a menor sensibilidade da técnica. Esta característica parece ser a maior responsável pelo desenvolvimento de modelos univariados de menor qualidade, como pode ser observado pelos dados de coeficiente de correlação obtidos para MgO e Al_2O_3 (Tabela 26).

Tabela 26: Modelos de calibração univariada para calcários via EDXRF.

Analito	Linha analítica	Faixa analítica	Equação da Reta	Coefficiente de regressão
Ca	$K\alpha$	27.0 – 49.6	$I = 6.3981 + 0.4304 [\text{CaO}]$	0.99656
Mg	$K\alpha$	0.61 – 22.2	$I = 0.0207 + 0.0110 [\text{MgO}]$	0.98572
Si	$K\alpha$	1.25 – 26.2	$I = 0.0389 + 0.0611 [\text{SiO}_2]$	0.99240
Al	$K\alpha$	0.01 – 0.48	$I = 0.0061 + 0.2607 [\text{Al}_2\text{O}_3]$	0.97467
Fe	$K\alpha$	0.15 – 2.67	$I = 0.2275 + 4.277 [\text{Fe}_2\text{O}_3]$	0.99294

Utilizando-se os dados e as curvas analíticas apropriadas, foram obtidos os resultados de previsão apresentados na Tabela 27. Uma baixa capacidade de previsão para o Al_2O_3 foi obtida em ambos os sistemas instrumentais. Provavelmente, isto é decorrente de dois fatores: i) a obtenção de modelos univariados pouco satisfatórios (com baixo coeficiente de correlação) e ii) a baixa concentração deste componente nas amostras de calcário. Esta última afirmação parece ser bastante coerente, principalmente com os resultados obtidos via WDXRF, haja visto que os maiores erros

de previsão foram obtidos para as 3 amostras de calcários (CalcA, CalcH, CalcJ) com menor concentração do elemento de interesse (fato que também pode ser observado para a análise de MgO e SiO₂). No caso do sistema EDXRF, estes problemas são intensificados pelos problemas da sua baixa sensibilidade para elementos leves, característica que torna-se crônica quando utilizam-se fontes e geometria convencionais.

Tabela 27: Erros relativos (%) na análise de calcário pela curva analítica

Calcário	WDXRF – Erro (%)					EDXRF – Erro (%)				
	CaO	MgO	Insol.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Insol.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
CalcA	1.79 (0.52)	4.74 (1.03)	-44.7 (-1.46)	-67.7 (-0.02)	-17.0 (-0.03)	-0.75 (-0.20)	-1.26 (-0.27)	-50.4 (-1.65)	-78.4 (-0.03)	-28.9 (-0.06)
CalcH	-1.24 (-0.35)	5.64 (1.17)	-2.38 (-0.14)	200 (0.06)	-8.39 (-0.03)	-2.34 (-0.67)	7.12 (1.48)	-1.20 (-0.07)	231 (0.07)	-9.93 (-0.03)
CalcJ	5.09 (2.44)	-28.5 (-1.58)	-19.3 (-0.61)	-50.0 (-0.05)	-17.4 (-0.04)	7.31 (3.50)	35.2 (1.95)	-14.2 (-0.45)	19.0 (0.02)	-24.5 (-0.06)
CalcL	-5.07 (-2.40)	-77.4 (-0.72)	9.56 (1.23)	-1.70 (-0.00)	113 (0.51)	-3.24 (-1.53)	100 (-0.93)	10.3 (1.33)	37.0 (0.09)	97.0 (0.44)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Com o intuito de obter uma melhor visualização dos dados, foram calculados os valores de RMSEP para cada um dos analitos analisados (Tabela 28). Sem qualquer margem de dúvida, estes dados indicam uma piora na capacidade de previsão dos elementos de interesse com a utilização do sistema EDXRF. Existe um falso indício de melhora para a análise de Fe₂O₃ utilizando-se o equipamento de energia dispersiva. Isto pode ser verificado através dos erros relativos de previsão (Tabela 27), e pela explicação das influências que o RMSEP recebe, discutidas no item IV.1.5.

Tabela 28: RMSEP para análise de calcário pela curva analítica.

RMSEP	CaO	MgO	Insolúveis	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
WDXRF	1.74	1.17	1.00	0.04	0.26
EDXRF	1.94	1.32	1.08	0.06	0.22

IV.2.5. Parâmetros Fundamentais

A metodologia de parâmetros fundamentais foi desenvolvida apenas para os dados obtidos via EDXRF. Por este motivo, os resultados desta etapa somente poderão ser comparados com aqueles obtidos através do mesmo sistema instrumental.

Este método iterativo foi desenvolvido empregando-se o calcário denominado CalcP como padrão. Esta escolha foi fundamentada no fato desta amostra apresentar um teor de Al₂O₃ e Fe₂O₃ relativamente alto e, portanto, capaz de produzir um sinal de emissão bem definido. Isto evitaria erros durante a etapa de obtenção dos coeficientes de absorção, necessários para os posteriores cálculos matemáticos.

Os resultados apresentados na Tabela 29 evidenciam, em relação à aplicação do processo convencional, uma melhora significativa apenas para a quantificação de MgO. Pelo menos em teoria, a determinação de Fe₂O₃ também deveria ter sido melhorada, em função destas duas espécies serem praticamente livres de interferência espectral. Provavelmente, a escolha equivocada do padrão de calibração (CalcP), amostra considerada como anômala pelas metodologias de calibração multivariada aplicadas

posteriormente, tenha sido a principal razão pela qual esta melhora não possa ter sido verificada.

Os dados da Tabela 30 indicam uma ínfima melhora na capacidade de previsão para Al_2O_3 . No entanto, a diminuição de 0.01 pontos no valor de RMSEP não deve ser levada em consideração, haja visto que os erros relativos apresentados na Tabela 29 não demonstram uma evidente melhora da exatidão, quando comparados com os dados obtidos via regressão linear (Tabela 27).

Tabela 29: Erros relativos (%) na análise de calcário (EDXRF) por parâmetros fundamentais.

Calcário	Erro (%)				
	CaO	MgO	Insolúveis	Al_2O_3	Fe_2O_3
CalcA	3.55 (1.04)	5.85 (1.27)	-50.9 (-1.66)	-11.8 (-0.00)	-6.00 (-0.01)
CalcH	3.95 (1.12)	1.62 (0.34)	-27.8 (-1.68)	250 (0.08)	-10.9 (-0.04)
CalcJ	-4.12 (-1.97)	-6.79 (-5.55)	-50.8 (-1.60)	-37.8 (-0.03)	4.66 (0.01)
CalcL	-11.8 (-5.58)	8.92 (0.08)	-34.9 (-4.51)	-26.8 (-0.06)	124 (0.56)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Tabela 30: RMSEP para análise de calcário (EDXRF) por parâmetros fundamentais.

	CaO	MgO	Insolúveis	Al_2O_3	Fe_2O_3
RMSEP	3.06	0.69	2.67	0.05	0.28

IV.2.6. Metodologia de Calibração Multivariada

A metodologia de calibração multivariada foi conduzida basicamente da mesma maneira em que foi empregada para as amostras de cimento Portland. Ou seja, inicialmente desenvolvendo modelos de calibração PLSR2, seguidos de uma otimização individual para cada um dos elementos de interesse, na construção dos modelos PLSR1.

IV.2.6.1. PLSR2

Para a construção destes modelos de calibração multivariada foram correlacionados os dados espectrais (primeiramente para WDXRF e depois para EDXRF) com as respectivas concentrações dos 5 elementos de interesse. Durante esta etapa, além da utilização dos dados espectrais na sua forma original, foram testados basicamente dois tipos de transformação (log 10 e alisamento) seguidos do procedimento de pré-processamento de dados (centrados na média e autoescalamamento).

Assim como observado para os dados de cimento, as amostras de calcário apresentaram resultados de previsão dependentes do tipo de tratamento de dados empregado no desenvolvimento da metodologia multivariada. Apesar dos vários modelos PLSR2 construídos e em função da clara necessidade de desenvolvimento dos modelos PLSR1 para o propósito desejado, nesta oportunidade serão apresentados apenas os 2 modelos de melhor resultado global, um deles referente aos dados obtidos via WDXRF e o outro, via EDXRF.

i) WDXRF

O desenvolvimento de modelos PLSR2 para os dados espectrais obtidos via WDXRF apresentou um dos maiores indícios da necessidade de construção de modelos individuais (PLSR1), principalmente quando se requer uma melhor exatidão na quantificação de todos os elementos de interesse. Para a determinação de MgO, a melhor capacidade de previsão foi obtida utilizando-se a faixa espectral completa e dados centrados na média (RMSEP: 0.30). No caso do CaO, a utilização das faixas espectrais que contêm apenas os sinais de emissão dos elementos de interesse e dados centrados na média foi responsável pelos melhores resultados de previsão (RMSEP: 0.68). O mesmo não pode ser dito para a quantificação de Fe_2O_3 e SiO_2 , que apresentaram resultados mais favoráveis empregando-se a faixa espectral completa, dados autoescalados e utilização de apenas 12 padrões (ausência do padrão CalcP) na fase de calibração (RMSEP: 0.02 e 0.60, respectivamente).

Em função desta diversidade de resultados, o modelo descrito a seguir corresponde àquele que apresentou uma melhor capacidade média de previsão. Ele foi desenvolvido utilizando-se somente as faixas espectrais contendo os sinais de emissão dos elementos de interesse, empregando-se o alisamento de dados e o autoescalamamento. Através do procedimento de validação cruzada foi possível verificar que, após a 6ª componente principal, não existe nenhum ganho significativo na diminuição do erro de previsão (PRESS), sendo estas 6 primeiras componentes as responsáveis pela explicação de 99.73% da variância dos dados (Figura 40A).

Um detalhe importante ocorrido durante a construção deste modelo (e de outros modelos PLSR2 desenvolvidos para esta matriz) está representado pela não

identificação de comportamentos anômalos, quando se utilizam os critérios estatísticos usuais (resíduos e *leverage*, Figura 40B). No entanto, quando uma análise mais minuciosa é realizada com os padrões de maior valor de *leverage* (3, 10 e 13), retirando-os sistematicamente do conjunto, verifica-se que uma das componentes principais está sendo necessária para explicar apenas a amostra de número 13 (CalcP). Esta constatação é bastante coerente, uma vez que a amostra em questão apresenta uma concentração de Fe_2O_3 bastante superior à média global do conjunto de calibração. Em decorrência deste fato, a capacidade de previsão para este analito fica altamente prejudicada com a inclusão deste padrão durante a etapa de calibração.

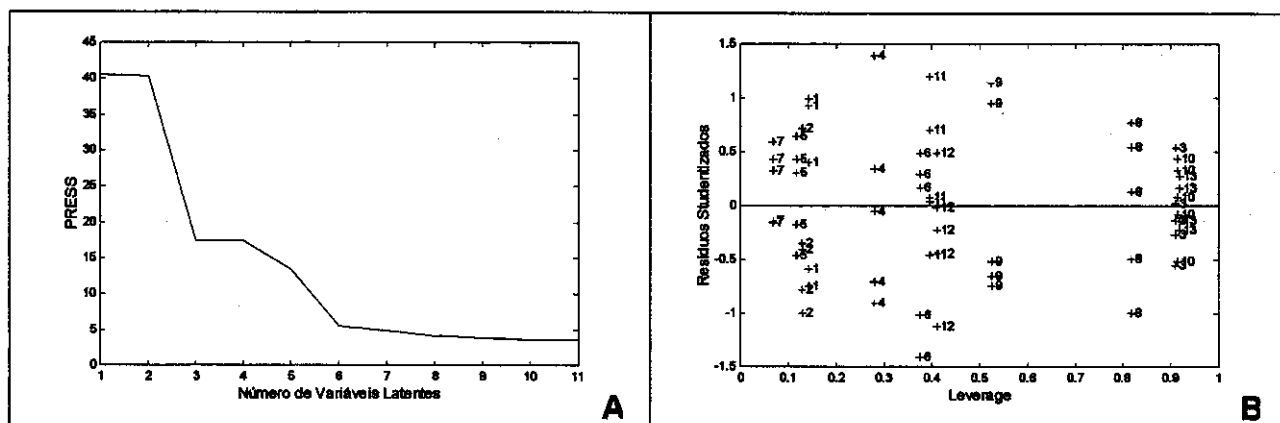


Figura 40: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (WDXRF-dados autoescalados). (A) *PRESS* em função do número de componentes principais; (B) Resíduos *studentizados* em função da *leverage*.

Em função das observações acima comentadas, um novo modelo foi desenvolvido (Figura 41A), agora com 5 componentes principais e 12 padrões de calibração. Mesmo com uma componente principal a menos, este novo modelo permite a explicação de 99.50% da variância dos dados e uma boa concordância entre valores

reais e previstos (Figura 41B). Este modelo tem características mais robustas que o anterior, uma vez que apresenta uma boa capacidade de previsão, com um menor número de componentes principais.

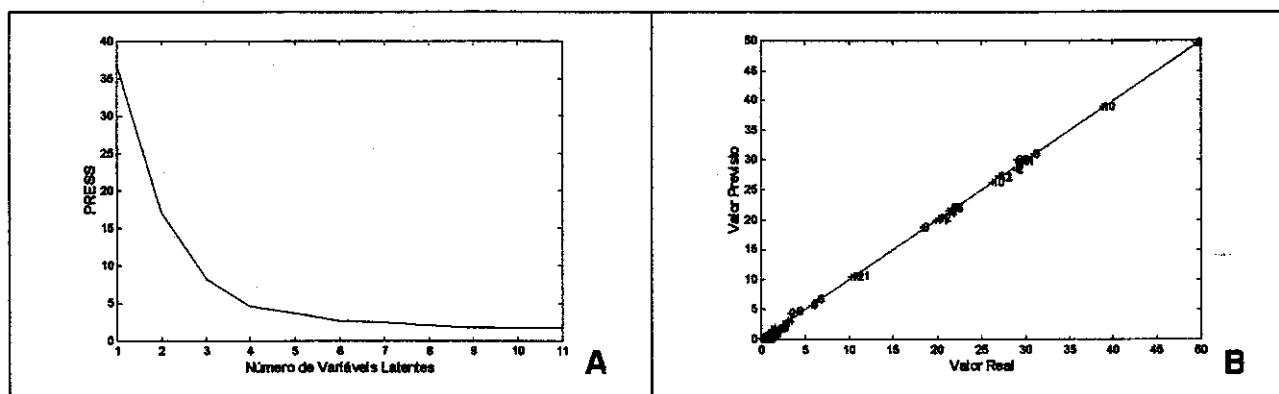


Figura 41: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (WDXRF-dados autoescalados). **(A)** PRESS em função do número de componentes principais; **(B)** Valor real vs valor previsto para os padrões de calibração.

A etapa de validação foi realizada obtendo-se, para cada um dos analitos, os erros relativos apresentados na Tabela 31. Estes resultados, juntamente com os dados de RMSEP (Tabela 32), demonstram claramente que o modelo obtido via PLSR2 produz resultados superiores ao método convencional (Tabela 27 e 28). Destaque especial deve ser dado à grande melhora no valor de RMSEP obtido para as análises de CaO, Fe₂O₃ e MgO.

Levando-se em consideração que modelo multivariado PLSR2 não apresenta dados particularmente otimizados para os analitos em estudo, as boas previsões fornecidas pela sua aplicação permitem visualizar o grande potencial de aplicação da técnica PLSR1.

Tabela 31: Erros relativos (%) na análise de calcário (WDXRF) via PLSR2
(dados autoescalados).

Calcário	Erro (%)				
	CaO	MgO	Insolúveis	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
CalcA	-1.11	-0.72	21.7	-57.7	29.9
	(-0.32)	(-0.16)	(0.71)	(-0.02)	(0.06)
CalcH	-0.55	-0.03	9.48	43.3	-0.37
	(-0.16)	(-0.01)	(0.57)	(0.01)	(-0.00)
CalcJ	2.68	-6.78	-26.9	-91.6	-38.3
	(1.28)	(-0.38)	(-0.85)	(-0.08)	(-0.09)
CalcL	-2.71	68.0	6.99	-20.4	-7.89
	(-1.28)	(0.63)	(0.90)	(-0.05)	(-0.03)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Tabela 32: RMSEP para análise de calcário (WDXRF) via PLSR2
(dados autoescalados).

	CaO	MgO	Insolúveis	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
RMSEP	0.92	0.38	0.77	0.05	0.06

ii) EDXRF

Para a aplicação da metodologia de calibração multivariada aos dados obtidos via EDXRF, a faixa espectral considerada completa foi aquela compreendida entre 0.78 e 8.00 keV (intervalo contendo todos os sinais de emissão dos elementos de interesse). O modelo que será descrito a partir deste momento descartou as faixas espectrais sem informação analítica relevante, tais como: i) região contendo o pico de Rh L α e ii) região

compreendida entre os picos Ca K β e Fe K α , sem sinais de emissão referentes aos analitos estudados.

Através do emprego de dados autoescalados, foram obtidos os melhores resultados de previsão para os analitos MgO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (elementos com menor intensidade de emissão). No entanto, para a obtenção da melhor capacidade de previsão para o componente majoritário da amostra (CaO), foi necessária a utilização de dados centrados na média, procedimento este que propicia a obtenção de um valor de RMSEP da ordem de 1.25. Logicamente que, por permitir melhor capacidade de previsão global, o processo de modelagem foi aplicado após autoescalamamento.

A Figura 42A mostra os resultados do PRESS em função do número de componentes principais obtidos através do procedimento de validação cruzada. Uma análise dos dados permite concluir que a partir da 6ª componente principal não ocorre uma diminuição significativa no valor de PRESS, sendo estas 6 primeiras componentes principais responsáveis pela explicação de 99.74% da variância dos dados.

Durante a otimização deste modelo foi possível observar, da mesma forma que para os dados de WDXRF, o comportamento anômalo da amostra 13. Embora esta condição não seja evidenciada pelos critérios estatísticos de resíduos e *leverage* (Figura 42B), a sua retirada do conjunto de calibração evidenciou o fato de uma componente principal ser necessária apenas para a sua explicação.

Seguindo-se os mesmos passos realizados durante a construção do modelo PLSR2 para WDXRF, um novo modelo foi desenvolvido (Figura 43A), utilizando-se apenas 5 componentes principais e um conjunto de calibração constituído por 12 padrões. Grandes vantagens podem ser verificadas no desenvolvimento deste modelo,

dentre as quais pode-se destacar: i) uma componente principal a menos (produzindo um modelo mais robusto), ii) obtenção de menores valores de PRESS (vide Figura 42A e 43A), iii) pequena diminuição na porcentagem de variância dos dados explicada pelo modelo (99.59%) e iv) boa concordância entre valores reais e previstos (Figura 43B).

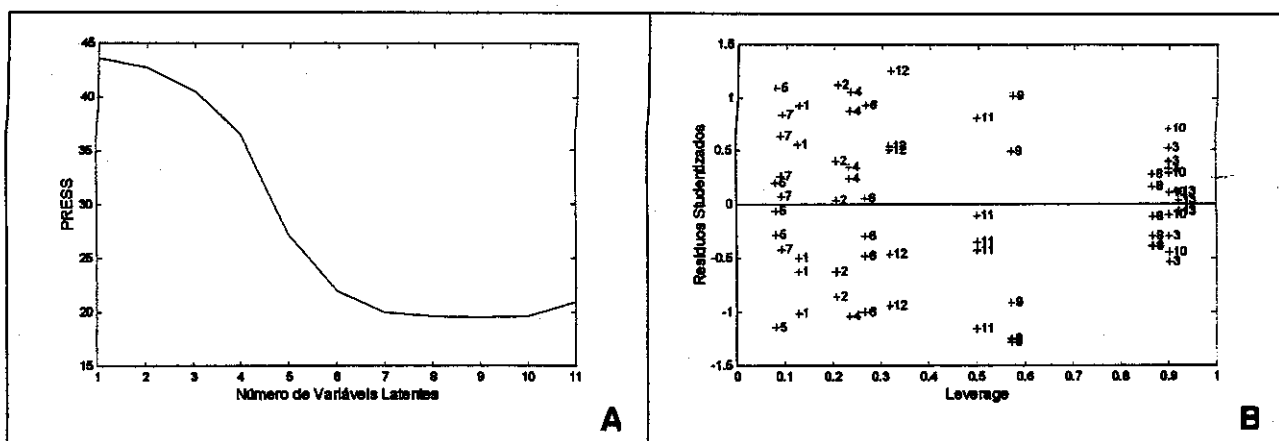


Figura 42: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (EDXRF-dados autoescalados). (A) *PRESS* em função do número de componentes principais; (B) Resíduos *studentizados* em função da *leverage*.

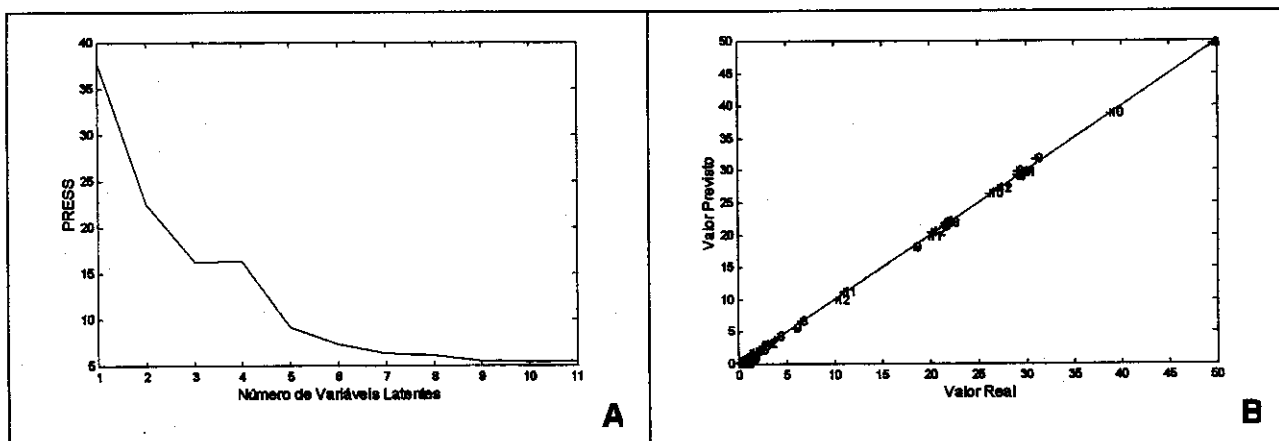


Figura 43: Desenvolvimento do modelo PLSR2 na análise de calcários (EDXRF-dados autoescalados). (A) *PRESS* em função do número de componentes principais; (B) Valor real vs. Valor previsto.

Os dados da Tabela 33 e 34 indicam uma melhora significativa para as determinações de CaO, MgO e principalmente para Fe_2O_3 , quando uma comparação é realizada entre os resultados da metodologia de regressão linear e aqueles obtidos via PLSR2. A única exceção está representada pelo aumento dos erros de previsão para Insolúveis (ou SiO_2). Sua causa provavelmente está relacionada a um erro de correlação entre a concentração de Insolúveis e os sinais de emissão realmente representativos deste parâmetro. Esta hipótese pode ser confirmada com a Figura 45, que apresenta a amostra de calcário com maior erro de previsão para insolúveis (CalcA) e outra que, mesmo tendo um sinal associado a silício muito próximo e uma concentração de insolúveis também muito próxima, apresenta erro de previsão significativamente menor (CalcJ). Se, tal como previsto, o teor de insolúveis fosse somente uma função do sinal de silício, grandes diferenças na previsão deste parâmetro não deveriam ser observadas.

