

A – Um Programa para manuseio de espectros e dados de espectroscopia EDXRF

O ajuste de espectros e a interpretação de resultados de EDXRF exige sempre uma série de cuidados por parte do analista, que deve ser ao mesmo tempo padronizar seus procedimentos e estar atento às diferenças.

Como apoio a esta atividade, desenvolveu-se no LABENS um programa de manuseio de espectros e dados de EDXRF. Este programa executa basicamente as seguintes atividades:

- Cria uma ficha de dados de ensaio associada a cada espectro. Esta ficha traz dados informados pelo analista (por exemplo, nome do projeto, descrição da amostra, condições experimentais) e dados retirados do próprio espectro (por exemplo, tempo real, tempo vivo, *peaking time*, ganho).
- Apresenta estes dados em uma tabela dinâmica, que pode ser ordenada segundo qualquer uma das colunas, e que permite a seleção de um conjunto de espectros para processamentos em batelada, traçado de gráficos, etc.
- Organiza os dados de saída do processamento em batelada do programa de ajuste PyMCA em um conjunto de arquivos. Estes arquivos trazem informações como: a) ordenamento dos elementos em ordem decrescente (segundo a área dos picos, ou segundo os teores calculados); organização das intensidades (áreas ou teores) de modo padronizado para elaboração de tabelas e gráficos comparativos em excel; c) listagem de elementos e picos adicionados ou retirados entre diferentes configurações do programa de ajuste em batelada; d) arquivo html com os gráficos de todos os espectros tratados na mesma batelada.

O programa é denominado Ara-Lihuen e foi desenvolvido na plataforma Microsoft Visual Studio¹. As **Figuras A-1 a A-7** apresentam várias telas do programa, na sequência Abertura / Criação de Fichas de Dados / Exibição dos Dados dos Espectros / Gráfico Comparativo de Espectros / Seleção de Arquivos para Processamento em Batelada (pelo PyMCA) / Seleção de arquivo de saída de tratamento em batelada pelo PyMCA, para criação de arquivos-resumo.