Tabela 33: Erros relativos (%) na análise de calcário (EDXRF) via PLSR2
(dados autoescalados).

Calcário	Erro (%)				
	CaO	MgO	Insolúveis	Al_2O_3	Fe_2O_3
CalcA	1.60 (0.47)	3.33 (0.72)	-76.7 (-2.51)	-89.7 (-0.03)	3.75 (0.01)
CalcH	4.45 (1.27)	-2.76 (-0.57)	-15.9 (-0.96)	101 (0.03)	-10.8 (-0.03)
CalcJ	-1.70 (-0.81)	16.7 (0.93)	4.40 (0.14)	-91.2 (-0.08)	-18.2 (-0.05)
CalcL	-5.52 (-2.62)	107 (1.00)	20.0 (2.58)	-21.3 (-0.06)	1.59 (0.00)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Tabela 34: RMSEP para análise de calcário (EDXRF) via PLSR2
(dados autoescalados).

	CaO	MgO	Insolúveis	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
RMSEP	1.53	0.82	1.87	0.05	0.03

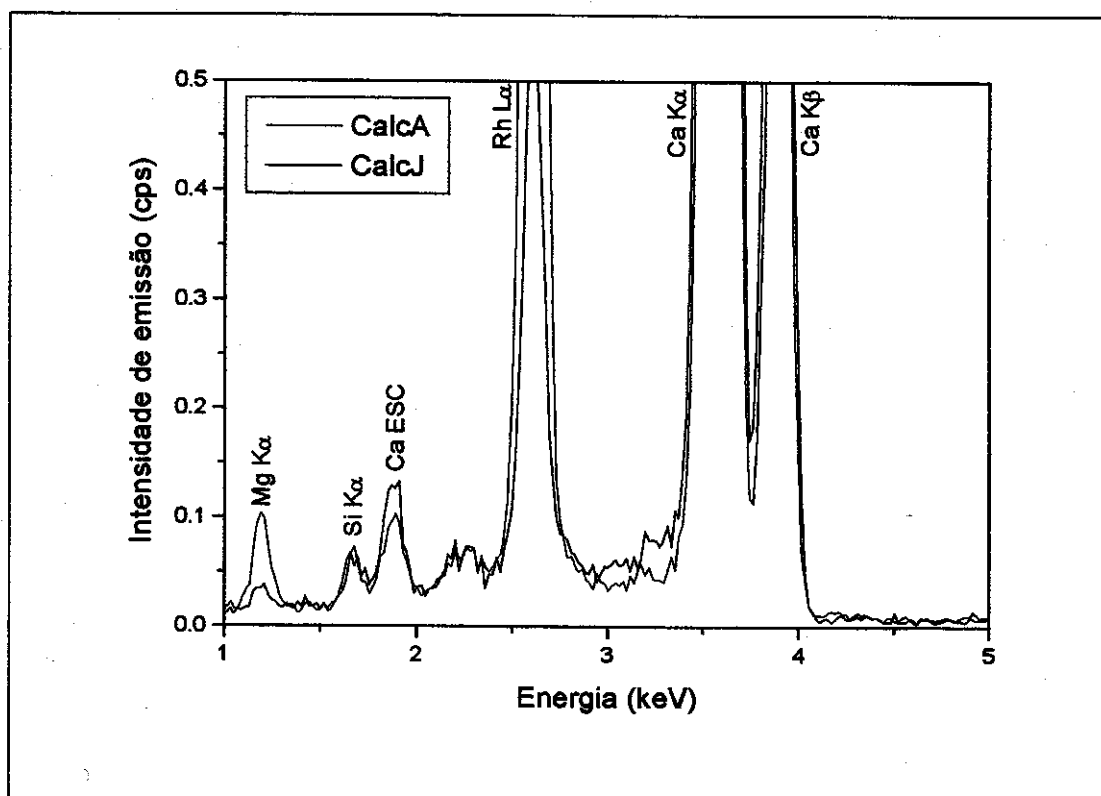


Figura 44: Comparação entre os espectros de EDXRF das amostras CalcA e CalcJ.

IV.2.6.2. PLSR1

A metodologia de calibração multivariada na forma operacional PLSR1 foi empregada de maneira similar àquela explicitada durante o desenvolvimento destes modelos para a análise de cimento. Vale a pena destacar que a única característica distinta dos processos que serão desenvolvidos para este tipo de matriz está

relacionada ao procedimento de seleção de variáveis. Embora a aplicação da rotina computacional denominada "select" tenha sido extensamente empregada, proporcionando ótimos resultados durante o desenvolvimento dos modelos para a análise de cimentos, o mesmo comportamento não foi observado para a matriz de calcários. Para este caso, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o processo de seleção de variáveis fundamentado nos coeficientes de regressão, proporcionados pelo próprio processo multivariado quando aplicado à dados centrados na média. Em função desta distinção (observada para praticamente todos os analitos estudados e ambos sistemas instrumentais utilizados) e também para fins ilustrativos, apenas o estudo envolvendo o desenvolvimento do modelo PLSR1 para CaO será apresentado de maneira mais minuciosa.

i) WDXRF

O modelo de calibração PLSR1 para cálcio foi inicialmente desenvolvido utilizando-se a faixa espectral completa (802 canais), dados centrados na média e procedimento de validação cruzada. Através da Figura 45A, é possível verificar que o menor valor de PRESS é obtido com 3 componentes principais, que por sua vez explicam 98.29% da variância do conjunto de dados. O modelo desenvolvido mostra evidências que sugerem a existência de amostras anômalas. Uma análise do gráfico apresentado na Figura 45B indica que tanto a amostra 3 (CalcD) quanto a amostra 10 (CalcN) apresentam valores de *leverage* fora do limite estatístico de $3p/n$ (0.69). O estudo sistemático destas duas amostras evidenciou que a exclusão da amostra CalcN,

propicia uma melhora na capacidade de previsão do modelo desenvolvido. Este comportamento é perfeitamente explicável, uma vez que a amostra CalcD apresenta o valor de concentração máximo de CaO, e a sua retirada faz com que duas amostras do conjunto de validação fiquem fora do limite analítico do modelo.

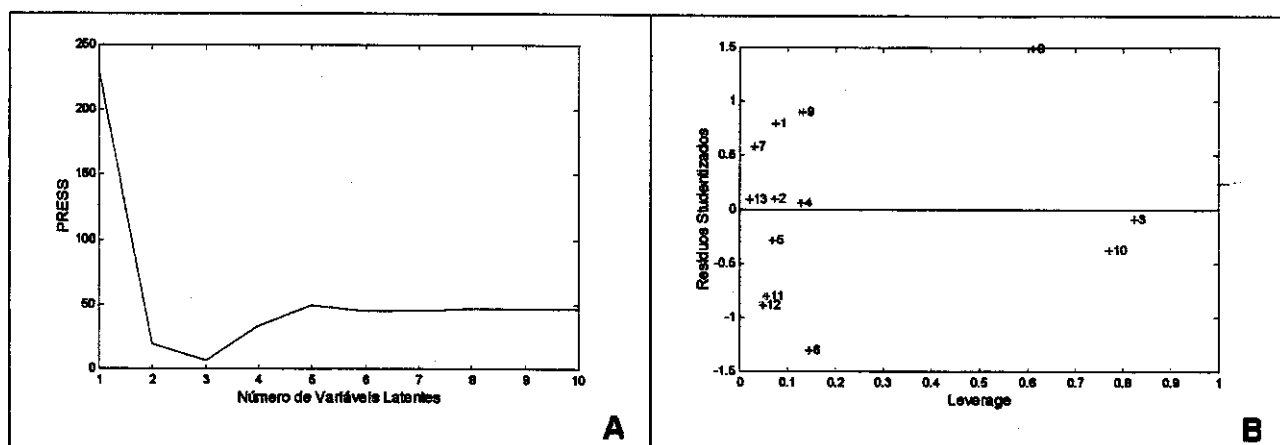


Figura 45: Desenvolvimento do modelo PLSR1–CaO na análise de calcários via WDXRF. **(A)** PRESS em função do número de componentes principais; **(B)** Resíduos *studentizados* em função da *leverage*.

Em função destas últimas constatações, um novo modelo PLSR1 foi desenvolvido a partir de 12 padrões de calibração (sem a amostra 10). Apesar da manutenção do número de componentes principais (3 CP), uma maior porcentagem da variância dos dados é explicada (99.32%) pelo modelo.

Este modelo apresentou poucas vantagens (RMSEP: 0.86), quando comparado ao modelo PLSR2 anteriormente construído (RMSEP: 0.92). Em função desta característica, optou-se pela realização de um procedimento de seleção de variáveis. Diversos testes foram realizados com o procedimento de seleção de variáveis baseado no estudo do coeficiente de correlação que cada canal do espectro produz ("select"). No

entanto, todos os resultados de previsão foram piores que aqueles obtidos com a utilização do espectro completo.

A outra metodologia de seleção de variáveis testada está baseada na escolha de faixas espectrais que apresentem uma influência significativa (positiva ou negativa) nos coeficientes de regressão do modelo. Esta escolha foi realizada em função do último modelo de calibração PLSR1 desenvolvido, cujos dados de coeficientes de regressão estão ilustrados na Figura 46. As faixas espectrais escolhidas foram aquelas que apresentaram as maiores influências para o modelo, ou seja: variáveis 1 a 25 (região da linha de emissão Mg $K\alpha$), 370 a 387 (região da linha de emissão Ca $K\beta$), 532 a 554 (região da linha de emissão Ca $K\alpha$) e 660 a 685 (região da linha de emissão Al $K\alpha$), perfazendo um total de 92 canais.

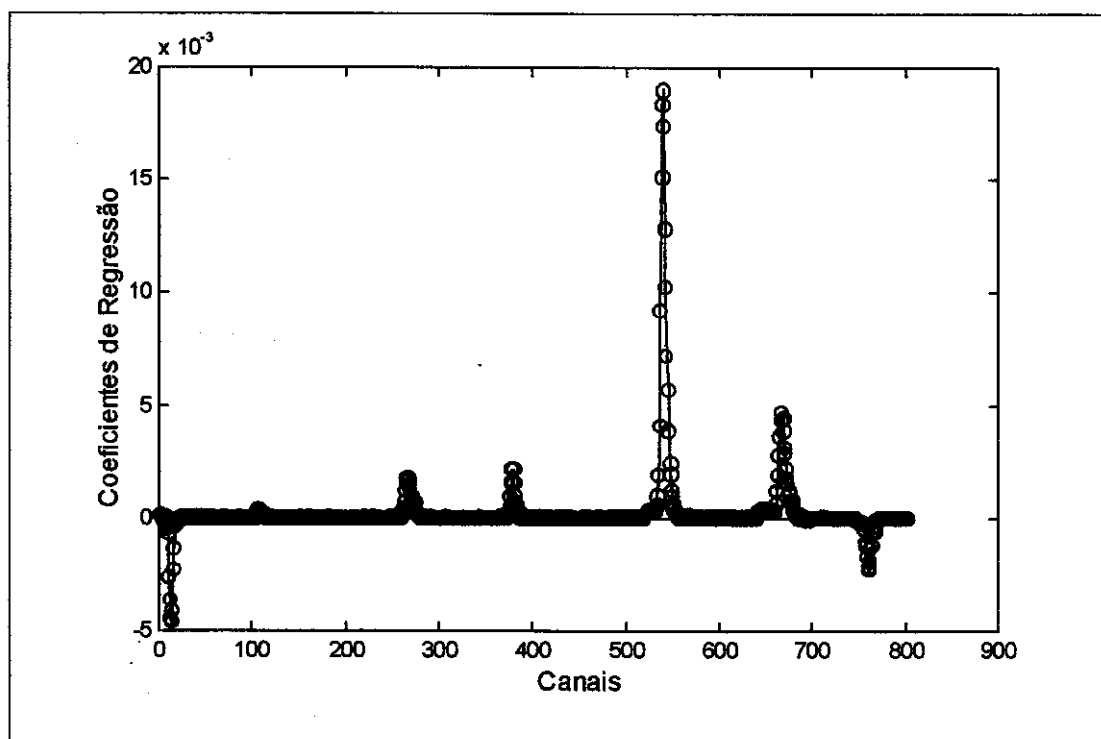


Figura 46: Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo PLSR1 – CaO na análise de calcários via WDXRF.

A inclusão de regiões espectrais que não correspondem ao elemento de interesse pode parecer um contra-senso. No entanto, o elevado valor do coeficiente de regressão, observado principalmente para as regiões representativas de Mg e Al, indica que a informação é relevante. Em primeira análise, poder-se-ia pensar em um efeito de absorção por parte de Mg (coeficiente de regressão negativo) e um efeito de intensificação por parte de Al (coeficiente de regressão positivo). Entretanto, uma análise minuciosa dos gráficos de correlação entre concentrações das diversas espécies (ver Anexo V), sugere que a citada influência pode ser dada pela existência de correlações entre a concentração de CaO-MgO (correlação inversamente proporcional bem definida) e CaO-Al₂O₃ (pequena correlação diretamente proporcional).

O último modelo PLSR1 desenvolvido empregou a nova faixa espectral (92 canais), mantendo-se os dados centrados na média e 12 padrões na fase de calibração (sem a amostra 10). A partir do procedimento de validação cruzada, verificou-se novamente que o mínimo PRESS é obtido com 3 componentes principais, responsáveis pela explicação de 99.20% da variância dos dados. A supressão das regiões contendo os sinais analíticos de Fe e Si propiciaram a obtenção de um modelo PLSR1 mais eficiente. Além disso, esta eficiência parece estar intimamente relacionada à maior influência (positiva) que o pico Al K α recebe durante a construção deste modelo. No caso anterior (Figura 46), o pico de Al K α apresentava uma influência positiva de aproximadamente 5.0×10^{-3} , a qual passou a ser mais significativa no modelo atual (Figura 47A) com cerca de 7.5×10^{-3} . Considerando que a correlação entre as concentrações de CaO-Al₂O₃ é pequena, provavelmente este aumento de influência da

linha Al K α , acompanhada da melhor capacidade de previsão obtida, seja um indício do efeito de matriz.

Todas estas características permitiram a construção de um modelo PLSR1 que apresentou uma grande concordância entre valores reais e previstos do elemento em questão (Figura 47B).

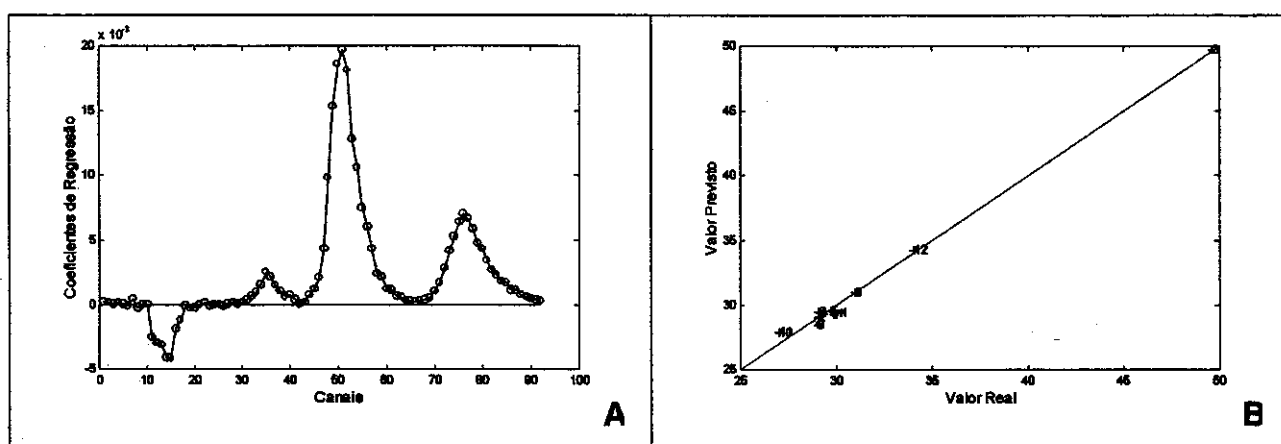


Figura 47: Características do modelo otimizado PLSR1–CaO na análise de calcários via WDXRF. **(A)** Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo otimizado; **(B)** Valor real vs. Valor previsto

Os erros relativos obtidos para a análise de CaO nas amostras mantidas fora do modelo (conjunto de validação) estão apresentados na Tabela 35. Estes resultados demonstram a elevada exatidão (erros menores de 2%) obtida na análise do componente majoritário da matriz de calcários que apresentou um RMSEP de 0.54.

Tabela 35: Erros relativos (%) para a determinação de CaO (WDXRF) em calcários via PLSR1.

Calcário	Erro (%)
CalcA	-0.69 (-0.20)
CalcH	0.03 (0.01)
CalcJ	1.99 (0.95)
CalcL	-0.94 (-0.44)

(*) Valores de erro absoluto

No caso do MgO, o modelo PLSR1 inicialmente desenvolvido empregou a faixa espectral completa, dados centrados na média e utilização de 4 componentes principais (explicando 99.85% da variância dos dados). No entanto, a análise do *leverage* indicou a presença de uma anomalia representada pela amostra 8 (CalcK), sendo que uma componente principal estava sendo utilizada apenas para explicá-la.

A partir destes resultados, a amostra considerada anômala foi retirada da fase de calibração, e um novo modelo PLSR1 foi desenvolvido (com 3 componentes principais responsáveis pela explicação de 99.82% da variância dos dados). Este procedimento estabeleceu um modelo que apresentou poucas vantagens (RMSEP: 0.29), quando comparado ao modelo PLSR2 anteriormente construído (RMSEP: 0.38). Em função disto, foi realizado o processo de seleção de variáveis (coeficientes de regressão), o qual permitiu escolher os canais que apresentaram influência significativa (positiva ou negativa) durante a construção do último modelo. As faixas espectrais escolhidas (Figura 48) foram: variáveis 1 a 25 (região da linha de emissão Mg $K\alpha$), 532 a 554 (região da linha de emissão Ca $K\alpha$), 660 a 685 (região da linha de emissão do Al $K\alpha$) e

755 a 775 (região da linha de emissão do Si $K\alpha$). A existência de uma significativa e inversamente proporcional correlação entre as concentrações de MgO - CaO (ver Anexo V), assim como a elevada intensidade do sinal de emissão desta última espécie, são fatores que permitem explicar o surgimento de um coeficiente de regressão significativo (e negativo) na região correspondente à linha de emissão de cálcio.

O surgimento de um coeficiente negativo na região espectral correspondente a silício também pode ser explicada com argumentos similares (pequena correlação inversamente proporcional entre as concentrações MgO - SiO_2). No entanto, a importância da sua influência nos coeficientes de regressão do modelo não está vinculada à intensidade da linha de emissão Si $K\alpha$, já que uma comparação entre intensidades de emissão indica que $\text{Mg } K\alpha \gg \text{Si } K\alpha$.

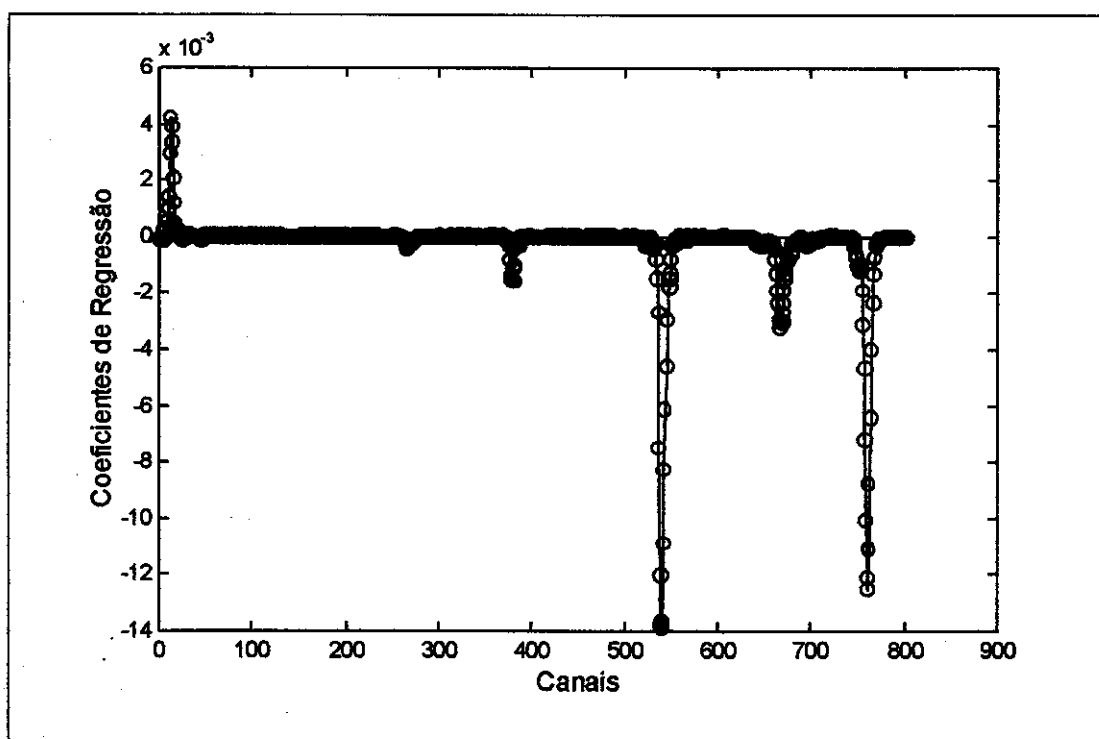


Figura 48: Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo PLSR1 – MgO na análise de calcários via WDXRF.

Então, a nova faixa espectral está composta por 95 canais, cujos dados foram apenas centrados na média. Empregando-se a metodologia de validação cruzada, verificou-se que o mínimo PRESS foi obtido com 3 componentes principais (Figura 49A), as quais são responsáveis pela explicação de 99.83% da variância dos dados.

A análise dos coeficientes de regressão para o modelo otimizado (Figura 49B) não demonstra o aumento de influência para nenhuma das linhas analíticas selecionadas anteriormente. Além disso, uma pequena melhora na capacidade de previsão do modelo indica que a exclusão de regiões espectrais contendo a linha de emissão secundária de Ca ($K\beta$) e toda a informação analítica para Fe foi acertada, em função da sua escassa relevância para o desenvolvimento do modelo para MgO.

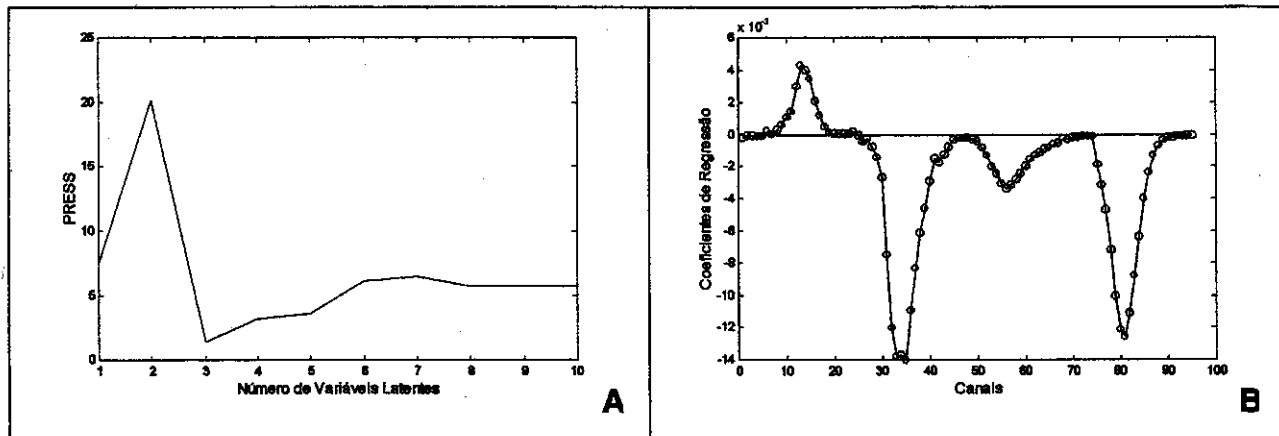


Figura 49: Desenvolvimento do modelo PLSR1-MgO na análise de calcários via WDXRF. (A) PRESS em função do número de componentes principais; (B) Gráfico dos coeficientes de regressão do modelo otimizado.

A diminuição no valor de RMSEP para 0.26 parece não evidenciar grandes melhoras nos resultados de previsão para o modelo aqui desenvolvido. No entanto,

uma análise mais minuciosa dos erros relativos (Tabela 36) indica uma melhor exatidão para todas as amostras do conjunto de validação, principalmente quando comparados com os resultados da metodologia de regressão linear.

Tabela 36: Erros relativos (%) para a determinação de MgO (WDXRF) em calcários via PLSR1.

Calcário	Erro (%)
CalcA	0.99 (0.22)
CalcH	-1.12 (-0.23)
CalcJ	3.45 (0.19)
CalcL	38.8 (0.36)

(*) Valores de erro absoluto

Em decorrência da menor intensidade de emissão das linhas características de silício e ferro, os modelos PLSR1 desenvolvidos para a análise destes elementos apresentou melhores resultados utilizando-se o pré-processamento de autoescalamamento. Uma vez que este procedimento possibilita a obtenção de sinais com pesos de mesma ordem de grandeza, e sua principal desvantagem está relacionada com o aumento da importância dada ao ruído instrumental, a seleção de variáveis baseada na investigação dos coeficientes de regressão tornou-se inviável. Em função desta característica, bem como a baixa eficiência demonstrada pela seleção de variáveis via rotina "select", a utilização da faixa espectral completa apresentou-se como a alternativa mais vantajosa.

A Tabela 37 mostra um resumo contendo as principais características dos modelos PLSR1 otimizados. A coluna referente à detecção de amostras anômalas indica o padrão que foi excluído da fase de calibração. Obviamente, os demais

parâmetros descritos nesta tabela correspondem a um modelo realizado na ausência destas amostras anômalas.

Tabela 37: Características dos modelos PLSR1 para análise de calcários via WDXRF.

Analitos	Transformação	Nº CP	% Variância	Amostras Anômalas	RMSEP
CaO ⁽¹⁾	Sem	3	99.20	<i>leverage</i> → 10	0.54
MgO ⁽¹⁾	Sem	3	99.83	<i>leverage</i> → 8	0.26
SiO ₂ ⁽²⁾	Alisamento	5	100.0	ausência	0.59
Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	log e alisamento	4	94.03	ausência	0.03
Fe ₂ O ₃ ⁽²⁾	Sem	3	99.84	<i>leverage</i> → 13	0.02

⁽¹⁾ Emprego de seleção de variáveis e dados centrados na média

⁽²⁾ Espectro completo e autoescalamamento de dados.

Os resultados da etapa de validação dos modelos para SiO₂ e Fe₂O₃ estão apresentados na Tabela 38. É importante destacar que para ambos os analitos, os maiores erros relativos estão vinculados às amostras com menor concentração dos respectivos componentes em estudo.

Tabela 38: Erros relativos (%) para a determinação de SiO₂ e Fe₂O₃ (WDXRF) em calcários via PLSR1.

Calcário	Erros (%)	
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CalcA	-14.79 (-0.48)	12.7 (0.03)
CalcH	7.46 (0.45)	-6.49 (-0.02)
CalcJ	-17.72 (-0.55)	-11.7 (-0.03)
CalcL	-6.11 (-0.79)	4.67 (0.03)

(*) Valores de erro absoluto

Para o caso do Al_2O_3 , vários modelos PLSR1 foram testados. No entanto, nenhum deles proporcionou melhoras significativas na capacidade de previsão quando comparado ao modelo PLSR2 anteriormente desenvolvido. Embora o emprego de seleção de variáveis ("select"), utilização de log 10, alisamento e dados centrados na média tenham resultado no melhor modelo PLSR1 desenvolvido, erros da ordem de 100% continuam sendo obtidos (RMSEP: 0.03).

ii) EDXRF

O desenvolvimento de modelos de calibração multivariada individuais, a partir dos dados obtidos via EDXRF, evidenciou que melhores resultados foram conseguidos para a análise de MgO , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , utilizando-se os dados espectrais autoescalados. No caso da quantificação de SiO_2 e CaO , o melhor tipo de pré-processamento envolve dados centrados na média.

Com o intuito de evitar uma cansativa repetição do processo de desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada, a Tabela 39 mostra um resumo dos principais parâmetros dos modelos construídos.

Tabela 39: Características dos modelos PLSR1 para análise de calcários via EDXRF.

Analitos	Transformação	Nº CP	% Variância	Amostras Anômalas	RMSEP
$\text{CaO}^{(1)}$	Sem	3	99.02	<i>leverage</i> → 10 e 13	1.02
$\text{MgO}^{(2)}$	Alisamento	4	99.95	resíduo → 8	0.36
$\text{SiO}_2^{(1)}$	Alisamento	5	99.60	<i>leverage</i> → 13	1.04
$\text{Al}_2\text{O}_3^{(2)}$	Sem	4	99.87	ausência	0.03
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{(2)}$	Sem	4	98.99	<i>leverage</i> → 13	0.02

⁽¹⁾ Emprego de seleção de variáveis e dados centrados na média

⁽²⁾ Espectro completo e autoescalamento de dados.

Os resultados de previsão para o conjunto de amostras reservadas para validação, aplicando-se cada um dos modelos desenvolvidos (Tabela 39), estão representados pelos erros relativos apresentados na Tabela 40.

Tabela 40: Erros relativos (%) na análise de calcários (EDXRF) via PLSR1.

Calcários	Erros (%)				
	CaO	MgO	Insolúveis	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
CalcA	-1.34 (-0.39)	3.09 (0.67)	12.5 (0.41)	-41.18 (-0.01)	16.9 (0.03)
CalcH	-0.57 (-0.16)	-0.67 (-0.14)	-21.3 (-1.29)	36.33 (0.01)	-5.78 (-0.02)
CalcJ	3.88 (1.86)	3.26 (0.18)	-29.5 (-0.93)	-60.67 (-0.05)	-9.15 (-0.03)
CalcL	1.51 (0.72)	-17.4 (-0.16)	9.84 (1.27)	-9.45 (-0.03)	-2.53 (-0.01)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

Os erros relativos de previsão indicam uma melhora geral na capacidade dos modelos, quando se emprega a metodologia multivariada individualmente. Melhoras significativas foram observadas para a análise dos componentes majoritários da matriz de calcários, ou seja, CaO (erros relativos menores que 4%) e MgO (erros relativos menores que 18%). No caso de Al₂O₃ e Fe₂O₃, esta melhora foi menos evidente principalmente quando a comparação é realizada entre as duas formas operacionais da metodologia multivariada. O único caso que não apresentou vantagens significativas no emprego da metodologia multivariada está representado pelo teor de insolúveis, cujas previsões demonstram uma paridade de resultados entre a metodologia convencional e o PLSR1.

IV.2.7. Comentários finais

Com o intuito de evidenciar a eficiência de cada um dos processos de calibração estudados, assim como comparar os dois sistemas instrumentais utilizados, um resumo que contém os valores de RMSEP para cada um dos analitos em função da metodologia empregada é apresentado na Tabela 41.

Tabela 41: Comparação entre valores de RMSEP na análise de calcário.

Método	WDXRF – RMSEP					EDXRF – RMSEP				
	CaO	MgO	Insol.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Insol.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
RL	1.74	1.17	1.00	0.04	0.26	1.94	1.32	1.08	0.06	0.22
PF	-	-	-	-	-	3.06	0.69	2.67	0.05	0.28
PLSR2	0.92	0.38	0.77	0.05	0.06	1.53	0.82	1.87	0.05	0.03
PLSR1	0.54	0.26	0.62	0.03	0.02	1.02	0.36	1.04	0.03	0.02

O estudo da matriz de calcários em sistemas instrumentais distintos evidencia que melhores resultados são obtidos pelo sistema WDXRF, sistema instrumental que, sendo praticamente livre de interferências espectrais, está sujeito apenas a interferências interelementos. A presença dos dois tipos de interferência (espectral e interelementos) que podem ocasionar o aumento do sinal analítico, por interferência espectral e/ou intensificação de fluorescência, e/ou a sua diminuição, pelo fenômeno de absorção. Nestas condições, mais comuns nos sistemas EDXRF, a modelagem simultânea de todos estes efeitos torna-se muito mais difícil. É importante salientar que, além das diferenças instrumentais existentes entre estas duas alternativas, existem algumas outras particularidades técnicas que também são favoráveis ao sistema WDXRF. Enquanto para EDXRF as amostras foram apresentadas na forma de pó solto,

o sistema WDXRF utilizou pastilhas prensadas. Em geral, esta última forma física mostra-se muito mais conveniente, já que propicia uma importante diminuição dos problemas de interferência física de matriz (comentada no item I.1.4).

De maneira geral, e para ambos os sistemas instrumentais, a previsão de cada um dos parâmetros de interesse mostra-se muito mais favorável pela utilização de modelos multivariados, particularmente PLSR1. Exceção feita apenas para a determinação do teor de insolúveis, que apresenta grandes diferenças no sistema WDXRF e grande semelhança no sistema EDXRF (ver resultados obtidos via RL e PLSR1, Tabela 41). A escassa melhora observada na determinação deste parâmetro, por aplicação de calibração multivariada no sistema EDXRF, é um argumento que confirma a maior susceptibilidade desta técnica instrumental, em relação a problemas de interferência espectral (pequena sobreposição entre Si $K\alpha$ e Ca ESC ilustrada na Figura 39).

Novamente, os resultados obtidos por aplicação do sistema de parâmetros fundamentais mostraram-se deficientes, principalmente quando comparados com os obtidos por aplicação de qualquer um dos dois processos multivariados.

Levando-se em consideração o fato da utilização dos calcários ser principalmente uma função do teor de cálcio e magnésio, é possível considerar o sistema EDXRF-PLSR1 como a melhor alternativa analítica. Trata-se de um sistema instrumental mais econômico (melhor relação custo/benefício), versátil e rápido que, quando associado ao processo de calibração PLSR1, permite a obtenção de erros de previsão em geral inferiores a 5%, para as duas espécies acima mencionadas.

IV.3. ESPÉCIES DE IMPORTÂNCIA AMBIENTAL

Dentre as citadas amostras de interesse deste trabalho, é importante salientar que àquela contendo espécies de importância ambiental trata-se da amostra mais acadêmica. Não só pelo fato de terem sido empregadas fases aquosas com mistura sintética dos elementos tóxicos, mas também pelo tipo de instrumentação utilizada na análise por FRX (SYXRF).

A já comentada baixa sensibilidade dos instrumentos de FRX que possuem geometria convencional dificulta, e muitas vezes inviabiliza, a análise de amostras ambientais, principalmente de matrizes líquidas que contém espécies de interesse em níveis traço. Logicamente, significativos ganhos de sensibilidade podem ser conseguidos com a utilização de procedimentos de pré-concentração. No entanto, ante a possibilidade de erros sistemáticos serem introduzidos nos procedimentos de extração preliminar, outras estratégias instrumentais podem ser utilizadas. Dentro deste contexto, a utilização de recursos que permitam melhorar o processo de excitação das amostras e reduzir a radiação de fundo produzida por diferentes efeitos de espalhamento, devem ser consideradas.

Neste sentido, a utilização da geometria de reflexão total e o uso de fontes de radiação síncrotron (SY-TXRF) têm sido decisivas para viabilizar a realização deste tipo de análises, usualmente inviáveis para os sistemas instrumentais convencionais. Embora a geometria de reflexão total aumente a sensibilidade dos sistemas de FRX e minimize significativamente os efeitos interelementos, determinações como as propostas neste trabalho continuam sendo bastante desfavoráveis. O espectro de FRX de uma mistura contendo chumbo, arsênio e bromo é caracterizado pela sobreposição

total das linhas analíticas dos elementos de interesse (Pb $L\alpha$ e As $K\alpha$, As $K\beta$ e Br $K\alpha$), o que torna extremamente complexa a sua determinação quantitativa (ver Figura 50).

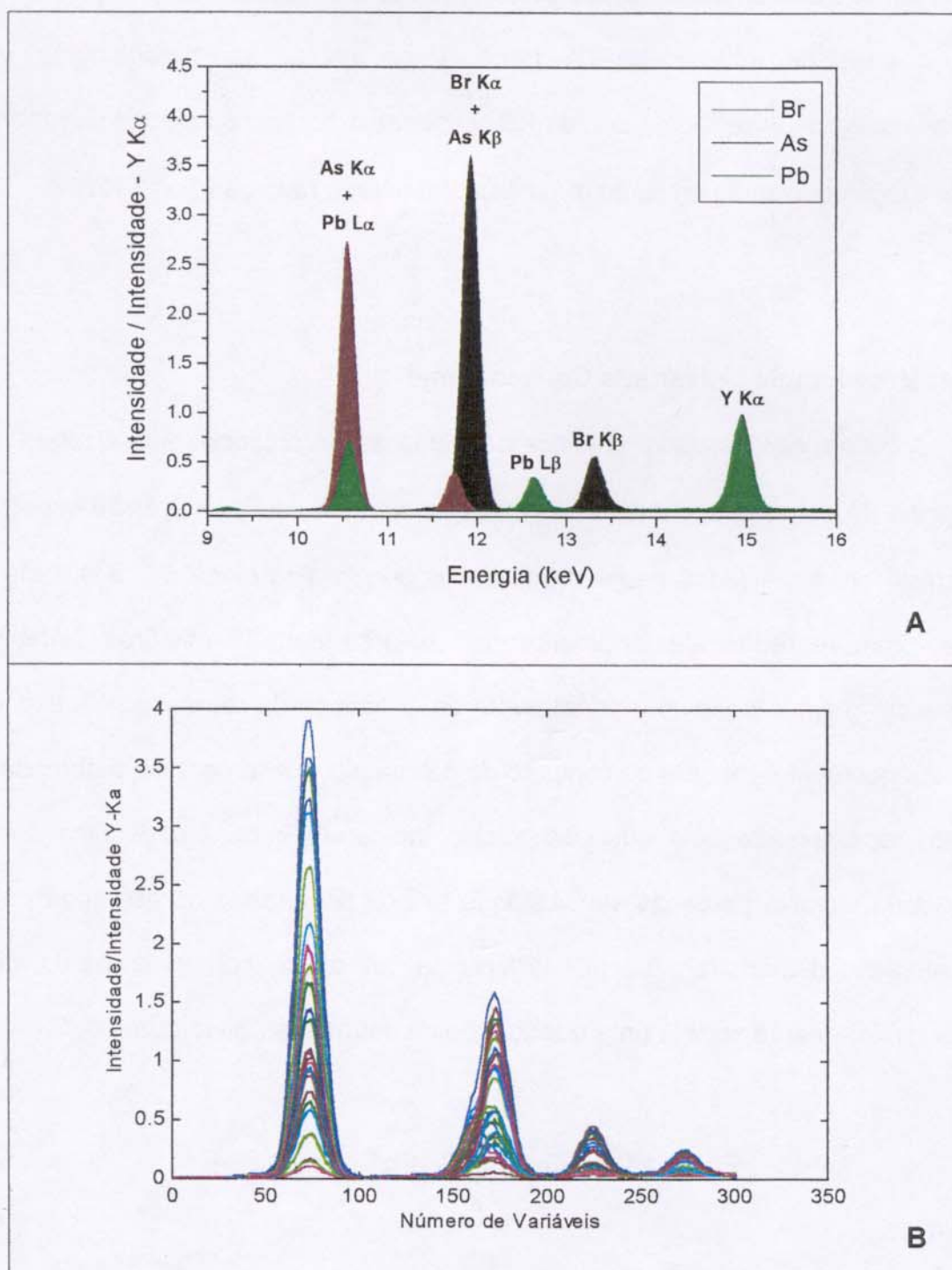


Figura 50: Sobreposição das linhas espectrais (A) e espectro característico de uma mistura de As, Pb e Br (B).

No estudo deste sistema, ítrio foi utilizado como padrão interno, principalmente para minimizar as diferenças decorrentes da irreprodutibilidade no preparo das amostras, das diferenças na exposição à radiação primária, bem como para compensar as variações de intensidade da fonte. Para ambas as metodologias utilizadas (univariada e multivariada), os dados espectrais foram corrigidos levando-se em consideração o sinal de emissão máxima apresentado pelo padrão (Y K α).

IV.3.1. Metodologia Univariada Convencional

A construção da curva analítica para análise de chumbo foi realizada utilizando-se a linha de emissão secundária (PbL β), que está livre de interferência espectral. Oito amostras foram utilizadas neste processo (cobrindo a faixa de 0.2 a 4.9 mg L⁻¹), as quais foram retiradas aleatoriamente do conjunto das 31 misturas sintéticas. Por ultrapassar o limite definido pelo intervalo de confiança da regressão (Anexo VI), uma destas amostras foi retirada do conjunto de calibração, o que permitiu a obtenção de um modelo representado pela equação abaixo indicada. Embora a escolha desta linha secundária envolva perda de sensibilidade, a boa linearidade apresentada pela curva de calibração demonstra a baixa interferência dos outros componentes da mistura, o que preliminarmente sugere uma adequação da estratégia univariada.

$$\text{Pb L}\beta = 0.5789 + 1.5784[\text{Pb}^{2+}] \quad (R = 0.99495)$$

No caso do arsênio, suas duas linhas estão intensamente superpostas (ver Figura 50). Como o objetivo do trabalho é a análise simultânea de chumbo e arsênio, a

linha As K β (sem interferência com linhas de Pb) foi selecionada para obter o modelo univariado.

Levando-se em consideração a interferência do bromo, quatro curvas analíticas foram elaboradas, cada uma delas cobrindo a faixa de concentração compreendida entre 0.2 e 4.9 mg L⁻¹ de arsênio e contendo diferentes concentrações do interferente. Eliminando-se as amostras anômalas por meio do critério estatístico antes comentado (Anexo VI), obtiveram-se os modelos de calibração abaixo apresentados. A baixa representatividade dos modelos (pelo menos em três casos) fica claramente evidenciada pelos baixos valores dos respectivos coeficientes de correlação. Adicionalmente, o fato das inclinações destas curvas serem diferentes e de não seguirem um padrão equivalente ao aumento da concentração de bromo representa um sólido argumento preliminar em relação à ineficiência do processo univariado de calibração.

$$\text{Para [Br]=0.4 mg L}^{-1} \rightarrow \text{As K}\beta = 2.3192 + 1.7133 [\text{As}^{5+}] \text{ (R = 0.96563)}$$

$$\text{Para [Br]=0.8 mg L}^{-1} \rightarrow \text{As K}\beta = 6.6681 + 1.6124[\text{As}^{5+}] \text{ (R = 0.99244)}$$

$$\text{Para [Br]=1.5 mg L}^{-1} \rightarrow \text{As K}\beta = 8.6920 + 1.6302 [\text{As}^{5+}] \text{ (R = 0.93247)}$$

$$\text{Para [Br]=3.9 mg L}^{-1} \rightarrow \text{As K}\beta = 18.8591 + 2.7903 [\text{As}^{5+}] \text{ (R = 0.87638)}$$

Para verificar a capacidade de previsão dos modelos univariados construídos (e posteriormente dos modelos multivariados), um conjunto de validação constituído por 5 amostras foi selecionado (Pad10, Pad15, Pad18, Pad19, Pad31 - escolhidas a partir das 31 misturas sintéticas). Utilizando-se as curvas analíticas apropriadas, obtiveram-se os resultados de previsão apresentados na Tabela 42.

Os resultados observados para chumbo, exceção feita para a amostra de menor concentração, indicam uma boa capacidade de previsão do modelo univariado. Erros máximos da ordem de 15% podem ser considerados aceitáveis, levando-se em consideração a complexidade da mistura e a baixa concentração do elemento de interesse.

Tabela 42: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelos univariados de calibração.

Amostra	Concentração Pb			Concentração As		
	(mg L ⁻¹)		Erro (%)	(mg L ⁻¹)		Erro (%)
	Real	Previsto		Real	Previsto	
Pad10	0.40	0.52	30.0 (0.12)	0.40	0.00	-100 (-0.40)
Pad15	0.70	0.60	-14.3 (-0.10)	2.70	2.68	-0.74 (-0.02)
Pad18	1.50	1.39	-7.33 (-0.11)	0.80	0.00	-100 (-0.80)
Pad19	0.80	0.82	2.50 (0.02)	1.50	1.40	-6.67 (-0.10)
Pad31	2.70	2.58	-4.44 (-0.23)	0.70	1.99	184 (1.29)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

O mesmo não pode ser dito para arsênio, cuja determinação está sujeita a erros de previsão muito elevados, mesmo envolvendo a utilização de curvas analíticas elaboradas na presença de idênticas concentrações de interferente. Parece claro que a determinação de arsênio neste tipo de amostras somente pode ser realizada com confiabilidade em duas situações: i) Baixa concentração do interferente (Ver Pad19), ou ii) Alta concentração relativa do analito (ver Pad15).

Preliminarmente, parecia evidente o fato de resultados adequados não poderem ser conseguidos com a utilização de curvas analíticas de baixa representatividade. Uma vez que os padrões utilizados na elaboração das curvas contêm exatamente a mesma

concentração de bromo, esta falta de linearidade, e a conseqüente baixa capacidade de previsão dos modelos, deve ser decorrente de outros fatores não considerados. Evidências que confirmam esta suposição foram conseguidas a partir dos resultados obtidos nos estudos de calibração multivariada, apresentados a seguir.

IV.3.2. Metodologia de Calibração Multivariada

A metodologia de calibração multivariada foi conduzida essencialmente *via* processos de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), os quais foram aplicados através das duas possíveis formas operacionais (PLSR2 e PLSR1).

Os modelos foram desenvolvidos a partir de 26 amostras, escolhidas do conjunto de 31 amostras sintéticas, sendo as 5 restantes reservadas para a etapa de validação. Os espectros foram processados na faixa compreendida entre 9.58 a 13.7 KeV (denominada de faixa espectral completa), região que inclui praticamente toda a informação analítica relevante.

IV.3.2.1. PLSR2

Durante a fase de calibração, o conjunto composto pelos espectros de 26 padrões (misturas sintéticas) foi correlacionado com suas respectivas concentrações. Nesta etapa, além da utilização dos dados espectrais na sua forma original, foram testados vários tipos de transformação (log, alisamento e primeira derivada) e pré-processamento de dados (centrados na média e autoescalamento). Dentre os vários modelos desenvolvidos, verificou-se que a utilização de procedimentos de

transformação de dados para este sistema acarreta num aumento significativo dos erros de previsão do conjunto de validação.

Na construção do modelo de calibração, empregaram-se os dados espectrais de três formas: na sua forma original, centrados na média e com procedimento de validação cruzada. Neste último, foi possível verificar que o menor erro de previsão (PRESS) é obtido com 3 componentes principais, sendo possível explicar aproximadamente 97% da variância do conjunto de dados (Figura 51).