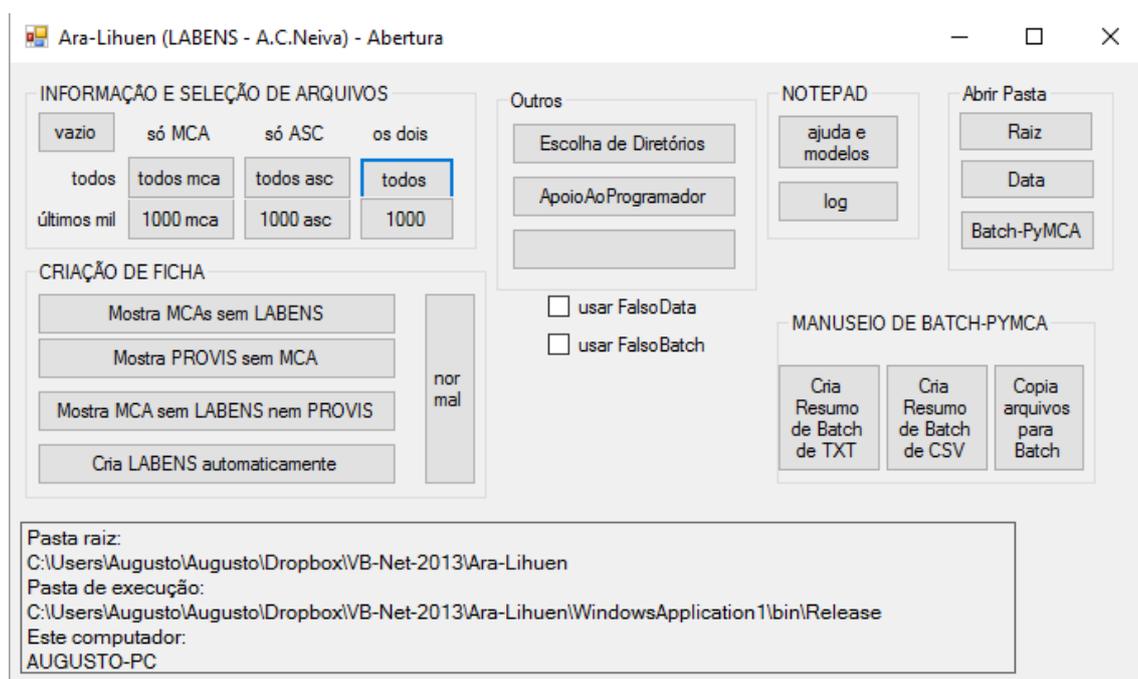


Figura A-1 – Tela de abertura do Ara-Lihuen

¹ Uma versão anterior do Ara-Lihuen, desenvolvida em Microsoft VB-6, já continha algumas destas funcionalidades, e também rotinas para cálculos de composições pelo método de Parâmetros Fundamentais, a partir de áreas de picos obtidas no software AXIL. Estas rotinas foram abandonadas devido ao surgimento do programa PyMCA, que reúne as duas funções.

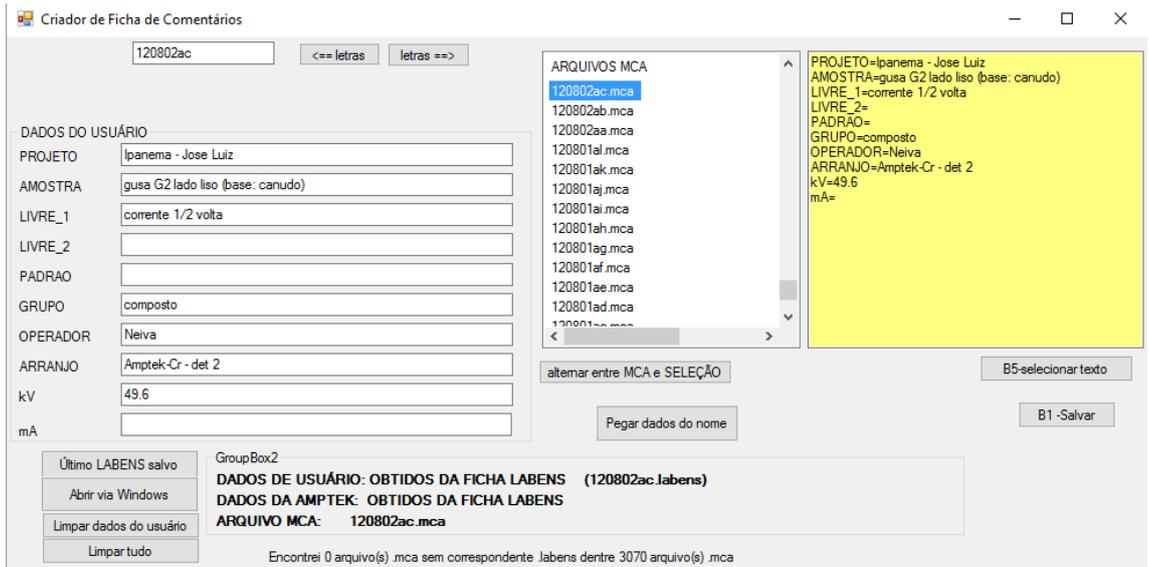


Figura A-2 – Tela de criação de fichas de dados para cada espectro

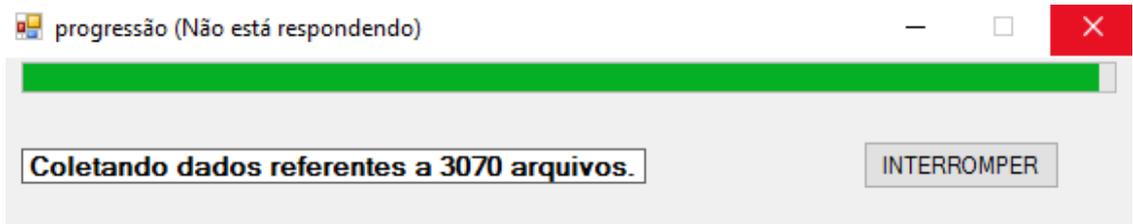


Figura A-3 – Leitura da lista de espectros e das fichas de dados

Ara-Lihuen - Listagem e Manuseio de Arquivos de Espectros

Tela branca Ajuda Tela amarela 7 itens selecionados

Copiar selecionados da tela branca para a amarela Retirar selecionados da tela amarela para a amarela Curvas de todos os amarelos só tela branca só tela amarela as duas telas asc: 2165 mca: 3070 labens: 3024 prons: 9