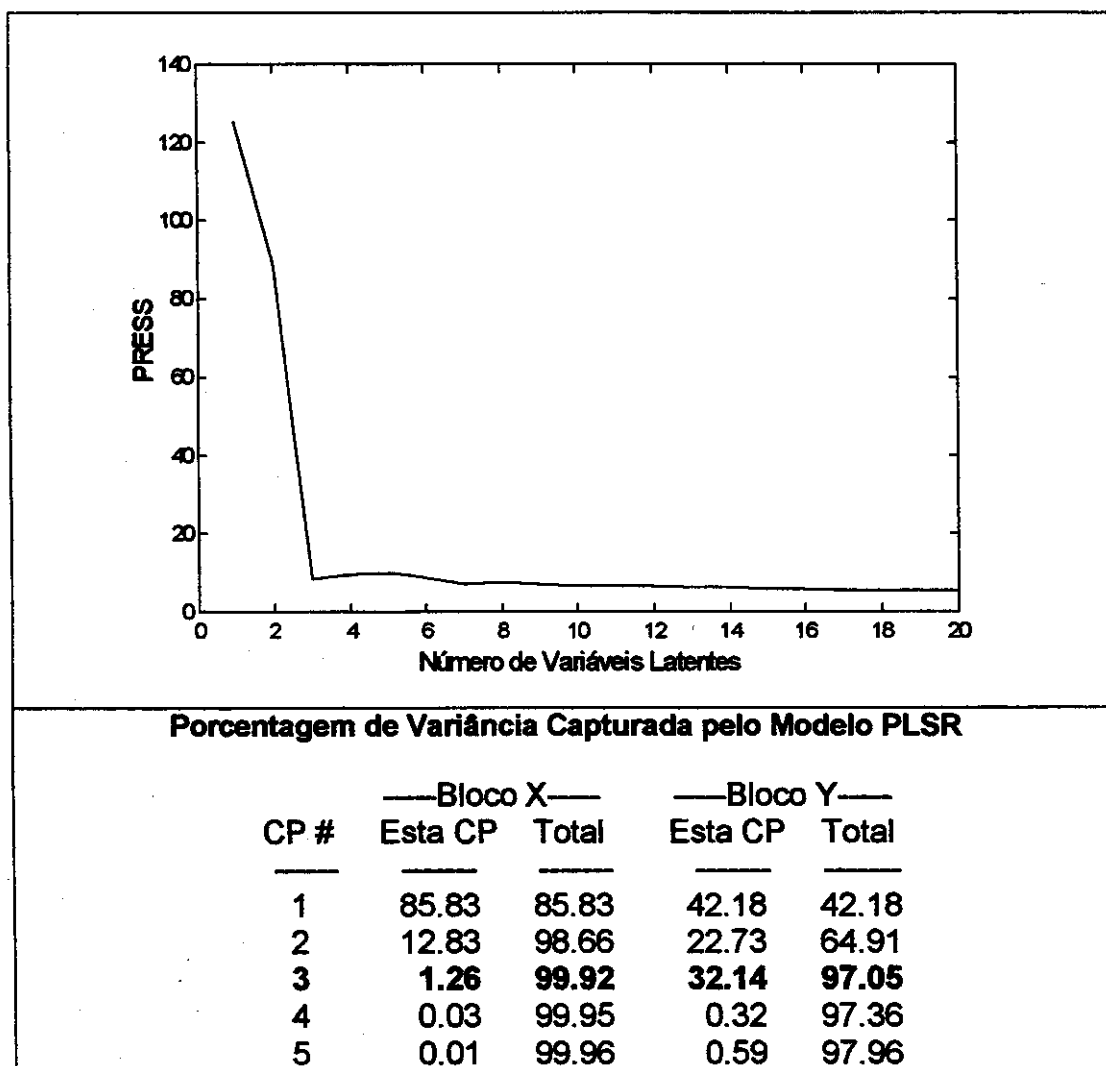


Figura 51: PRESS em função do número de componentes principais para modelo PLSR2 na análise de Pb e As.

O gráfico dos resíduos em função da *leverage* (Figura 52) sugere a existência de amostras anômalas no conjunto utilizado para construir o modelo. O limite do valor da *leverage* é de 0.35, o que descarta a possibilidade do padrão 9 corresponder a uma amostra anômala. No entanto, os valores de resíduos das amostras 11, 17 e 19 apresentam-se superiores à $|2.5|$ e, portanto um estudo sistemático foi realizado, objetivando avaliar o efeito que a retirada destas amostras provocaria na capacidade de previsão do modelo. Com base nos resultados obtidos neste estudo, as amostras 11 e 17 foram excluídas do conjunto de calibração e um novo modelo foi desenvolvido. A permanência da amostra 19 é bastante coerente, haja visto que o alto valor de resíduo é registrado apenas para o interferente (Br), e não para os elementos de interesse real.

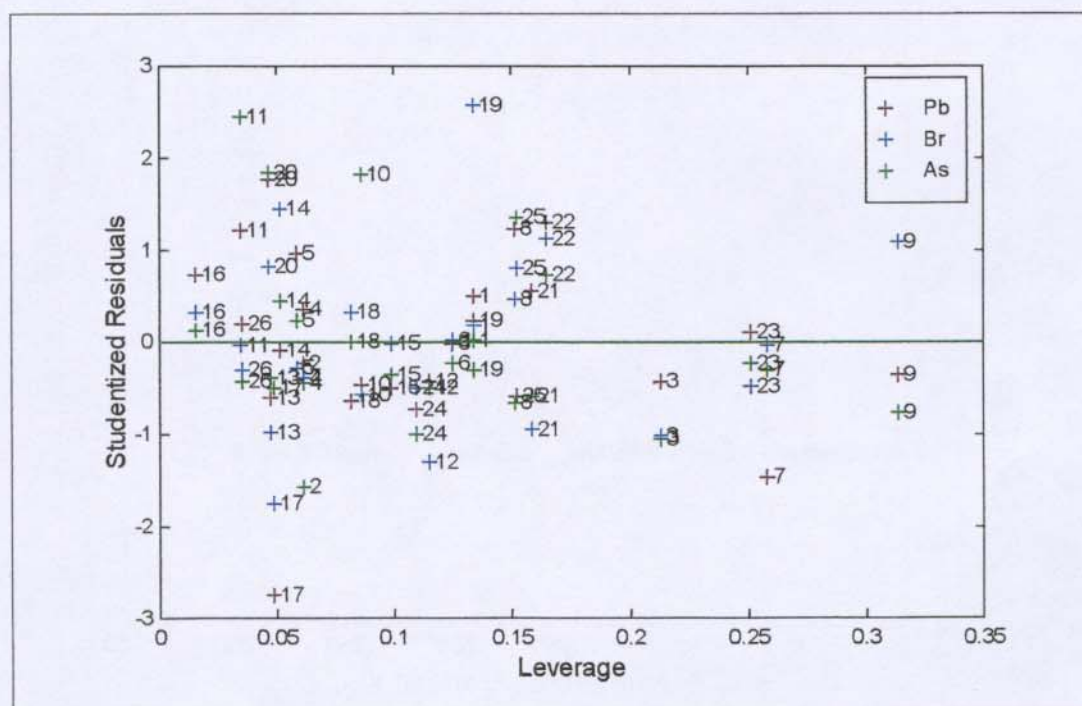


Figura 52: Resíduos *studentizados* em função da *leverage* para análise de As e Pb via PLSR2.

Um novo modelo foi então desenvolvido (agora com 24 padrões) e, apesar de manter o mesmo número de componentes principais (explicando cerca de 97% da variância dos dados), a capacidade de previsão foi melhorada. Este modelo otimizado apresentou alto coeficiente de regressão em variáveis em que são muito similares as linhas de emissão dos elementos de interesse (Figura 53), o que confirma a concordância entre os dados espectrais de FRX e o modelo multivariado proposto. As concentrações previstas pelo modelo são muito próximas às concentrações reais dos padrões de calibração, como mostrado na Figura 54, o que indica novamente a validade do modelo de calibração.

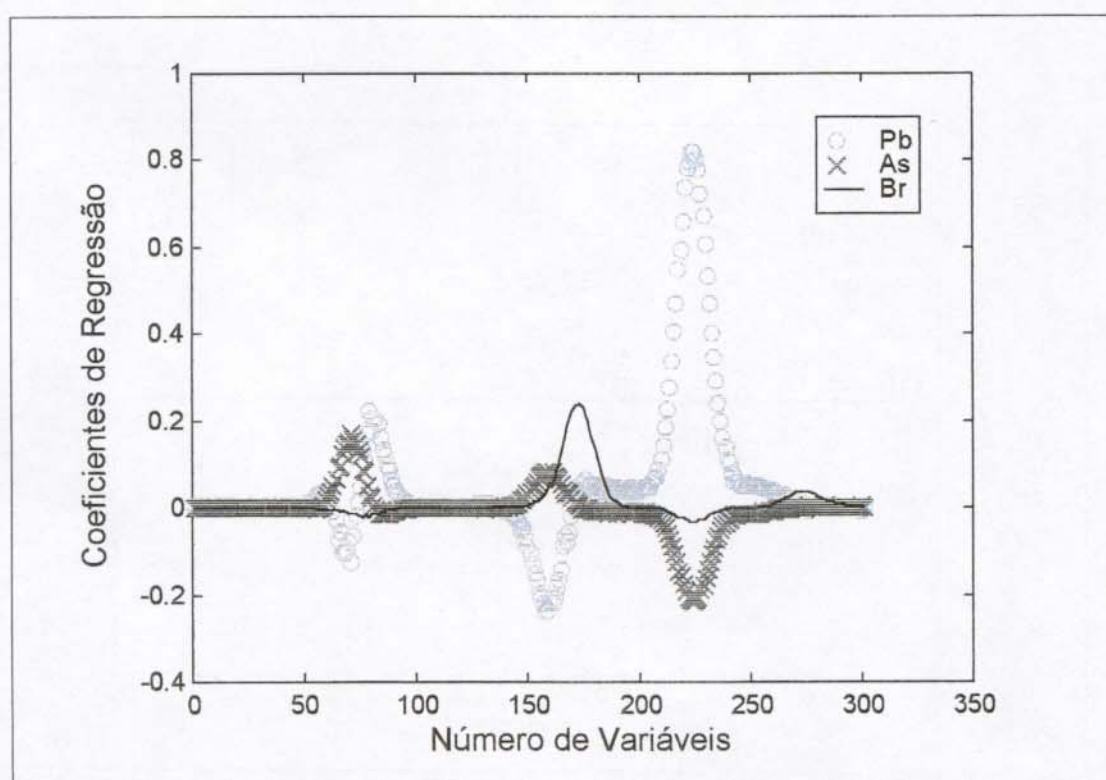


Figure 53: Coeficientes de regressão do modelo PLSR2 para análise de Pb e As.

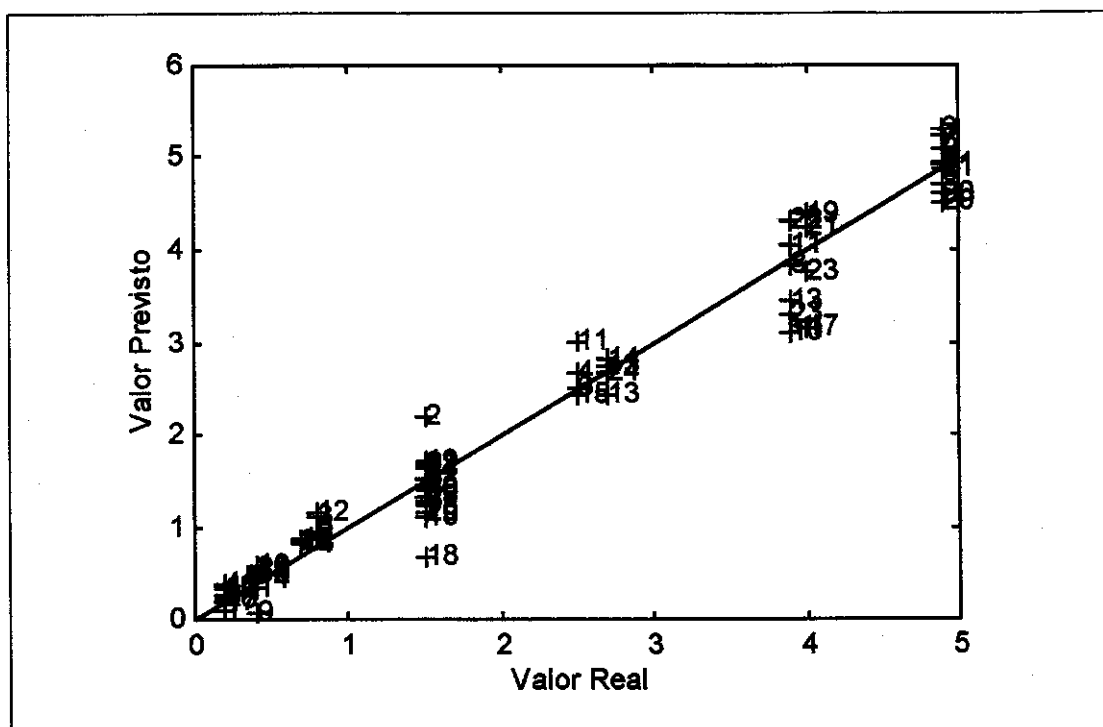


Figura 54: Valores reais vs valores previstos pelo modelo PLSR2 para análise de Pb e As

Usando o modelo PLSR desenvolvido, 5 misturas sintéticas foram analisadas. Os resultados (Tabela 43) demonstram que o processo de calibração multivariada permite modelar adequadamente a relação existente entre o sinal analítico e a concentração das espécies de interesse, mesmo em situações tão extremas quanto esta que se apresenta.

Embora a quantificação de bromo não seja o objetivo deste trabalho, os erros relativos na sua análise multivariada também são apresentados (Tabela 43), uma vez que a metodologia empregada fornece esta informação sem a necessidade de trabalhos complementares.

Tabela 43: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelo de calibração multivariada (PLSR2).

Amostra	[Pb] mg L ⁻¹			[As] mg L ⁻¹			[Br] mg L ⁻¹		
	Real	Previsto	Erro (%)	Real	Previsto	Erro (%)	Real	Previsto	Erro (%)
Pad10	0.40	0.43	8.48 (0.03)	0.40	0.51	26.5 (0.11)	0.80	0.67	-16.8 (-0.13)
Pad15	0.70	0.65	-6.76 (-0.05)	2.70	2.29	-18.1 (-0.41)	1.50	1.72	14.5 (0.22)
Pad18	1.50	1.35	-10.19 (-0.15)	0.80	0.60	-24.4 (-0.20)	0.80	0.89	11.1 (0.09)
Pad19	0.80	0.73	-8.39 (-0.07)	1.50	1.24	-17.3 (-0.26)	0.40	0.50	23.8 (0.10)
Pad31	2.70	2.57	-8.15 (-0.13)	0.70	0.76	8.44 (0.06)	4.00	4.00	0.01 (0.00)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

IV.3.2.2. PLSR1

Uma vez que o objetivo do estudo consiste na quantificação de duas espécies de importância ambiental (chumbo e arsênio), esta forma operacional (PLSR1) desenvolverá dois modelos independentes. Tomando-se por base os modelos PLSR2 desenvolvidos anteriormente, optou-se pela não utilização de procedimentos de transformação de dados.

Inicialmente, o modelo de calibração para chumbo foi desenvolvido utilizando-se a faixa espectral completa (9.59 a 13.7 KeV). Este procedimento levou ao estabelecimento de um modelo que apresentou poucas vantagens em relação ao

modelo PLSR2 anteriormente construído. Em função desta constatação, decidiu-se pela realização de um processo preliminar de seleção de variáveis, com o intuito de selecionar uma faixa espectral de alta correlação (acima de 0.9). A aplicação deste processo permitiu escolher a faixa compreendida entre 12.4 e 12.9 KeV (variáveis 204 a 242 – Figura 55), que corresponde a região da linha de emissão Pb L β .

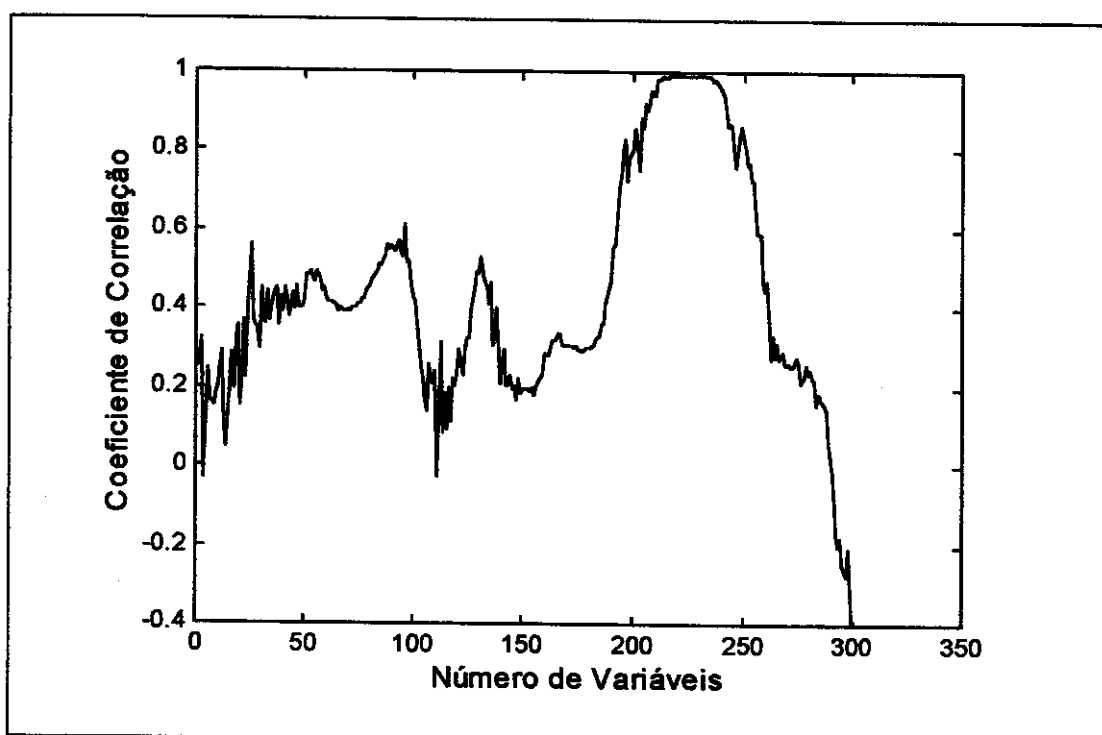


Figura 55: Seleção de variáveis para otimização do modelo PLSR1-Pb

Trabalhando-se com esta faixa espectral reduzida, o modelo foi desenvolvido utilizando-se dados centrados na média e sistema de validação cruzada. Embora o mínimo PRESS tenha sido obtido com 4 componentes principais, o modelo foi elaborado apenas com 3, uma vez que a quarta componente principal não induz melhoras significativas no valor do PRESS e nem aumento da porcentagem de variância explicada pelo modelo (Figura 56).

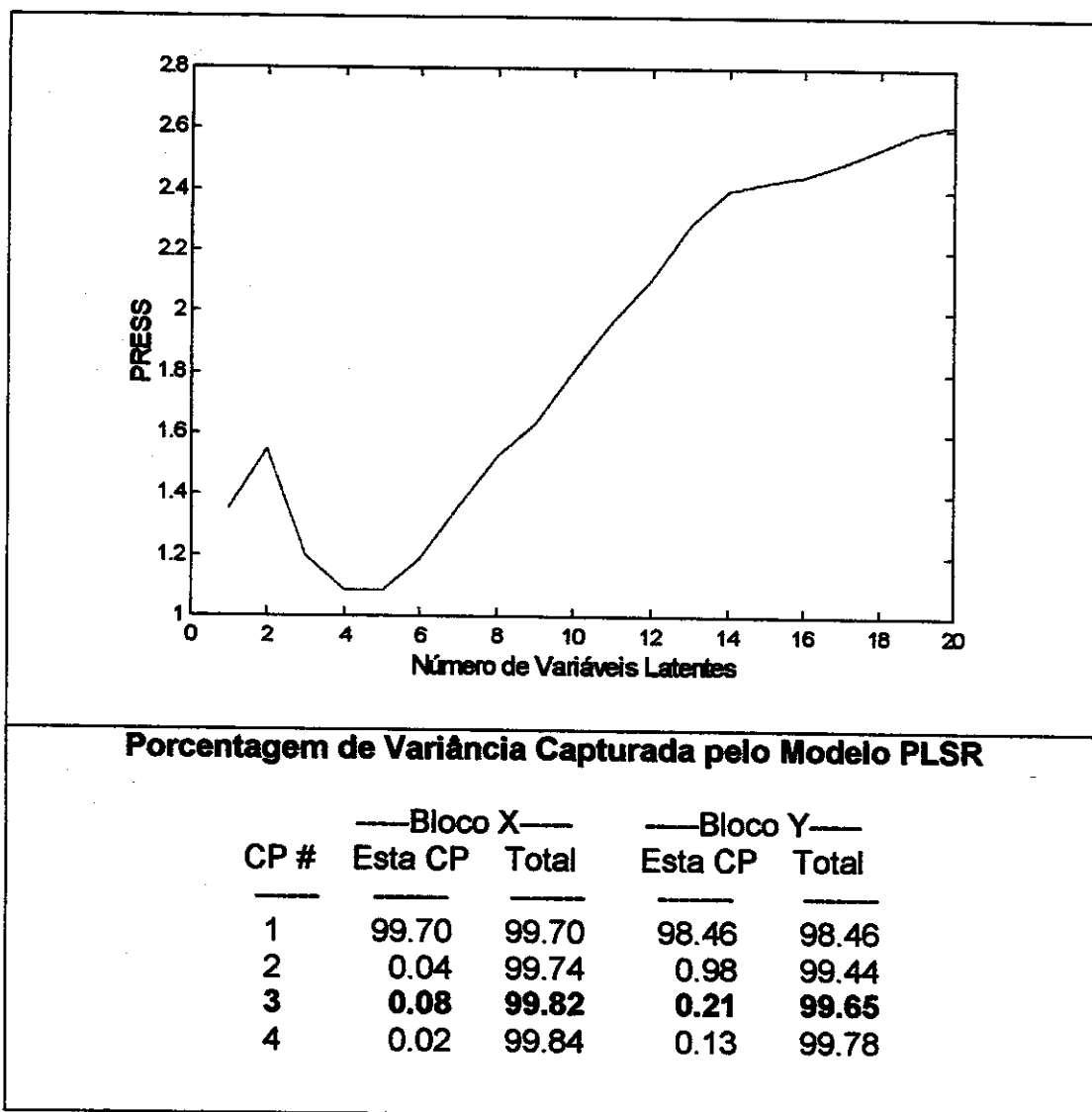


Figura 56: PRESS em função do número de componentes principais do modelo PLSR1-Pb.

Recorrendo-se a ambos os critérios de rejeição de amostras, resíduos *studentizados* e *leverage* (Figura 57), a amostra 17 foi identificada como sendo anômala (*leverage* > 0.35), motivo pelo qual foi retirada do conjunto de calibração. O processo de calibração foi repetido com as 25 amostras restantes, obtendo-se um modelo que, com

3 componentes principais, consegue um valor mínimo de PRESS (Figura 58) e uma melhor explicação da variância dos dados (99.84%). O bom desempenho do modelo desenvolvido pode ser verificado pela excelente correlação entre os valores reais e previstos, apresentados na Figura 59.

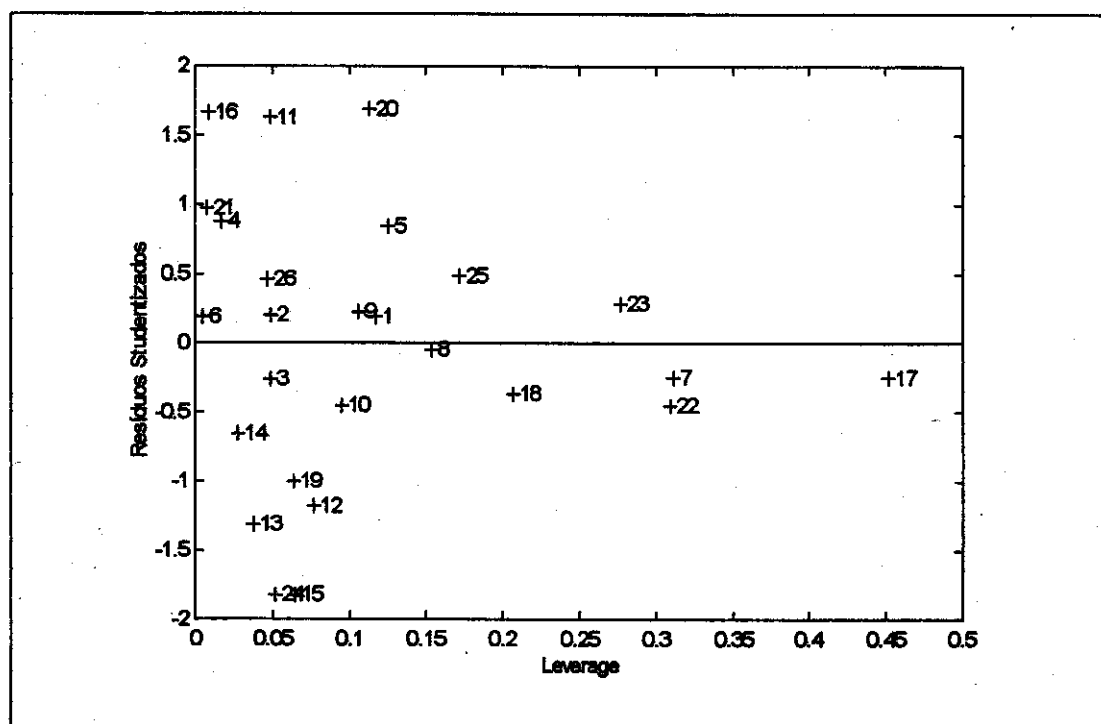


Figura 57: Resíduos *studentizados* em função da *leverage* para o modelo PLSR1-Pb.

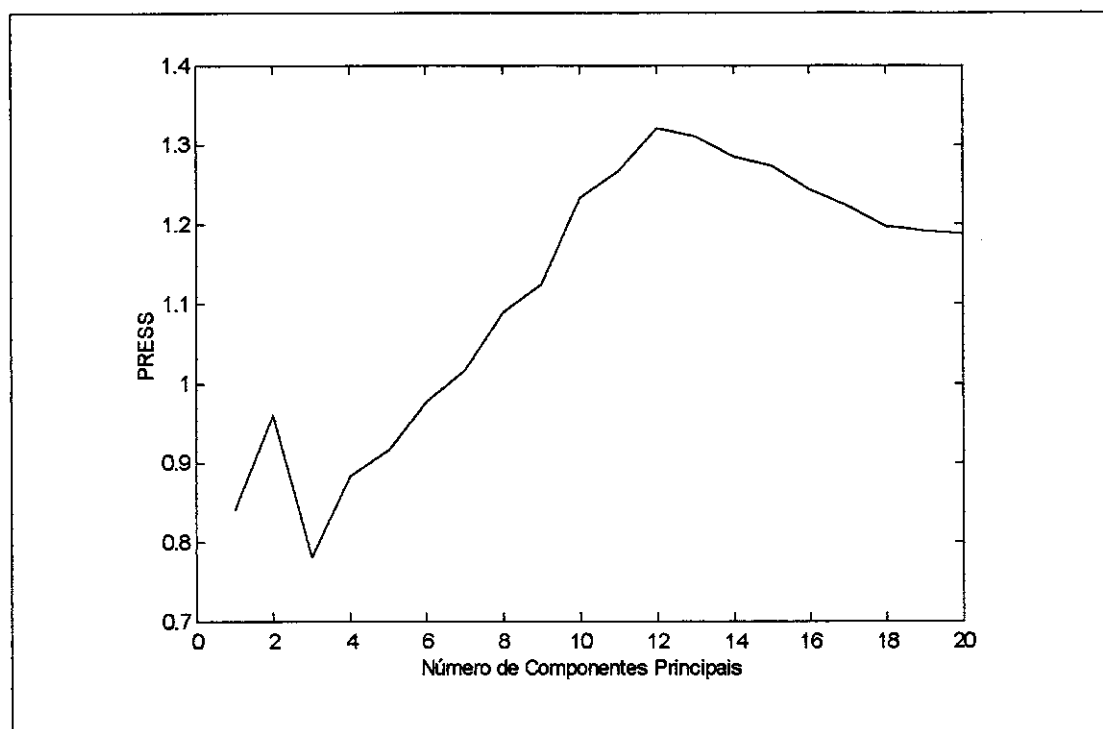


Figura 58: PRESS em função do número de componentes principais para PLSR1-Pb.

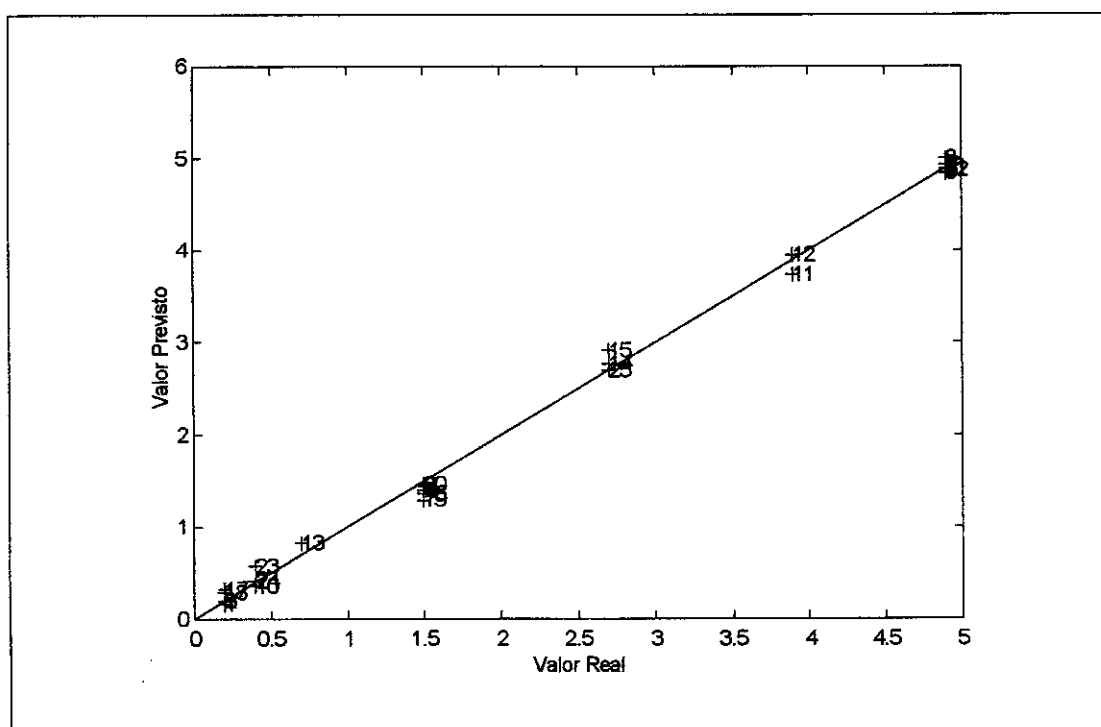


Figura 59: Valor real vs valor previsto pelo modelo PLSR1-Pb

Utilizando-se critérios idênticos aos comentados anteriormente (otimização do modelo para chumbo), o modelo de calibração multivariada para arsênio foi desenvolvido. Desta vez, significativas pioras na capacidade de previsão do modelo foram observadas, quando se processaram as regiões espectrais recomendadas pelo processo de seleção de variáveis (análise dos coeficientes de correlação). Desta forma, o modelo foi desenvolvido a partir do espectro completo (9.58 a 13.7 KeV), utilizando-se dados centrados na média e sistema de validação cruzada.

Eliminando-se a amostra 11 (resíduo *studentizado* > 2.5), um modelo com 3 componentes principais foi elaborado, sendo explicada 96.13% da variância do conjunto de calibração. A coerência do modelo pode ser verificada pela boa correlação observada na Figura 60.

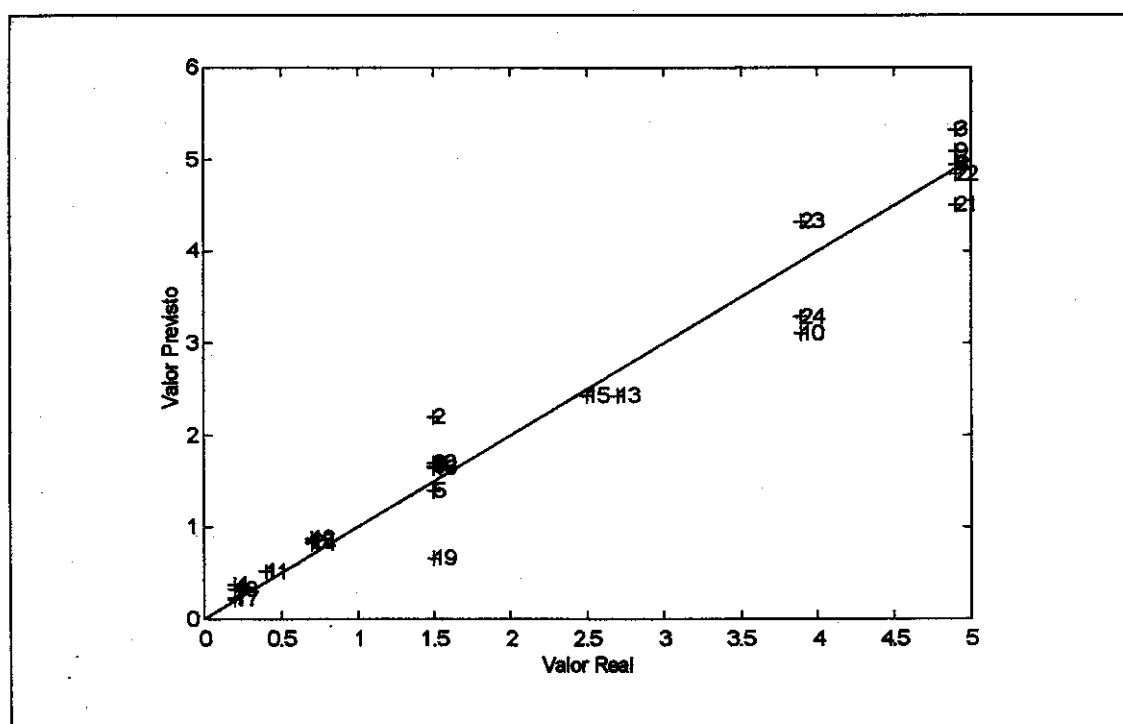


Figura 60: Valor real vs. valor previsto pelo modelo PLSR1-As.

Finalmente, para verificar a capacidade de ambos os modelos desenvolvidos (chumbo e arsênio), o conjunto de validação composto por 5 amostras foi utilizado. Os resultados (Tabela 44), mostram uma significativa melhora nos resultados correspondentes a chumbo. Contrariamente ao comumente verificado, o processo de otimização particular que caracteriza o processo PLSR1 não permitiu melhora significativa na determinação envolvendo arsênio.

Tabela 44: Resultados de previsão de arsênio e chumbo utilizando-se modelo de calibração multivariada (PLSR1).

Amostra	Concentração Pb (mg L ⁻¹)			Concentração As		
	Real	Previsto	Erro (%)	Real	Previsto	Erro (%)
Pad10	0.40	0.43	7.50 (0.03)	0.40	0.51	26.5 (0.11)
Pad15	0.70	0.67	-4.29 (-0.03)	2.70	2.29	-15.1 (-0.41)
Pad18	1.50	1.49	-0.67 (-0.01)	0.80	0.60	-24.9 (-0.20)
Pad19	0.80	0.79	-1.25 (-0.01)	1.50	1.24	-17.3 (-0.26)
Pad31	2.70	2.75	1.85 (0.05)	0.70	0.74	5.71 (0.04)

Obs.: Os valores apresentados entre parênteses representam o erro absoluto.

IV.3.3. Avaliação comparativa dos processos univariado e multivariado

Para facilitar uma avaliação comparativa dos resultados obtidos por aplicação das três alternativas estudadas, uma tabela resumo que mostra os erros de previsão (Tabela 45), seguida pela Tabela 46 com os respectivos valores de RMSEP para cada analito é apresentada.

De maneira geral, observa-se que a estratégia multivariada, aplicada nas suas duas formas, permite uma significativa redução dos erros de previsão na determinação de arsênio. Com relação à determinação de chumbo, a melhora na exatidão é menos evidente, o que é bastante razoável se consideramos que nos processos de calibração univariada foi utilizada uma linha de emissão praticamente livre de interferência (Pb $\text{L}\alpha$).

Dentro do contexto dos processos multivariados, é possível observar que o sistema PLSR1 leva a considerável melhora na determinação de chumbo (RMSEP: 0.03). Para arsênio, as diferenças observadas entre ambos os sistemas (PLSR1 e PLSR2) são pouco significativas, mas uma pequena melhora nos resultados dos erros de previsão podem ser verificados para a metodologia PLSR1 empregada.

Tabela 45: Erros relativos (%) na determinação das espécies de importância ambiental.

Amostras	Metod. Univariada		Metodologia PLSR2			Metod. PLSR1	
	Erro (%)		Erro (%)			Erro (%)	
	Chumbo	Arsênio	Chumbo	Arsênio	Bromo	Chumbo	Arsênio
Sintéticas							
Pad10	30.0	-100	8.48	26.5	16.8	-7.50	26.5
Pad15	-14.3	-0.74	-6.76	-18.1	14.5	4.29	15.1
Pad18	-7.33	-100	-10.19	-24.4	11.1	0.67	24.9
Pad19	2.50	-6.67	-8.39	-17.3	23.8	1.25	17.3
Pad31	-4.44	184	-8.15	8.44	0.01	-1.85	5.71

Tabela 46: RMSEP da determinação de espécies de importância ambiental.

	Metod. Univariada		Metodologia PLSR2			Metod. PLSR1	
	Chumbo	Arsênio	Chumbo	Arsênio	Bromo	Chumbo	Arsênio
RMSEP	0.10	0.70	0.10	0.24	0.13	0.03	0.24

Embora os espectros utilizados não evidenciem interferência de chumbo na região utilizada para calibração univariada de arsênio (As Kb, 11.727 KeV), os modelos multivariados demonstram a existência de importante influência negativa de chumbo nas proximidades desta região, o que se manifesta como significativos valores do coeficiente de regressão (Figura 53). Esta influência pode ser a explicação que justifica a falta de ajuste do modelo univariado para a determinação de arsênio.

IV.3.4. Análise das Amostras Sintéticas Submetidas à Extração por RTI

Tendo em vista que no item anterior (IV.3.3) foram definidos os melhores modelos de calibração para a análise das espécies de importância ambiental, um teste envolvendo a taxa de recuperação destes analitos em resinas de troca iônica foi realizada.

Tanto para a análise de chumbo quanto para a análise de arsênio foi utilizado a metodologia de PLSR1 para a quantificação de ambas espécies em duas amostras da extração (EXT1 e EXT2) e suas respectivas eluições (ELU1 e ELU2).

Os resultados obtidos a partir da análise destas amostras podem ser visualizados na Tabela 47. Fundamentando a avaliação destes resultados nas taxas de recuperação (balanço de massa), é possível verificar uma boa coerência e, conseqüentemente, uma boa capacidade de previsão do modelo, para altas e baixas concentrações dos elementos de interesse.

Tabela 47: Resultados da previsão de chumbo e arsênio para as amostras submetidas à extração por RTI

Amostras	Concentração de Pb (mg L⁻¹)	Concentração de As (mg L⁻¹)
EXT1	0.05	103.0
ELU1	102.9	8.07
Recuperação Am1 (%)	103.0	111.1
EXT2	0.37	98.51
ELU2	97.66	10.71
Recuperação Am2 (%)	98.0	109.2

V. CONCLUSÕES

Em função do conjunto de resultados conseguido neste trabalho, é possível concluir que, tal como esperado, a técnica de FRX permite uma adequada determinação dos componentes de matrizes multi-elementares de carácter complexo, desde que adequados sistemas de calibração sejam utilizados.

Em geral, problemas originados por interferência espectral ou de matriz não podem ser contornados pela utilização do modelo clássico de calibração, fundamentado em regressão linear simples. Desta forma, a obtenção de elevados erros de previsão torna-se uma constante, o que inviabiliza a determinação desejada.

O sistema de parâmetros fundamentais permite melhores resultados de previsão, principalmente quando os parâmetros envolvidos nos cálculos são determinados previamente, valendo-se de padrões de composição similar à das amostras de interesse.

O processo de calibração multivariada fundamentado em regressão por mínimos quadrados parciais permite a melhor modelagem dos sistemas em estudo, principalmente quando o processo de otimização é realizado de maneira particular (sistema PLSR1). Em geral, a utilização deste sistema, junto com a aplicação de procedimentos de seleção de variáveis, permite a elaboração de modelos robustos, com melhor capacidade de previsão.

No caso da matriz de cimentos, uma inadequada estratégia adotada na produção de cimentos sintéticos (que não levou em consideração a relação de concentração entre os componentes da mistura) impossibilitou a utilização destas amostras durante a

fase de calibração. No entanto, os modelos de calibração multivariada construídos a partir de padrões secundários de cimento apresentaram uma queda no valor de RMSEP quando comparados à metodologia de regressão linear ($RMSEP_{PLSR1} = 0.66$, $RMSEP_{RL} = 1.28$).

Os trabalhos envolvendo a matriz de calcário representaram uma excelente oportunidade para comparar a performance analítica dos sistemas EDXRF e WDXRF. Em geral, a técnica de WDXRF permite a obtenção de melhores resultados, principalmente em função da sua baixa propensão a interferências espectrais. A técnica de EDXRF, devido a sua maior susceptibilidade à sobreposição de linhas de sinais, tende a fornecer resultados de menor qualidade. No entanto, a utilização de processos de calibração multivariada permite superar muitas destas dificuldades, o que faz com que, finalmente, resultados comparáveis possam ser obtidos através destas duas alternativas instrumentais ($RMSEP_{WDXRF} = 0.38$ e $RMSEP_{EDXRF} = 0.67$). Uma vez que a modalidade EDXRF apresenta menor custo, maior versatilidade em relação à apresentação das amostras, maior velocidade de análise e compatibilidade entre a confiabilidade dos resultados e as exigências definidas para este tipo de amostras, consideramos que esta modalidade representa uma melhor alternativa para este tipo de análises.

A determinação de espécies tóxicas de interesse, contidas em níveis de traço em fases líquidas, costuma ser inviável nos sistemas instrumentais de FRX ditos convencionais. A utilização de geometria de reflexão total e fonte de radiação síncrotron permitem alcançar níveis de sensibilidade adequados para determinações deste tipo o que, junto com a utilização de processos multivariados de calibração, permite a determinação de misturas tão complexas como a proposta neste estudo (sistema Pb-

As-Br). Para estas amostras, os erros de previsão apresentaram-se muito satisfatórios, principalmente considerando-se a faixa de concentração estudada e a intensa interferência espectral das espécies de interesse. Em termos numéricos é possível destacar que o valor de RMSEP apresenta uma queda considerável quando se compara a metodologia de regressão linear ($RMSEP_{LR} = 0.50$) com a calibração multivariada ($RMSEP_{PLSR1} = 0.17$).

VI. PRETENSÕES FUTURAS

- ♦ Elaborar uma estratégia mais adequada para a produção de cimentos sintéticos. Deve-se levar em consideração não apenas a faixa analítica de interesse, mas também a relação de concentração entre cada um dos analitos que compõem a amostra e a homogeneização dos respectivos precursores.

- ♦ Empregar o método de adição de padrão generalizado (GSAM) acoplado à técnica de calibração multivariada (PLSR). Teoricamente, a junção de ambas metodologias deve propiciar a obtenção de ótimos resultados, haja visto que o método de adição de padrão solucionaria os problemas de interferência de matriz (ou evitaria a obtenção de amostras sintéticas pouco representativas das amostras reais) e a calibração multivariada, por sua vez, os problemas de interferência espectral.

- ♦ Implementar a metodologia de calibração multivariada nos procedimentos de controle de qualidade, tanto da matéria-prima (calcário) quanto do produto final (cimento), nas indústrias cimenteiras. Posteriormente, estudar alternativas para que este processo possa ser realizado *in line*.

- ♦ Verificar a melhora produzida nos resultados de previsão no sistema de interferência espectral Arsênio-Chumbo-Bromo (principalmente para arsênio), utilizando-se sistema de redes neurais artificiais.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Law, O. W.; Lam, L.; Luk, S. F.; **Analysis of Cement and Cement Raw Meal by Atomic Absorption Spectrophotometry Using a New Fusion Agent**; *Talanta*; **42**; (1995); 1265-1271.
- [2] Sena, M. M.; Fernandes, J. C. B.; Rover Jr.; L.; Poppi, R. J.; Kubota, L. T.; **Application of Two- and Three-way Chemometric Methods in the Study of Acetylsalicylic Acid and Ascorbic Acid Mixtures Using Ultraviolet Spectrophotometry**; *Anal. Chim. Acta*; **409**; (2000); 159-170.
- [3] Nada, A.; El-Bahi, S. M.; Abdel-Ghany, H. A.; Hassan, A. M.; **Elemental Investigation of Some Egyptian Vehicle Motor Alloys Using Neutron Activation Analysis**; *Appl. Radiat. Isot.*; **55**; (2001); 575-580.
- [4] Schramm, R.; **Chemometric Methods in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence**; *Anal. Chim. Acta*; **420**; (2000); 197-203.
- [5] Fairman, B.; Hinds, M. W.; Nelms, S. M.; Penny, D. M.; Goodall, P.; **Industrial Analysis: Metals, Chemicals and Advanced Materials**; *J. Anal. At. Spectrom.*; **15**; (2000); 1606-1631.
- [6] Grinshtein, I. L.; Vilpan, Y. A.; Vasilieva, L. A.; Kopeikin, V. A.; **Reduction of Matrix Interference During the Atomic Absorption Determination of Lead and Cadmium in Strongly Interfering Matrix Samples Using a Two-step Atomizer with Vaporizer Purging**; *Spectrochim. Acta*; **54B**; (1999); 745-752.