DATA: C:\Users\Augusto\Augusto\Dropbox\data\

sequencial	i	ext	projeto	amostra	livre_1	livre_2	padrão	grupo	operador	arranjo	kV	mA	real	vivo	peak
160330ak	3070	mca	Templo	Maria Leontina	16	mamom	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	774.400	25.600	
160330aj	3069	mca	Templo	Maria Leontina	15	verde claro	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	850.500	25.600	
160330ai	3068	mca	Templo	Maria Leontina	14	roxo	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	761.700	25.600	
160330ah	3067	mca	Templo	Maria Leontina	13	roxo	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	783.700	25.600	
160330ag	3066	mca	Templo	Maria Leontina	12	preto	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	760.000	25.600	
160330af	3065	mca	Templo	Maria Leontina	11	preto	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	768.900	25.600	
160330ae	3064	mca	Templo	Maria Leontina	10	verde escuro	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	815.500	25.600	
160330ad	3063	mca	Templo	Maria Leontina	9	creme	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	933.400	25.600	
160330ac	3062	mca	Templo	Maria Leontina	8	rosa	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	933.400	25.600	
160330ab	3061	mca	Templo	Maria Leontina	7	vermelho	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	933.400	25.600	
160330aa	3060	mca	Templo	Maria Leontina	6	mamom	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	933.400	25.600	
160329aa	3059	mca	Templo	Maria Leontina	5	branco rosado	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	717.400	25.600	
160329a9	3058	mca	Templo	Maria Leontina	4	azul claro	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	730.900	25.600	
160329a8	3057	mca	Templo	Maria Leontina	3	azul claro	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	711.800	25.600	
160329a7	3056	mca	Templo	Maria Leontina	2	azul	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	749.700	25.600	
160329a6	3055	mca	Templo	Maria Leontina	1	rosa	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	783.900	25.600	
160329a5	3054	mca	Templo-Ana	Di	20	cinza	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	876.700	25.600	
160329a4	3053	mca	Templo-Ana	Di	19	papel	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	840.900	25.600	
160329a3	3052	mca	Templo-Ana	Di	18	papel	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	822.800	25.600	
160329a2	3051	mca	Templo-Ana	Di	17	vinho	pigmentos	Herbert	W-Amptek	50	13	1000.00	881.400	25.600	