- [7] Mulligan, C. N.; Yong, R. N.; Gibbs, B. F.; **Remediation Technologies for Metal-contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation**; *Eng. Geol.*; **60**; (2001); 193-207.
- [8] Cave, M. R.; Butler, O.; Chenery, S. R. N.; Cook, J. M.; Cresser, M. S.; Miles, D. L.; **Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis**; *J. Anal. At. Spectrom.*; **16**; (2001); 194-235.
- [9] Potts, P. J.; Ellis, A. T.; Holmes, M.; Kregsamer, P.; Streli, C.; West, M.; Wobrauschek, P.; **X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *J. Anal. At. Spectrom.*; **15**; (2000); 1417-1442.
- [10] Marcó Parra, L. M.; Greaves, E. D.; Paz, J. L.; Sajo-Bohus, L.; **Simultaneous Determination of Rare Earths by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using a Fundamental Parameters Method**; *X-Ray Spectrom.*; **22**; (1993); 362-367.
- [11] Adams, M. J.; Allen, J. R.; **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Geological Materials Using Partial Least-Square Regression**; *Analyst*, **123**; (1998); 537-541.
- [12] Mantler, M.; Schreiner, M.; **X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology**; *X-Ray Spectrom.*; **29**; (2000); 3-17.
- [13] Swerts, J.; Aerts, A.; De Biscop, N.; Adams, F.; Van Espen, P.; **Age Determination of Chinese Porcelain by X-Ray Fluorescence and Multivariate Analysis**; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **22**; (1994); 97-105.

- [14] Cesareo, R.; Gigante, G. E.; Castellano, A.; Rosales, M. A.; Aliphath, M.; DeLaFuente, F.; Meitin, J. J.; Mendoza, A.; Iwanczyk, J. S.; Dantazis, J. A.; **Portable Systems for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Works of Art**; *J. Trace Microprobe Tech.*; **14**; (1996); 711-725.
- [15] Betsofen, S. Y.; **Nondestructive X-Ray Methods of Quality Control for Thin Ceramic Coatings**; *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*; **14**; (1996); 213-221.
- [16] Hein, M.; Hoffmann, P.; Lieser, K. H.; Ortner, H. M.; **Application of X-Ray Fluorescence Analysis with Total-Reflection (TXRF) in Material Science**; *Fresenius' J. Anal. Chem.*; **343**; (1992); 760-764.
- [17] Leyden, D. E.; "Fundamentals of X-Ray Spectrometry - as Applied to Energy Dispersive Techniques"; Tracor X-Ray; Califórnia; (1984).
- [18] Ewing, G. W.; "Instrumental Methods of Chemical Analysis"; 5th edition; McGraw-Hill Book Co.; Singapore; (1985).
- [19] Jenkins, R.; De Vries, J. L.; "Practical X-Ray Spectrometry"; 2nd edition; Springer-Verlag; New York; (1970).
- [20] Taylor, L. R.; Papp, R. B.; Pollard, B. D.; "Instrumental Methods for Determining Elements"; VCH Publishers; New York; (1994).
- [21] Jenkins, R.; "Chemical Analysis - X-Ray Spectrometry"; vol. 99; Wiley - Interscience Publication; Toronto; (1988).
- [22] "Philips X-Ray Fluorescence PW2400, SuperQ/Quantitative User's Guide"; Chapter A.

- [23] Birks, L. S.; "Chemical Analysis - X-Ray Spectrochemical Analysis"; vol.11; 2nd edition; Interscience Publishers; New York; (1969).
- [24] Klockenkämper, R.; Von Bohlen, A.; **Total Reflection X-Ray Fluorescence – An Efficient Method for Micro-, Trace and Surface Layer Analysis**; *J. Anal. At. Spectrom.*; **7**; (1992); 273-279.
- [25] Knöchel, A.; **TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, Critical Comparison and Applications**; *Fresenius' J. Anal. Chem.*; **337**; (1990); 614-621.
- [26] Freimann, P.; Schmidt, D.; Neubauer-Ziebarth, A.; **Reference Materials for Quality Assurance in Sea-Water Analysis: Performance of Total-Reflection X-Ray Fluorescence in the Intercomparison and Certification Stages**; *Spectrochim. Acta*; **48B**; (1993); 193-198.
- [27] Miesbauer, H.; **Multielement Determination in Sediments, Pore Water and River Water of Upper Austrian Rivers by Total-Reflection X-Ray Fluorescence**; *Spectrochim. Acta*; **52B**; (1997); 1003-1007.
- [28] Ketelsen, P.; Knöchel, A.; Petersen, W.; **Synchrotron Radiation Excited X-Ray Fluorescence Analysis Using a Graphite Monochromator**; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*; **323**; (1986); 807-810.
- [29] Jaklevic, J. M.; Giauque, R. D.; Thompson, A. C.; **Recent Results Using Synchrotron Radiation for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis**; *X-Ray Spectrom.*; **19**; (1990); 53-58.

- [30] Strelí, C.; Wobrauschek, P.; Ladisich, W.; Rieder, R.; Aiginger, H.; Ryon, R. W.; Pianetta, P.; **Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Light Elements Using Synchrotron Radiation**; *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*; **345A**; (1994); 399-403.
- [31] Simabuco, S. M.; Matsumoto, E.; **Synchrotron Radiation Total Reflection for Rainwater Analysis**; *Spectrochim. Acta*; **55B**; (2000); 1173-1179.
- [32] Pella, P. A.; Dobbyn, R. C.; **Total Reflection Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Monochromatic Synchrotron Radiation: Application to Selenium in Blood Serum**; *Anal. Chem.*; **60**; (1988); 684-687.
- [33] Bellisola, G.; Pasti, F.; Valdes, M.; Torboli, A.; **The Use of Total-Reflection X-Ray Fluorescence to Track the Metabolism and Excretion of Selenium in Humans**; *Spectrochim. Acta*; **54B**; (1999); 1481-1485.
- [34] Simmross, U.; Fischer, R.; Duwel, F.; Muller, U.; **Quantitative Determination of Cadmium in Polyethylene Using Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) Spectroscopy**; *Fresenius' J. Anal. Chem.*; **358**; (1997); 541-545.
- [35] van Aarle, J.; Abela, R.; Hegedüs, F.; Strelí, C.; Victoria, M.; Winkler, P.; Wobrauschek, P.; **Measurement of Trace Element Concentration in a Metal Matrix Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *Spectrochim. Acta*; **54B**; (1999); 1443-1447.
- [36] Onaga, H.; **Métodos de Pré-Concentração para Determinação Simultânea de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg e Pb por Fluorescência de Raios-X**; Dissertação de Mestrado; UNICAMP; (1996).

- [37] Ma, C. J.; Kasahara, M.; Tohno, S.; Hwang, K. C.; **Characterization of the Winter Atmospheric Aerosols in Kyoto and Seoul Using PIXE, EAS and IC**; *Atmospheric Environm.*; **35**; (2001); 747-752.
- [38] Obiajunwa, E. I.; Nwachukwu, J. I.; **Elemental Analysis of Limestone Samples from Ewekoro Limestone Deposit in Southwest Nigeria**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; **170B**; (2000); 427-431.
- [39] Pio, S.; Prati, P.; Zucchiatti, A.; Lucarelli, F.; Mandò, P. A.; Varaldo, C.; **Characterization of Ligurian Pottery by PIXE Analysis**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; **109B**; (1996); 681-685.
- [40] Olsson, A. M. B.; Calligaro, T.; Colinart, S.; Dran, J. C.; Lövestam, N. E. G.; Moignard, B.; Salomon, J.; **Micro-PIXE Analysis of an Ancient Egyptian Papyrus: Identification of Pigments Used for the "Book of the Dead"**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; **181B**; (2001); 707-714.
- [41] Kwiatek, W. M.; Kubica, B.; Paluszkiewicz, C.; Galka, M.; **Trace Element Analysis by Means of Synchrotron Radiation, XRF, and PIXE: Selection of Sample Preparation Procedure**; *J. Alloys Compd.*; **328**; (2001); 283-288.
- [42] Finet, B.; Weber, G.; Cloots, R.; **Titanium Release from Dental Implants: an in Vivo Study on Sheep**; *Mater. Lett.*; **43**; (2000); 159-165.
- [43] Leyden, D. E.; **Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry**; *Spectroscopy*, **2**; (1987); 28-33.
- [44] Bertin, E. P.; "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis"; 2nd edition; Plenum Publishing Co.; New York; (1975).

- [45] Bosch Reig, F.; Peris Martinez, V.; Gimeno Adelantado, J. V.; Sánchez Ramos, S.; Yusá Marco, D. J.; Bosch Mossi, F.; **X-Ray Fluorescence Analysis of Iron (III), Potassium and Sulfur Oxides in Cements with a Hyperbolic Addition-Dilution Model and Using a Single Multicomponent Standard**; *J. Anal. At. Spectrom.*; **13**; (1998); 583-585.
- [46] Sanchez, H. J.; Perez, C.; Perez, R. D.; **XRF Analysis of Arsenic Uptaking in Mice Organs and Tissues**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; **124B**; (1997); 140-142.
- [47] García-González, M. T.; Haro-Ruiz, M. D.; Hernández-Laguna, A.; **Matrix Effect Corrections for the Quantitative X-Ray Fluorescence Determination of Iron Using Scattered Radiation**; *Analyst*, **117**; (1992); 1169-1172.
- [48] Sherman, J.; **The Theoretical Derivation of Fluorescent X-Ray Intensities from Mixtures**; *Spectrochim. Acta*; **7**; (1955); 283-306.
- [49] Rousseau, R. M.; **Why the Fundamental Algorithm is so Fundamental**; *Adv. X-Ray Anal.*; **37**; (1994); 639-646.
- [50] Lachance, G. R.; **Correction Procedures Using Influence Coefficients in X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *Spectrochim. Acta*; **48B**; (1993); 343-357.
- [51] Criss, J. W.; Birks, L. S.; **Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry**; *Anal. Chem.*; **40**; (1968); 1080-1086.
- [52] de Vries, J. L.; Vrebos, B. A. R.; "Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques"; Van Grieken, R. E.; Markowicz, A. A., Ed.; Marcel Dekker, New York; (1993).

- [53] Rasberry, S. D.; Heinrich, K. F. J.; **Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis**; *Anal. Chem.*; **46**; (1974); 81-89.
- [54] Bilbrey, D. B.; Bogart, G. R.; Leyden, D. E.; Harding, A. R.; **Comparison of Fundamental Parameters Programs for Quantitative X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *X-Ray Spectrom.*; **17**; (1988); 63-73.
- [55] Christensen, L. H.; Pind, N.; **The Application of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence and the Fundamental Parameter Approach to the Analysis of Ni-Fe-Cr Alloys**; *X-Ray Spectrom.*; **10**; (1981); 156-162.
- [56] Martens, H.; Naes, T.; **"Multivariate Calibration"**; John Wiley & Sons; Chichester; (1989).
- [57] Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; **An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis**; *Anal. Chem.*; **59**; (1987); 1007A-1017A.
- [58] Thomas, E. V.; **A Primer on Multivariate Calibration**; *Anal. Chem.*; **66**; (1994); 795A-804A.
- [59] Pirouette User Guide; version 3.02; Infometrix; Washington; Copyright 1990-2001; Chapter 04.
- [60] Kateman, G.; Buydens, L.; **"Quality Control in Analytical Chemistry – A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications"**; Vol. 60; 2nd edition; Wiley-Interscience Publication; New York; (1993).
- [61] Matlab User's Guide – Statistic Toolbox; version 3.0; The Mathworks (<http://www.mathworks.com/products>)

- [62] Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; **Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial**; *Quím. Nova*; **22**; (1999); 724-731.
- [63] Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; Nagata, N.; Poppi, R. J.; **Spectrophotometric Determination of Organic Dye Mixtures by Using Multivariate Calibration**; *Talanta*; **47**; (1998); 77-84.
- [64] Martínez Galera, M.; Martínez Vidal, J. L.; Garrido Frenich, A.; Gil García, M. D.; **Evaluation of Multiwavelength Chromatograms for the Quantification of Mixtures of Pesticides by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection with Multivariate Calibration**; *J. Chromatogr.*; **778A**; (1997); 139-149.
- [65] Martens, M.; Martens, H.; **Near-Infrared Reflectance Determination of Sensory Quality of Peas**; *Appl. Spectrosc.*; **40**; (1986); 303-310.
- [66] Garrigues, S.; Andrade, J. M.; de la Guardia, M.; Prada, D.; **Multivariate Calibration in Fourier Transform Infrared Spectrometry for Prediction of Kerosene Properties**; *Anal. Chim. Acta*; **317**; (1995); 95-105.
- [67] Wang, Y.; Zhao, X.; Kowalski, B. R.; **X-Ray Fluorescence Calibration with Partial Least-Square**; *Appl. Spectrosc.*; **44**; (1990); 998-1002.
- [68] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; VCH Publishers; Weinheim, Vol. A3, A5, A15; (1985).
- [69] Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M.; "Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais"; Editora PINI Ltda; São Paulo; (1994).

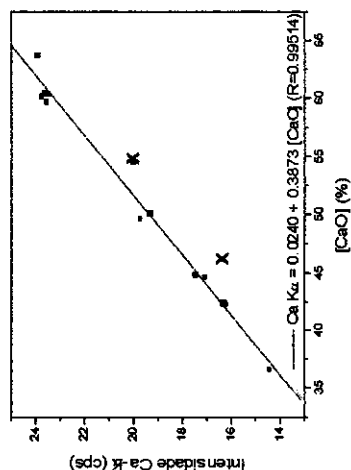
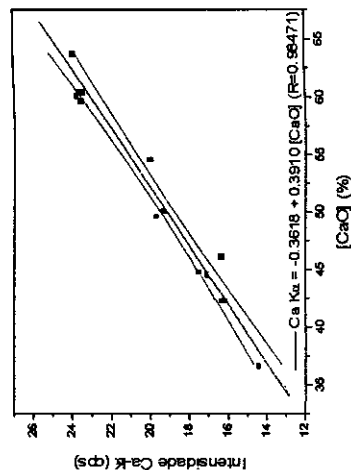
- [70] Maida, E. C.; **Uma alternativa de ensaio acelerado para previsão da resistência à compressão do cimento Portland utilizando-se energia de microondas**; Tese de Doutorado; Escola Politécnica – USP; (1989).
- [71] Abreu, S. F.; “Recursos Minerais do Brasil”; vol. 01; 2ª edição; Editora Edgard Blücher; São Paulo.
- [72] Perfil Econômico - Mercado Produtor de Rochas Calcárias (Estado do PR); (1987)
- [73] Pettijohn, F. J.; “Sedimentary Rocks”; Harper and Brothers; New York; (1949).
- [74] Mascarenhas, H. A. A.; Tanaka, R. T.; Gallo, P. B.; Pereira, J. C. N. A.; Ambrosano, G. M. B.; Carmello, Q. A. C.; **Efeito da Calagem sobre a Produtividade de Grãos, Óleos e Proteínas em Cultivares Precoces de Soja**; *Sci. Agric.*; **53** (1); (1996). (<http://www.scielo.br/>)
- [75] Osaki, F.; “Calagem e Adubação”; 2ª edição; Curitiba; (1991).
- [76] Hitchen, A.; Zechanowitsch, G.; **Chelatometric Determination of Calcium and Magnesium in Iron Ores, Slags, Anorthosite, Limestone, Copper-Nickel-Lead-Zinc Ores and Divers Materials**; *Talanta*; **27**; (1980); 269-275.
- [77] de Oliveira, W. A.; Mendes, A. S.; **Determination of Calcium and Magnesium in Limestone and Dolomite by Enthalpimetric Flow-Injection Analysis**; *Talanta*; **34**; (1987); 543-546.
- [78] Frieberg, L.; Nordberg, G. F.; Vouk, V. B.; “Handbook on the Toxicology of Metals”; Elsevier/North Holland; Amsterdam; (1979).

- [79] Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.; "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice"; Vol. 1 e 2; CRC Press; Boca Raton; (1985).
- [80] Seiler, H. G.; Sigel, H.; Sigel, A.; "Handbook on Toxicology of Inorganic Compounds"; Marcel Dekker; New York.; (1988).
- [81] Valette-Silver, N. J.; Riedel, G. F.; Crecelius, E. A.; Windom, H.; Smith, R. G.; Dolvin, S. S.; **Elevated Arsenic Concentrations in Bivalves from the Southeast Coasts of the USA**; *Marine Environm. Res.*; **48**; (1999); 311-333.
- [82] Fréchette, G.; Hébert, J. C.; Thinh, T. P.; Rousseau, R.; Claisse, F.; **X-Ray Fluorescence Analysis of Cements**; *Anal. Chem*; **51**; (1979); 957-961.
- [83] Lemberg, P.; Van Espen, P. J.; Vrebos, B. A. R.; **Analysis of Cement Using Low-Resolution Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence and Partial Least-Square Regression**; *X-Ray Spectrom.*; **29**; (2000); 297-304.
- [84] Wegrzynek, D.; Holynska, B.; **Simultaneous Analysis of Trace Concentration of Lead and Arsenic by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**; *Appl. Radiat. Isot.*; **44**; (1993); 1101-1104.
- [85] Zief, M.; Mitchell, J. W.; "Chemical Analysis - Contamination Control in Trace Element Analysis"; vol. 47; Wiley – Interscience Publication; New York; (1976).
- [86] Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; "Química Analítica Quantitativa Elementar"; 2ª edição; Editora Edgard Blücher; São Paulo; (1979).

CaO

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimR14	36.69	14.395	1346.156	13.984	0.1689	0.7261	13.2579	14.7101
CimR4	42.37	16.183	1795.217	16.205	0.0005	0.5267	15.6783	16.7317
CimR3	42.39	16.276	1796.912	16.212	0.0041	0.5261	15.6859	16.7381
CimR5	44.65	17.088	1993.623	17.096	0.0001	0.4599	16.6361	17.5559
CimR2	44.86	17.473	2012.42	17.178	0.0870	0.4543	16.7237	17.6323
CimQ3	46.17	16.351	2131.669	17.69	1.7929	0.4224	17.2676	18.1124
CimR12	49.7	19.672	2470.09	19.071	0.3612	0.3681	18.7029	19.4391
CimR11	50.1	19.296	2510.01	19.227	0.0048	0.3655	18.8615	19.5925
CimQ2	54.63	19.991	2984.437	20.998	1.0140	0.3930	20.6050	21.3910
CimR6	59.73	23.522	3567.673	22.992	0.2809	0.5204	22.4716	23.5124
CimR10	60.15	23.736	3618.023	23.156	0.3364	0.5337	22.6223	23.6897
CimR9	60.45	23.465	3654.203	23.274	0.0365	0.5433	22.7307	23.8173
CimR8	60.49	23.607	3659.04	23.289	0.1011	0.5446	22.7444	23.8336
CimL27	63.78	23.894	4067.888	24.576	0.4651	0.6584	23.9176	25.2344
Somatória	716.16	274.949	37607.36		4.6536			

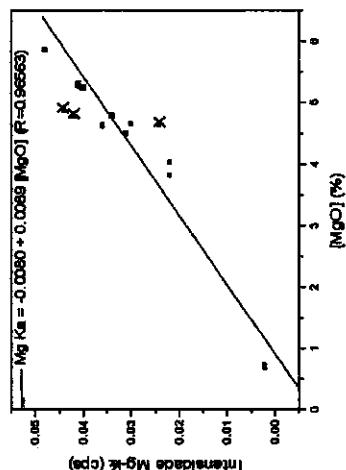
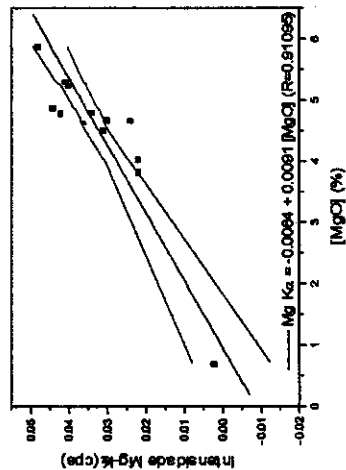
n 14
t 12;2.5% 2.179
xmed 51.15
Sxx 972.706
sr2 0.388
sr 0.6227



MgO

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimL27	0.71	0.002	0.5041	-0.002	0.0000	0.0102	-0.0122	0.0082
CimQ2	3.83	0.022	14.6689	0.026	0.0000	0.0035	0.0225	0.0295
CimR14	4.03	0.022	16.2409	0.028	0.0000	0.0032	0.0248	0.0312
CimR4	4.51	0.031	20.3401	0.033	0.0000	0.0030	0.0300	0.0360
CimR3	4.64	0.036	21.5296	0.034	0.0000	0.0030	0.0310	0.0370
CimR2	4.66	0.024	21.7156	0.034	0.0001	0.0030	0.0310	0.0370
CimQ3	4.68	0.030	21.9024	0.034	0.0000	0.0030	0.0310	0.0370
CimR5	4.79	0.042	22.9441	0.035	0.0000	0.0031	0.0319	0.0381
CimR11	4.81	0.034	23.1361	0.035	0.0000	0.0031	0.0319	0.0381
CimR12	4.88	0.044	23.8144	0.036	0.0001	0.0031	0.0329	0.0391
CimR8	5.25	0.040	27.5625	0.039	0.0000	0.0035	0.0355	0.0425
CimR9	5.25	0.040	27.5625	0.039	0.0000	0.0035	0.0355	0.0425
CimR10	5.30	0.041	28.09	0.04	0.0000	0.0036	0.0364	0.0436
CimR6	5.88	0.048	34.5744	0.045	0.0000	0.0046	0.0404	0.0496
Somatória	63.22	0.456	304.5856		0.00032			

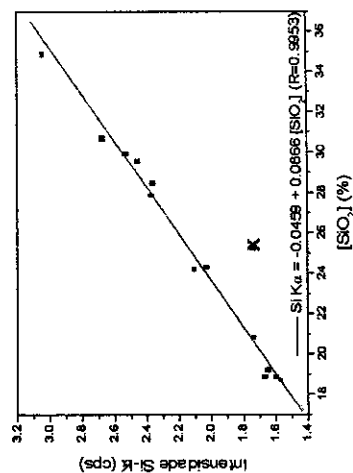
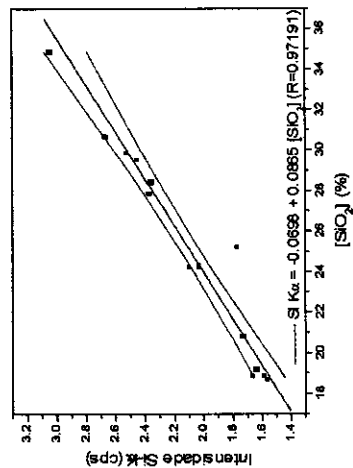
n 14
t 12;2.5% 2.179
xmed 4.516
Sxx 19.102
sr2 0.00003
sr 0.00515



SiO₂

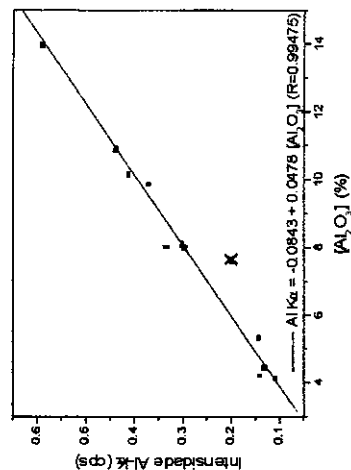
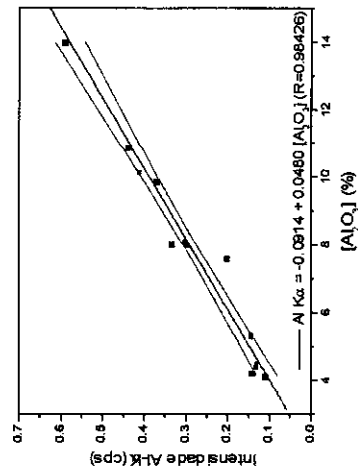
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimR8	18.74	1.561	351.1876	1.551	0.0001	0.1075	1.4435	1.6585
CimR9	18.91	1.662	357.5881	1.565	0.0094	0.1057	1.4593	1.6707
cimR6	18.93	1.586	358.3449	1.567	0.0004	0.1055	1.4615	1.6725
cimR10	19.22	1.638	369.4084	1.592	0.0021	0.1026	1.4894	1.6946
CimL27	20.86	1.727	435.1396	1.734	0.0000	0.0873	1.6467	1.8213
CimR11	24.27	2.100	589.0329	2.029	0.0050	0.0677	1.9613	2.0967
CimR12	24.35	2.027	592.9225	2.036	0.0001	0.0675	1.9685	2.1035
CimQ2	25.26	1.764	638.0676	2.114	0.1225	0.0668	2.0472	2.1808
CimR2	27.89	2.364	777.8521	2.342	0.0005	0.0759	2.2661	2.4179
CimR5	28.48	2.356	811.1104	2.393	0.0014	0.0799	2.3131	2.4729
CimR4	29.57	2.451	874.3849	2.487	0.0013	0.0886	2.3984	2.5756
CimR3	29.93	2.521	895.8049	2.518	0.0000	0.0918	2.4262	2.6098
CimQ3	30.69	2.665	941.8761	2.584	0.0066	0.0989	2.4851	2.6829
CimR14	34.88	3.037	1216.614	2.946	0.0083	0.1445	2.8015	3.0905
Somatória	351.98	29.459	9209.334		0.1577			

n 14
t 12;2.5% 2.179
xmed 25.14
Sxx 360.054
sr2 0.013
sr 0.1146



Al₂O₃

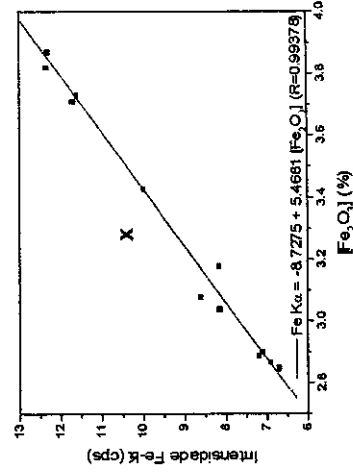
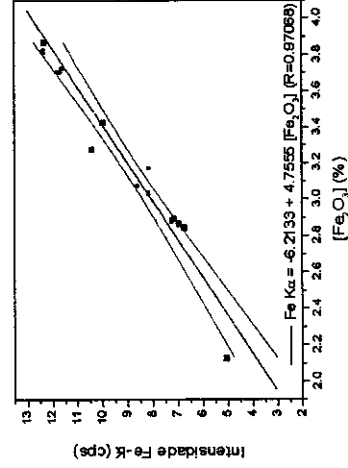
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimR8	4.13	0.108	17.0569	0.107	0.0000	0.0257	0.0813	0.1327
CimR9	4.22	0.139	17.8084	0.111	0.0008	0.0254	0.0856	0.1364
CimR10	4.42	0.130	19.5364	0.121	0.0001	0.0245	0.0965	0.1455
CimR6	4.48	0.129	20.0704	0.124	0.0000	0.0243	0.0997	0.1483
CimL27	5.35	0.142	28.6225	0.165	0.0005	0.0210	0.1440	0.1860
CimQ2	7.62	0.199	58.0644	0.274	0.0056	0.0160	0.2580	0.2900
CimR12	8.01	0.295	64.1601	0.293	0.0000	0.0160	0.2770	0.3090
CimR11	8.03	0.332	64.4809	0.294	0.0014	0.0160	0.2780	0.3100
CimQ3	8.12	0.300	65.9344	0.298	0.0000	0.0160	0.2820	0.3140
CimR5	9.89	0.368	97.8121	0.383	0.0002	0.0193	0.3637	0.4023
CimR2	10.16	0.410	103.2256	0.396	0.0002	0.0202	0.3758	0.4162
CimR4	10.89	0.437	118.5921	0.431	0.0000	0.0228	0.4082	0.4538
CimR3	10.90	0.434	118.81	0.432	0.0000	0.0228	0.4092	0.4548
CimR14	13.99	0.588	195.7201	0.580	0.0001	0.0367	0.5433	0.6167
Somatória	110.21	4.011	989.8943		0.0090			
n	t 12;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr			
14	2.179	7.872	122.305	0.0008	0.0274			



Fe₂O₃

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimQ2	2.13	5.034	4.5369	3.916	1.2499	0.8636	3.0524	4.7796
CimR6	2.85	6.685	8.1225	7.340	0.4290	0.4310	6.9090	7.7710
CimR8	2.87	6.886	8.2369	7.435	0.3014	0.4223	7.0127	7.8573
CimR9	2.89	7.179	8.3521	7.530	0.1232	0.4140	7.1160	7.9440
CimR10	2.90	7.082	8.41	7.578	0.2460	0.4099	7.1681	7.9879
CimR12	3.04	8.131	9.2416	8.243	0.0125	0.3645	7.8785	8.6075
CimR11	3.08	8.591	9.4864	8.434	0.0246	0.3560	8.0780	8.7900
CimL27	3.18	8.143	10.1124	8.909	0.5868	0.3452	8.5638	9.2542
CimQ3	3.28	10.381	10.7584	9.385	0.9920	0.3501	9.0349	9.7351
CimR2	3.43	9.960	11.7649	10.098	0.0190	0.3850	9.7130	10.4830
CimR4	3.71	11.679	13.7641	11.430	0.0620	0.5121	10.9179	11.9421
CimR3	3.73	11.580	13.9129	11.525	0.0030	0.5231	11.0019	12.0481
CimR5	3.82	12.339	14.5924	11.953	0.1490	0.5749	11.3781	12.5279
CimR14	3.87	12.295	14.9769	12.190	0.0110	0.6050	11.5850	12.7950
Somatória	44.78	125.965	146.2684		4.2096			

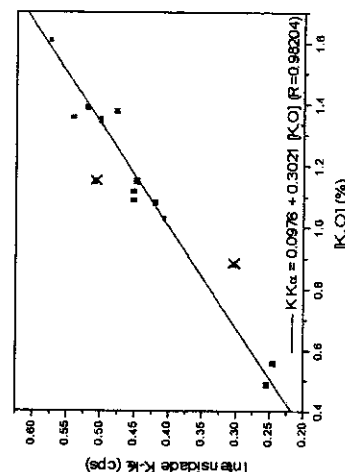
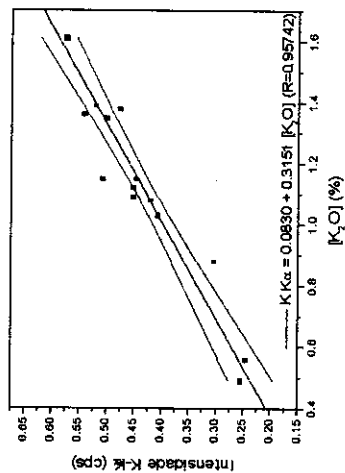
n t 12;2.5% xmed Sxx sr2 sr
14 2.179 3.199 3.0364 0.351 0.5923



K₂O

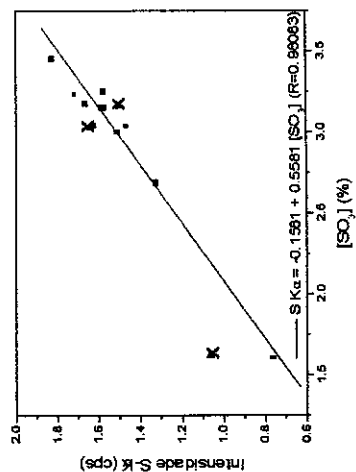
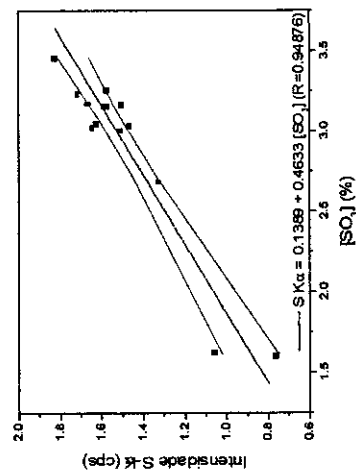
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimQ2	0.49	0.253	0.2401	0.237	0.0003	0.0415	0.1955	0.2785
CimL27	0.56	0.244	0.3136	0.260	0.0003	0.0378	0.2222	0.2978
CimR6	0.88	0.302	0.7744	0.360	0.0034	0.0229	0.3371	0.3829
CimR12	1.03	0.406	1.0609	0.408	0.0000	0.0187	0.3893	0.4267
CimR10	1.08	0.419	1.1664	0.423	0.0000	0.0181	0.4049	0.4411
CimR8	1.09	0.452	1.1881	0.427	0.0006	0.0181	0.4089	0.4451
CimR9	1.12	0.451	1.2544	0.436	0.0002	0.0180	0.4180	0.4540
CimR11	1.15	0.447	1.3225	0.445	0.0000	0.0181	0.4269	0.4631
CimQ3	1.15	0.507	1.3225	0.445	0.0038	0.0181	0.4269	0.4631
CimR5	1.35	0.500	1.8225	0.508	0.0001	0.0227	0.4853	0.5307
CimR2	1.36	0.54	1.8496	0.512	0.0008	0.0231	0.4889	0.5351
CimR4	1.38	0.476	1.9044	0.518	0.0018	0.0239	0.4941	0.5419
CimR3	1.39	0.52	1.9321	0.521	0.0000	0.0243	0.4967	0.5453
CimR14	1.61	0.574	2.5921	0.590	0.0003	0.0345	0.5555	0.6245
Somatória	15.64	6.091	18.7436			0.011463		

n 14
t 12;2.5% 2.179
xmed 1.117
Sxx 1.2715
sr2 0.001
sr 0.0309



SO₃

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CimQ3	1.61	0.757	2.5921	0.885	0.0164	0.1365	0.7485	1.0215
CimQ2	1.63	1.054	2.6569	0.894	0.0256	0.1347	0.7593	1.0287
CimR14	2.69	1.32	7.2361	1.385	0.0042	0.0573	1.3277	1.4423
CimR3	3.01	1.508	9.0601	1.533	0.0006	0.0543	1.4787	1.5873
CimR12	3.03	1.64	9.1809	1.543	0.0094	0.0547	1.4883	1.5977
CimR9	3.04	1.464	9.2416	1.547	0.0069	0.0549	1.4921	1.6019
CimR10	3.05	1.622	9.3025	1.552	0.0049	0.0551	1.4969	1.6071
CimL27	3.16	1.573	9.9856	1.603	0.0009	0.0588	1.5442	1.6618
CimR5	3.16	1.586	9.9856	1.603	0.0003	0.0588	1.5442	1.6618
CimR4	3.17	1.500	10.0489	1.607	0.0114	0.0592	1.5478	1.6662
CimR11	3.18	1.66	10.1124	1.612	0.0023	0.0596	1.5524	1.6716
CimR8	3.24	1.714	10.4976	1.640	0.0055	0.0624	1.5776	1.7024
CimR2	3.26	1.574	10.6276	1.649	0.0056	0.0634	1.5856	1.7124
CimR6	3.46	1.823	11.9716	1.742	0.0066	0.0757	1.6663	1.8177
Somatória	40.69	20.795	122.4995		0.1006			
n	t 12;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr			
14	2.179	2.906	4.2369	0.008	0.0916			

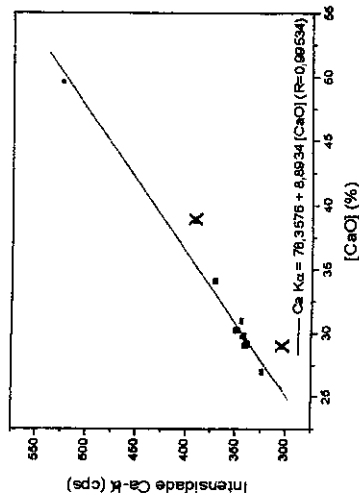
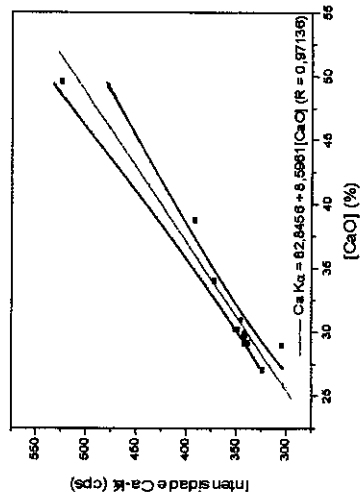




CaO

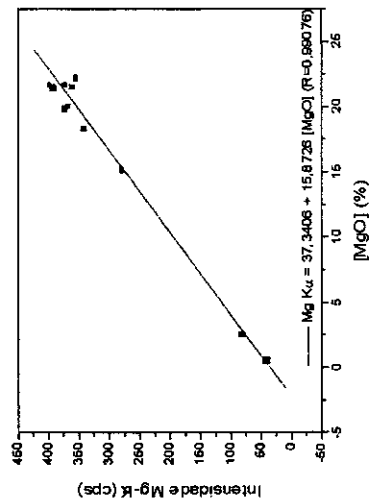
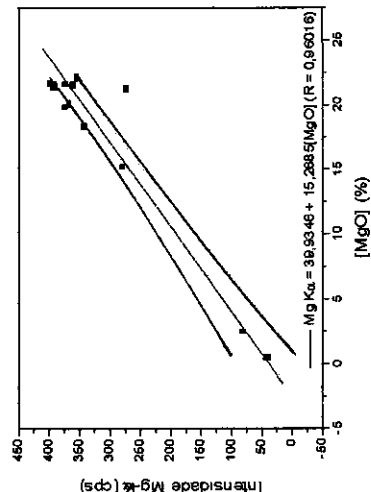
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcO1	27.01	323.17	729.5401	315.03	66.2596	10.6716	304.3584	325.7016
CalcO2	27.06	323.4	732.2436	315.46	63.0436	10.6278	304.8322	326.0878
CalcK	29.02	304.2	842.1604	332.3	789.6100	9.1665	323.1335	341.4665
CalcG	29.06	341.12	844.4836	332.65	71.7409	9.1427	323.5073	341.7927
CalcC	29.07	340.3	845.0649	332.73	57.3049	9.1369	323.5931	341.8669
CalcE	29.19	338.57	852.0561	333.77	23.0400	9.0676	324.7024	342.8376
CalcF	29.72	342.31	883.2784	338.32	15.9201	8.7931	329.5269	347.1131
CalcI	29.89	340.82	893.4121	339.78	1.0816	8.7166	331.0634	348.4966
CalcB	30.29	349.34	917.4841	343.22	37.4544	8.5597	334.6603	351.7797
CalcM	30.98	344.86	959.7604	349.15	18.4041	8.3701	340.7799	357.5201
CalcP	34.09	370.98	1162.128	375.89	24.1081	8.8654	367.0246	384.7554
CalcN	38.83	391.24	1507.769	416.63	644.6521	12.8082	403.8218	429.4382
CalcD	49.63	524.09	2463.137	509.47	213.7444	26.1823	483.2877	535.6523
Somatória	413.84	4634.4	13632.52		2026.3638			

n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
13	2.201	31.83	458.4	184.210	13.573



MgO

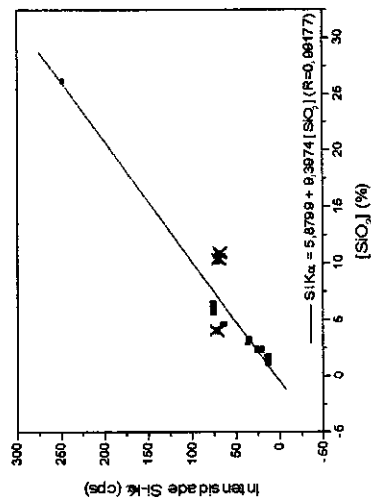
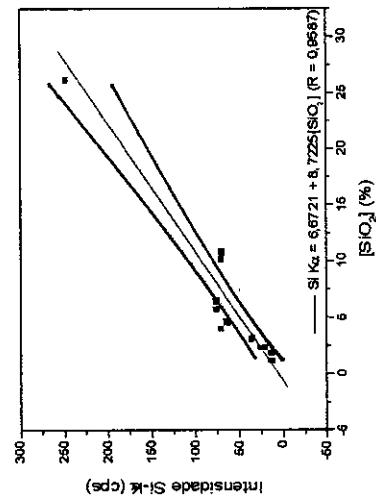
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcN	0.61	40.32	0.3721	49.25	79.7449	54.2360	-4.9860	103.4860
CalcD	2.59	80.98	6.7081	79.48	2.2500	48.8970	30.5830	128.3770
CalcP	15.27	277.63	233.1729	273.09	20.6116	21.9349	251.1551	295.0249
CalcM	18.37	340.7	337.4569	320.42	411.2784	20.9672	299.4528	341.3872
CalcO1	19.91	372.13	396.4081	343.93	795.2400	21.9349	321.9951	365.8649
CalcO2	20.18	365.86	407.2324	348.05	317.1961	22.1961	325.8539	370.2461
CalcK	21.35	271.78	455.8225	365.92	8862.3396	23.6066	342.3134	389.5266
CalcE	21.47	389.71	460.9609	367.75	482.2416	23.7749	343.9751	391.5249
CalcF	21.61	359.09	466.9921	369.89	116.6400	23.9763	345.9137	393.8663
CalcC	21.62	391.36	467.4244	370.04	454.5424	23.9909	346.0491	394.0309
CalcI	21.73	372.9	472.1929	371.72	1.3924	24.1532	347.5668	395.8732
CalcB	21.78	396.28	474.3684	372.48	566.4400	24.2281	348.2519	396.7081
CalcG	22.24	352.78	494.6176	379.51	714.4929	24.9472	354.5628	404.4572
Somatória	228.73	4011.52	4673.729		12824.4099			
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr			
13	2.201	17.59	649.31	1165.860	34.14			



INSOLÚVEIS

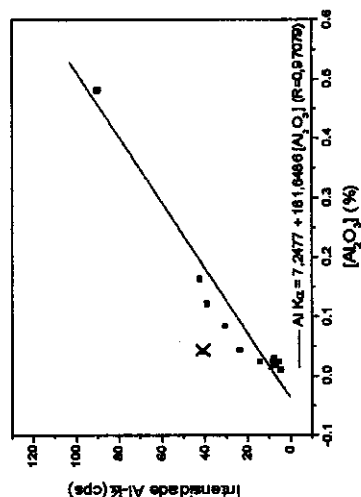
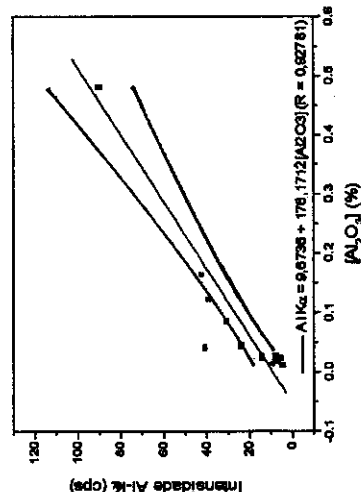
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcB	1.25	12.19	1.5625	17.58	29.0521	14.1145	3.4655	31.6945
CalcG	1.88	12.08	3.5344	23.07	120.7801	13.4656	9.6044	36.5356
CalcF	2.43	20.14	5.9049	27.87	59.7529	12.9464	14.9236	40.8164
CalcI	2.46	25.87	6.0516	28.13	5.1076	12.9195	15.2105	41.0495
CalcE	3.08	35.69	9.4864	33.54	4.6225	12.3978	21.1422	45.9378
CalcC	3.3	34.1	10.89	35.46	1.8496	12.2297	23.2303	47.6897
CalcK	4.12	70.59	16.9744	42.61	782.8804	11.6894	30.9206	54.2994
CalcP	4.71	63.2	22.1841	47.76	238.3936	11.3928	36.3672	59.1528
CalcM	5.83	74.88	33.9889	57.52	301.3696	11.0655	46.4545	68.5855
CalcD	6.53	75.69	42.6409	63.63	145.4436	11.0276	52.6024	74.6576
CalcO2	10.24	69.76	104.8576	95.99	688.0129	12.8608	83.1292	108.8508
CalcO1	10.91	69.06	119.0281	101.83	1073.8729	13.4893	88.3407	115.3193
CalcN	26.24	247.28	688.5376	235.55	137.5929	35.8324	199.7176	271.3824
Somatória	82.98	810.53	1065.641		3588.7307			

n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
13	2.201	6.383	535.97	326.250	18.06



Al_2O_3

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcG	0.011	4.31	0.000121	11.61	53.2900	6.7312	4.8788	18.3412
CalcI	0.015	8.98	0.000225	12.32	11.1556	6.6372	5.6828	18.9572
CalcF	0.019	6.38	0.000361	13.02	44.0896	6.5474	6.4726	19.5674
CalcB	0.025	4.71	0.000625	14.08	87.7969	6.4206	7.6594	20.5006
CalcC	0.026	13.98	0.000676	14.25	0.0729	6.4004	7.8496	20.6504
CalcO2	0.026	7.69	0.000676	14.25	43.0336	6.4004	7.8496	20.6504
CalcO1	0.03	7.82	0.0009	14.96	50.9796	6.3226	8.6374	21.2826
CalcD	0.042	40.41	0.001764	17.07	544.7556	6.1179	10.9521	23.1879
CalcK	0.045	23.38	0.002025	17.6	33.4084	6.0738	11.5262	23.6738
CalcE	0.087	30.46	0.007569	25	29.8116	5.7922	19.2078	30.7922
CalcM	0.123	39.01	0.015129	31.34	58.8289	6.0738	25.2662	37.4138
CalcP	0.165	41.88	0.027225	38.74	9.8596	6.9305	31.8095	45.6705
CalcN	0.482	89.83	0.232324	94.59	22.6576	19.5872	75.0028	114.1772
Somatória	1.096	318.84	0.28962		989.7399			
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr			
13	2.201	0.084	0.1972	89.976	9.4856			

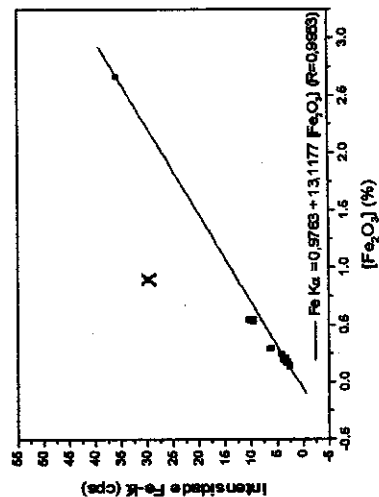
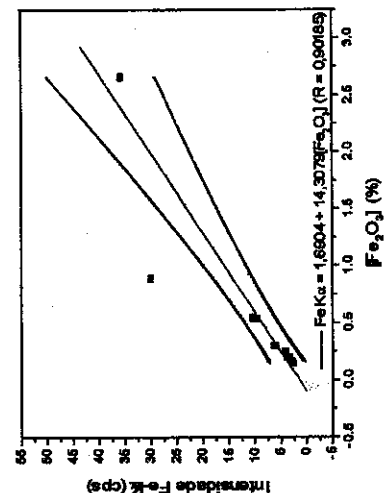