Figura A-4 – Tabela dinâmica dos espectros e das fichas de dados

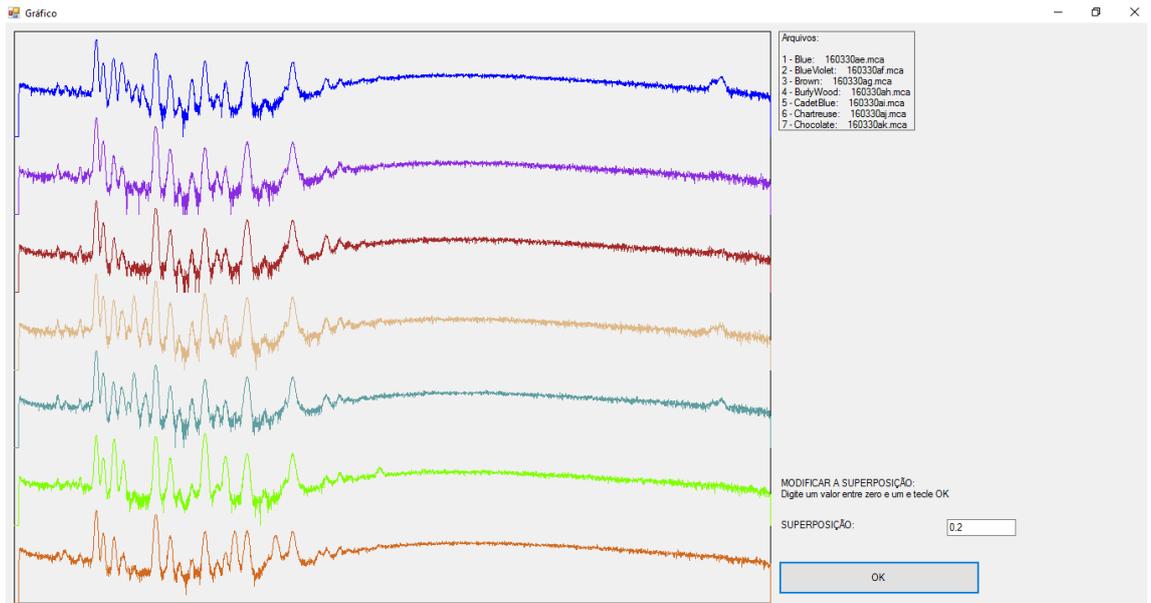


Figura A-5 – Gráfico comparativo de um conjunto de espectros

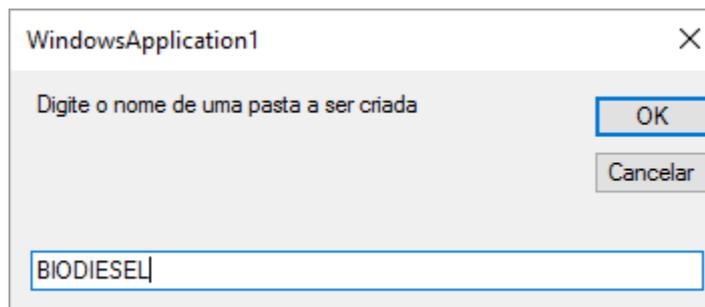


Figura A-6 – Criação de uma pasta com espectros a serem tratados em batelada

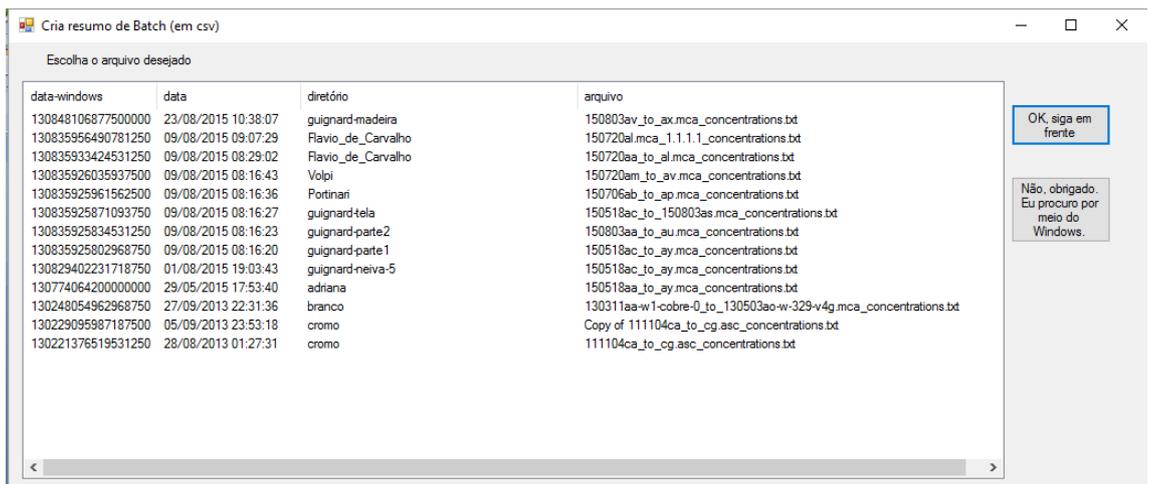


Figura A-7 – Tela de seleção de arquivo de saída de tratamento em batelada pelo PyMCA

Os resultados do tratamento dos dados das saídas do programa PyMCA podem ser exemplificados pelas tabelas e gráficos apresentados a seguir, obtidos diretamente a partir dos arquivos gerados pelo Ara-Lihuen.