Fe_2O_3

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo) ²	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcF	0.149	2.26	0.022201	3.82	2.4336	3.4070	0.4130	7.2270
CalcG	0.151	2.35	0.022801	3.85	2.2500	3.4028	0.4472	7.2528
CalcK	0.179	3.05	0.032041	4.25	1.4400	3.3454	0.9046	7.5954
CalcO2	0.181	2.84	0.032761	4.28	2.0736	3.3415	0.9385	7.6215
CalcO1	0.189	2.98	0.035721	4.39	1.9881	3.3259	1.0841	7.7159
CalcC	0.205	3.56	0.042025	4.62	1.1236	3.2957	1.3243	7.9157
CalcI	0.21	3.18	0.0441	4.7	2.3104	3.2865	1.4135	7.9865
CalcB	0.257	3.81	0.066049	5.37	2.4336	3.2070	2.1630	8.5770
CalcD	0.303	5.84	0.091809	6.03	0.0361	3.1413	2.8887	9.1713
CalcE	0.541	9.4	0.292681	9.43	0.0009	3.0182	6.4118	12.4482
CalcM	0.551	10.25	0.303601	9.57	0.4624	3.0214	6.5486	12.5914
CalcN	0.898	29.76	0.806404	14.54	231.6484	3.5167	11.0233	18.0567
CalcP	2.673	35.51	7.144929	39.94	19.6249	10.3379	29.6021	50.2779
Somatória	6.487	114.79	8.937123		267.8256			

n t 11;2.5% xmed Sxx sr2 sr

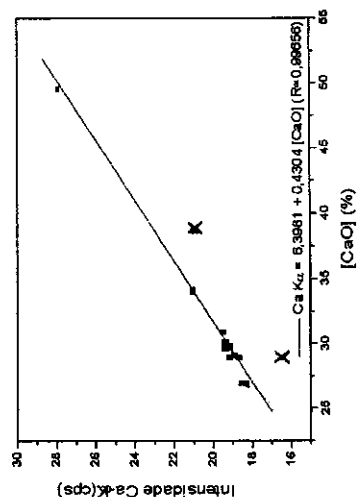
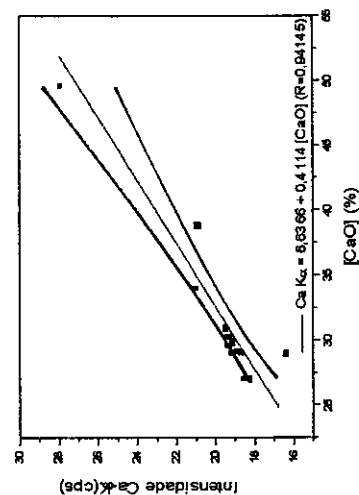
13 2.201 0.499 5.7 24.250 4.9343



CaO

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcO1	27.01	18.188	729.5401	17.75	0.1918	0.7479	17.0021	18.4979
CalcO2	27.06	18.483	732.2436	17.77	0.5084	0.7449	17.0251	18.5149
CalcK	29.02	16.384	842.1604	18.577	4.8092	0.6425	17.9345	19.2195
CalcG	29.06	19.128	844.4836	18.593	0.2862	0.6408	17.9522	19.2338
CalcC	29.07	18.648	845.0649	18.597	0.0026	0.6404	17.9566	19.2374
CalcE	29.19	18.854	852.0561	18.647	0.0428	0.6355	18.0115	19.2825
CalcF	29.72	19.304	883.2784	18.865	0.1927	0.6163	18.2487	19.4813
CalcI	29.89	19.087	893.4121	18.935	0.0231	0.6109	18.3241	19.5459
CalcB	30.29	19.307	917.4841	19.099	0.0433	0.5999	18.4991	19.6989
CalcM	30.98	19.456	959.7604	19.383	0.0053	0.5866	18.7964	19.9696
CalcP	34.09	20.965	1162.128	20.663	0.0912	0.6214	20.0416	21.2844
CalcN	38.83	20.86	1507.769	22.613	3.0730	0.8977	21.7153	23.5107
CalcD	49.63	27.883	2463.137	27.056	0.6839	1.8351	25.2209	28.8911
Somatória	413.84	256.547	13632.52		9.9537			

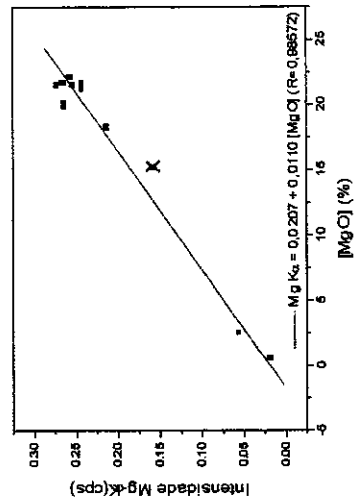
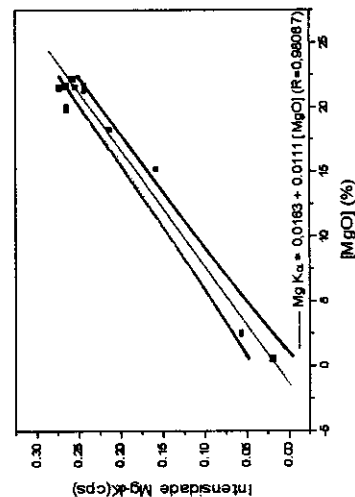
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
13	2.201	31.83	458.4	0.905	0.9513



MgO

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcN	0.61	0.019	0.3721	0.023	0.0000	0.0267	-0.0037	0.0497
CalcD	2.59	0.056	6.7081	0.045	0.0001	0.0241	0.0209	0.0691
CalcP	15.27	0.157	233.1729	0.185	0.0008	0.0108	0.1742	0.1958
CalcM	18.37	0.212	337.4569	0.22	0.0001	0.0103	0.2097	0.2303
CalcO1	19.91	0.263	396.4081	0.237	0.0007	0.0108	0.2262	0.2478
CalcO2	20.18	0.264	407.2324	0.24	0.0006	0.0109	0.2291	0.2509
CalcK	21.35	0.242	455.8225	0.253	0.0001	0.0116	0.2414	0.2646
CalcE	21.47	0.242	460.9609	0.254	0.0001	0.0117	0.2423	0.2657
CalcF	21.61	0.272	466.9921	0.256	0.0003	0.0118	0.2442	0.2678
CalcC	21.62	0.253	467.4244	0.256	0.0000	0.0118	0.2442	0.2678
CalcI	21.73	0.265	472.1929	0.257	0.0001	0.0119	0.2451	0.2689
CalcB	21.78	0.243	474.3684	0.257	0.0002	0.0119	0.2451	0.2689
CalcG	22.24	0.256	494.6176	0.262	0.0000	0.0123	0.2497	0.2743
Somatória	228.73	2.744	4673.729		0.0031			

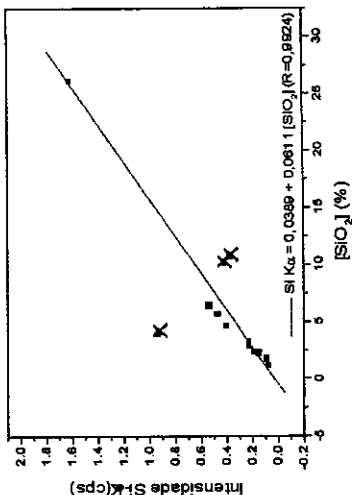
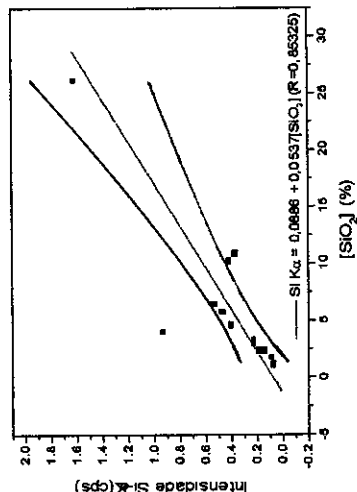
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
13	2.201	17.59	649.31	0.000	0.0168



INSOLÚVEIS

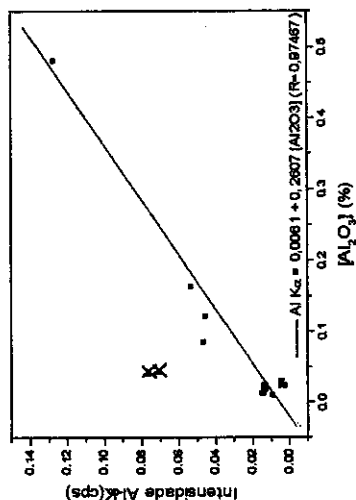
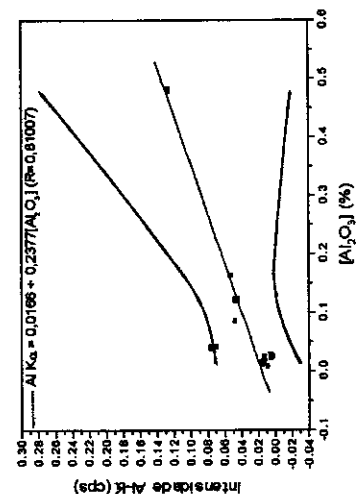
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcB	1.25	0.068	1.5625	0.156	0.0077	0.1790	-0.0230	0.3350
CalcG	1.88	0.084	3.5344	0.19	0.0112	0.1707	0.0193	0.3607
CalcF	2.43	0.144	5.9049	0.219	0.0056	0.1642	0.0548	0.3832
CalcI	2.46	0.181	6.0516	0.221	0.0016	0.1638	0.0572	0.3848
CalcE	3.08	0.223	9.4864	0.254	0.0010	0.1572	0.0968	0.4112
CalcC	3.3	0.22	10.89	0.266	0.0021	0.1551	0.1109	0.4211
CalcK	4.12	0.921	16.9744	0.31	0.3733	0.1482	0.1618	0.4582
CalcP	4.71	0.398	22.1841	0.342	0.0031	0.1445	0.1975	0.4865
CalcM	5.83	0.462	33.9889	0.402	0.0036	0.1403	0.2617	0.5423
CalcD	6.53	0.527	42.6409	0.439	0.0077	0.1398	0.2992	0.5788
CalcO2	10.24	0.41	104.8576	0.639	0.0524	0.1631	0.4759	0.8021
CalcO1	10.91	0.364	119.0281	0.675	0.0967	0.1710	0.5040	0.8460
CalcN	26.24	1.607	688.5376	1.498	0.0119	0.4544	1.0436	1.9524
Somatória	82.98	5.609	1065.641		0.5781			

n 13
t 11;2.5% 2.201
xmed 6.383
Sxx 535.97
sr2 0.053
sr 0.229



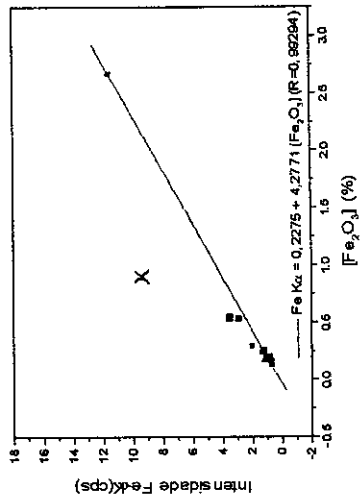
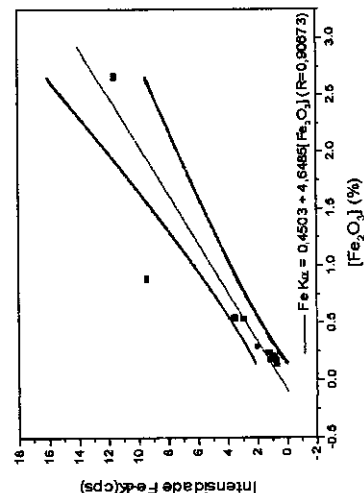
Al₂O₃

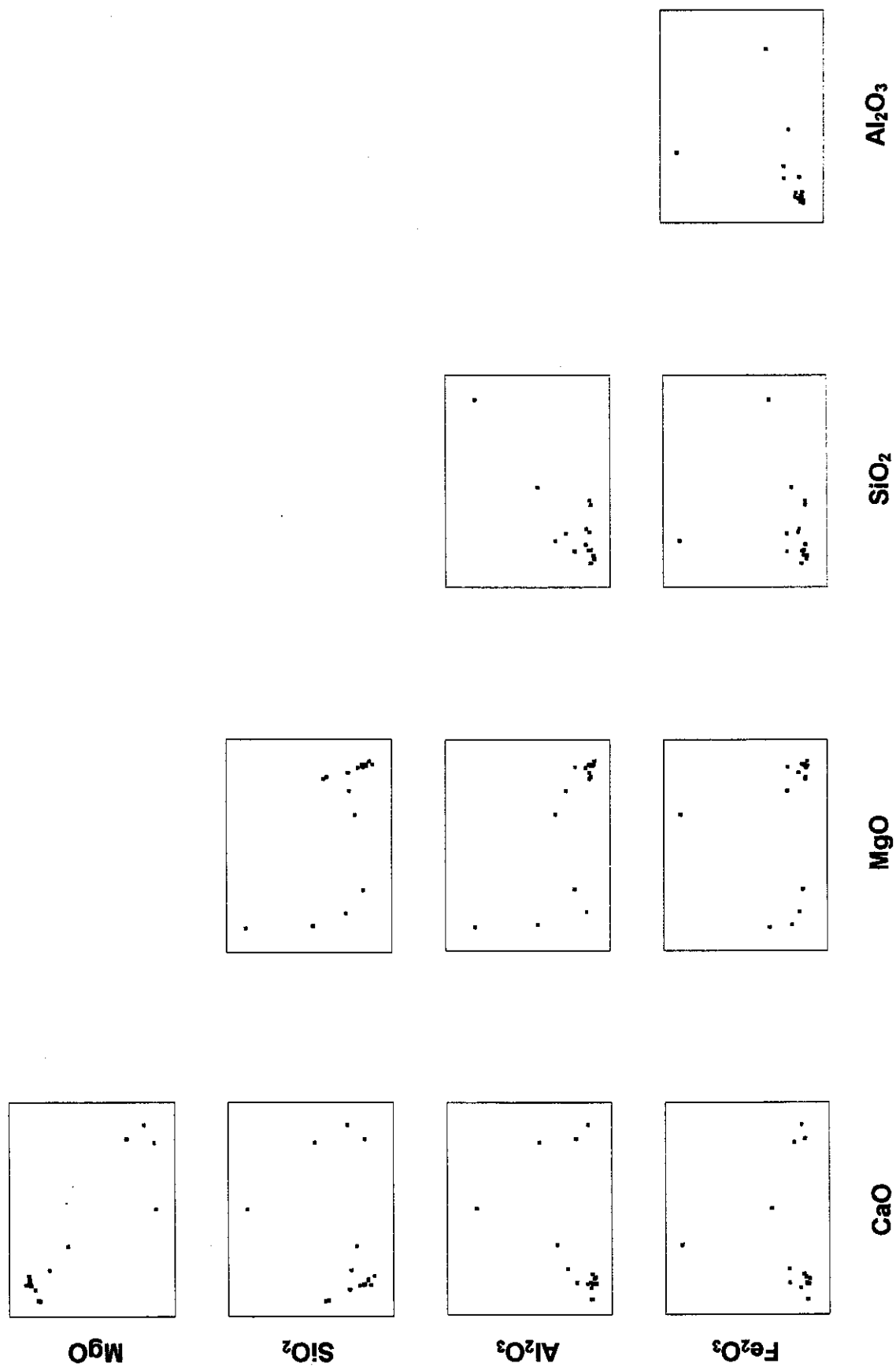
#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcG	0.011	0.009	0.000121	0.0192	0.0001	0.0515	-0.0323	0.0707
CalcI	0.015	0.014	0.000225	0.0201	0.0000	0.0508	-0.0307	0.0709
CalcF	0.019	0.013	0.000361	0.0211	0.0001	0.0501	-0.0290	0.0712
CalcB	0.025	0.004	0.000625	0.0225	0.0003	0.0491	-0.0266	0.0716
CalcC	0.026	0.013	0.000676	0.0228	0.0001	0.0490	-0.0262	0.0718
CalcO2	0.026	0.002	0.000676	0.0228	0.0004	0.0490	-0.0262	0.0718
CalcO1	0.03	0.004	0.0009	0.0237	0.0004	0.0484	-0.0247	0.0721
CalcD	0.042	0.076	0.001764	0.0266	0.0024	0.0468	-0.0202	0.0734
CalcK	0.045	0.07	0.002025	0.0273	0.0018	0.0465	-0.0192	0.0738
CalcE	0.087	0.046	0.007569	0.0373	0.0001	0.0443	-0.0070	0.0816
CalcM	0.123	0.045	0.015129	0.0458	0.0000	0.0465	-0.0007	0.0923
CalcP	0.165	0.053	0.027225	0.0558	0.0000	0.0530	0.0028	0.1088
CalcN	0.482	0.127	0.232324	0.1311	0.0000	0.1499	-0.0188	0.2810
Somatória	1.096	0.476	0.28962		0.0058			
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr'			
13	2.201	0.084	0.1972	0.001	0.0726			



Fe₂O₃

#	xi	yi	xi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
CalcF	0.149	0.623	0.022201	1.143	0.2704	1.0745	0.0685	2.2175
CalcG	0.151	0.657	0.022801	1.152	0.2450	1.0732	0.0788	2.2252
CalcK	0.179	1.081	0.032041	1.282	0.0404	1.0551	0.2269	2.3371
CalcO2	0.181	0.727	0.032761	1.292	0.3192	1.0538	0.2382	2.3458
CalcO1	0.189	0.813	0.035721	1.329	0.2663	1.0489	0.2801	2.3779
CalcC	0.205	0.981	0.042025	1.403	0.1781	1.0394	0.3636	2.4424
CalcI	0.21	0.82	0.0441	1.427	0.3684	1.0365	0.3905	2.4635
CalcB	0.257	1.19	0.066049	1.645	0.2070	1.0114	0.6336	2.6564
CalcD	0.303	1.965	0.091809	1.859	0.0112	0.9907	0.8683	2.8497
CalcE	0.541	2.865	0.292681	2.965	0.0100	0.9519	2.0131	3.9169
CalcM	0.551	3.445	0.303601	3.012	0.1875	0.9529	2.0591	3.9649
CalcN	0.898	9.374	0.806404	4.625	22.5530	1.1091	3.5159	5.7341
CalcP	2.673	11.468	7.144929	12.876	1.9825	3.2604	9.6156	16.1364
Somatória	6.487	36.009	8.937123		26.6391			
n	t 11;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr			
13	2.201	0.499	5.7	2.422	1.5562			

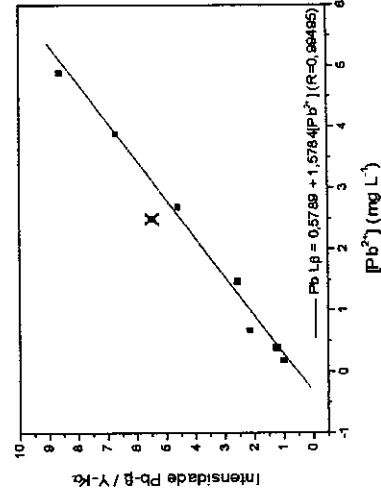
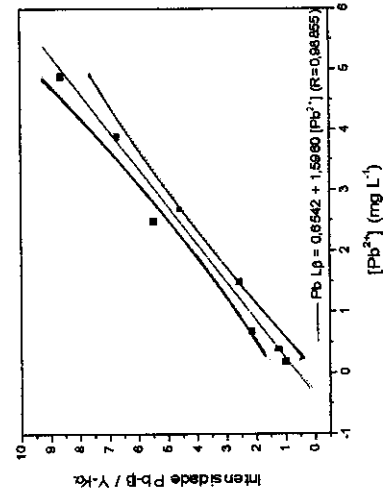




Pb

#	xi	yi	xi2	yi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
pad02	0.2	0.943	0.04	0.889	0.973	0.0009	0.6042	0.3688	1.5772
pad29	0.4	1.213	0.16	1.471	1.293	0.0064	0.5679	0.7251	1.8609
pad14	0.7	2.12	0.49	4.494	1.771	0.1218	0.5171	1.2539	2.2881
pad25	1.5	2.534	2.25	6.421	3.048	0.2642	0.4154	2.6326	3.4634
pad21	2.5	5.423	6.25	29.409	4.644	0.6068	0.4009	4.2431	5.0449
pad16	2.7	4.567	7.29	20.857	4.963	0.1568	0.4154	4.5476	5.3784
pad13	3.9	6.668	15.21	44.462	6.879	0.0445	0.5858	6.2932	7.4648
pad07	4.9	8.579	24.01	73.599	8.475	0.0108	0.7847	7.6903	9.2597
Somatória	16.8	32.047	55.7	181.604		1.2123			

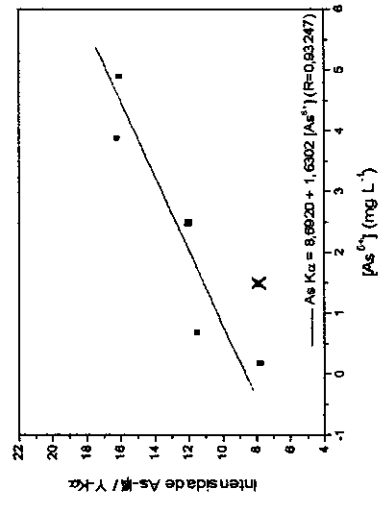
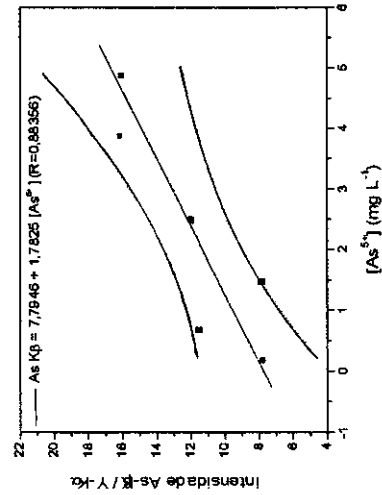
n **t 6;2.5%** **xmed** **Sxx** **sr2** **sr**
8 **2.447** **2.1** **20.42** **0.2020** **0.4495**



As (1.5 mg L⁻¹)

#	xi	yi	xi2	yi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
pad22	0.2	7.749	0.04	60.047	8.1511	0.162	3.511	4.640	11.662
pad30	0.7	11.453	0.49	131.171	9.0424	5.811	3.029	6.014	12.071
pad24	1.5	7.839	2.25	61.450	10.4684	6.914	2.433	8.036	12.901
pad20	2.5	11.964	6.25	143.137	12.2509	0.082	2.224	10.027	14.475
pad28	3.9	16.14	15.21	260.500	14.7464	1.942	3.060	11.687	17.806
pad26	4.9	16.043	24.01	257.378	16.5289	0.236	4.080	12.449	20.608
Somatória	13.7	71.188	48.25	913.683		15.147			

n	t 4;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
6	2.7760	2.283	16.968	3.7868	1.9460



As (4.0 mg L⁻¹)

#	xi	yi	xi2	yi2	y'	(resíduo)2	Interv(LC)	LCmin	LCmax
pad23	0.2	17.464	0.04	304.991	19.4171	3.815	14.279	5.138	33.697
pad25-08	1.5	26.77	2.25	716.633	23.0445	13.879	10.171	12.874	33.215
pad29	3.9	26.254	15.21	689.273	29.7411	12.160	10.549	19.192	40.290
pad27	4.9	34.246	24.01	1172.789	32.5313	2.940	13.732	18.800	46.263
Somatória	10.5	104.734	41.51	2883.685		32.794			

n	t 2;2.5%	xmed	Sxx	sr2	sr
4	4.3030	2.625	13.948	16.3970	4.0493