A **Tabela A-1** traz uma relação das principais linhas detectadas em um dado conjunto dos espectros, em ordem decrescente de teor. Para cada elemento, o programa indica o valor máximo das áreas dentre os diferentes espectros. A tabela apresenta também os valores médios para cada elemento, bem como os desvios-padrão².

Tabela A-1 – Áreas máximas e médias dos picos principais observados

linha	teor máximo (escala arbitrária)	área real máxima (contagens x 1000)	área real média (contagens x 1000)	desvio médio (contagens x 1000)
Ca-K	53971	53971	18256	131
Fe-K	8114	23075	3492	46
Ti-K	4167	6632	1316	32
S-K	2688	221	111	23
Sr-K	2354	11290	7049	95
Cl-K	2199	316	93	18
Sn-K	434	555	225	63
Zn-K	183	978	304	19
Pb-L	136	554	347	26
Sc-K	94	135	51	28
Ni-K	73	311	75	11
Rb-K	58	276	63	24
Zr-K	41	189	86	54
Co-K	38	131	20	10
Cu-K	26	121	40	10
Br-K	10	2603	389	20
Cd-K	4	783	284	66

A **Figura A-8** apresenta um gráfico correspondente às duas primeiras colunas da Tabela A-1³. Por exemplo, a figura deixa claro, neste caso, que os picos máximos de

² O programa também cria uma tabela com a relação desvio/área de linhas que foram desconsideradas em cada espectro.

³ Observe-se que, neste gráfico, estamos denominando o teor como “área modificada”. Isto é feito quando estamos lidando com amostras muito heterogêneas, para as quais o cálculo de teores não tem sentido, mas os seus valores relativos podem ser mais representativos do que os dados primários, ou seja, as áreas dos picos.

cálcio são extremamente mais intensos que os demais⁴. A **Figura A-9** apresenta o mesmo gráfico em escala logarítmica, que permite comparar com mais detalhe os picos de menor intensidade.

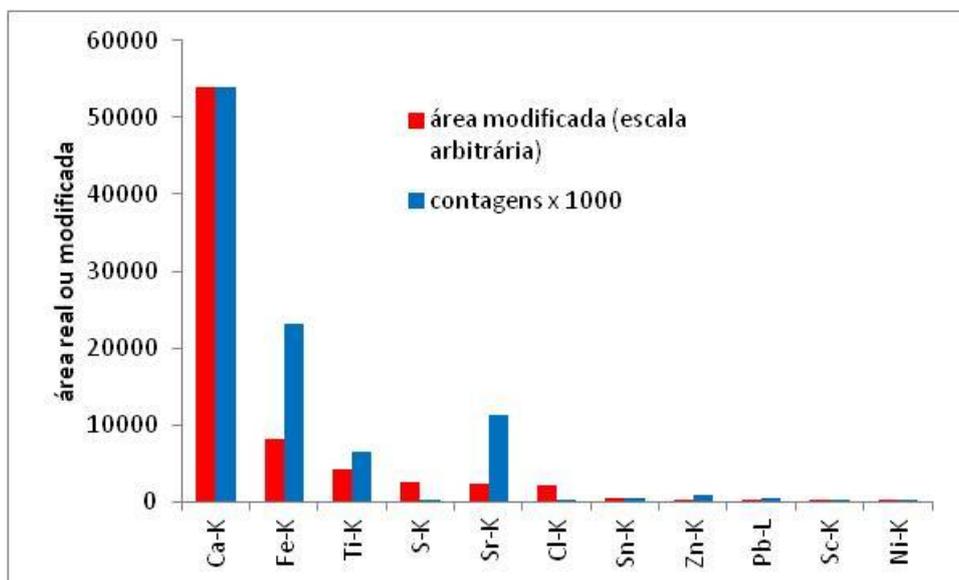


Figura A-8 – Valores máximos das “áreas modificadas” dos picos dentre os diversos espectros

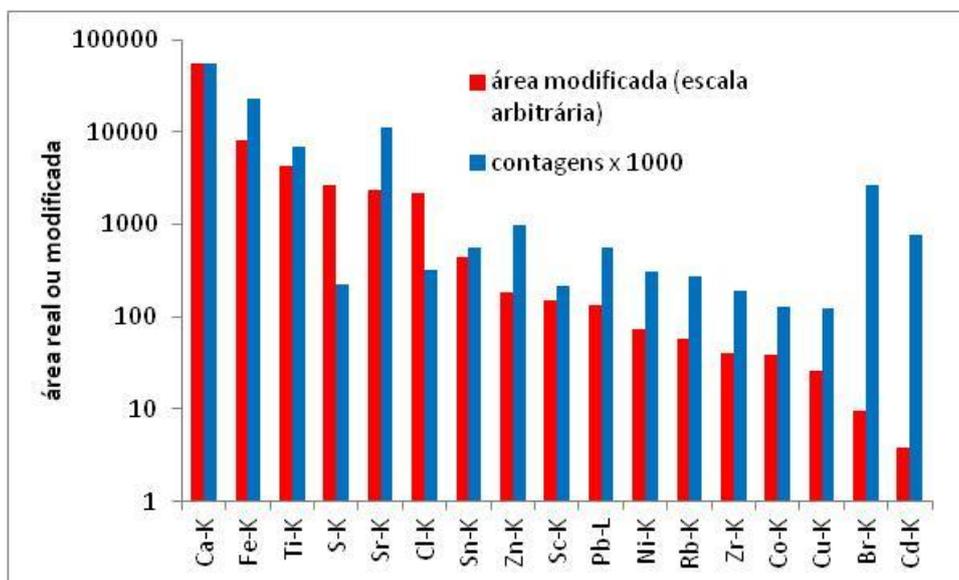


Figura A-9 – Valores máximos das “áreas modificadas” dos picos dentre os diversos espectros (escala logarítmica)

O programa também facilita a descrição dos resultados com base em alguma característica descrita nos campos “LIVRE-1” ou “LIVRE-2” da ficha de dados. No

⁴ É preciso atentar para o fato de que esta tabela apresenta valores máximos dentro do conjunto de espectros. Em um dado espectro específico, como veremos adiante, os picos de zinco (por exemplo) podem ser muito menos intensos do que outros.

exemplo em questão, a propriedade escolhida é a cor (trata-se de uma pintura sobre papel). Assim, neste exemplo, a descrição dos resultados é feita com base na predominância de cada elemento nos diferentes pontos analisados, que são agrupados de acordo com a cor predominante da área analisada. Podemos utilizar diferentes ferramentas gráficas para apresentar os resultados.

O **Quadro A-1** apresenta a distribuição dos principais elementos nos diferentes pontos de análise. Os elementos estão indicados em ordem decrescente de intensidade, subdivididos em três faixas de valores, com base na comparação de seus valores com as médias aritméticas e geométricas no conjunto. A comparação com as médias aritmética e geométrica destina-se a apresentar de modo conciso: a) quais os picos que se destacam fortemente dos demais (área \geq média aritmética), b) quais picos também são importantes, porém muito mais fracos (média aritmética $>$ área \geq média geométrica), e c) quais picos, no presente contexto, podem ser desconsiderados (área $<$ média geométrica).

O **Quadro A-2**, por sua vez, utiliza uma outra forma de apresentar a distribuição dos elementos nos diferentes pontos de análise. Com base nos arquivos de saída do ara-Lihuen, e utilizando arquivos excel com estrutura preparada para receber estes dados, atribuímos códigos de fácil visualização correspondentes às faixas de valores das áreas modificadas dos diversos elementos nos diversos espectros. No caso específico, assinalamos para cada cor os elementos que se apresentam em quantidades muito superiores às do papel-base (e que, portanto, podem ser atribuídos aos pigmentos da tinta). Estas comparações, evidentemente, não são automatizadas.

Quadro A-1 – Distribuição dos diversos elementos nos diversos pontos de análise, com base na “área modificada” (escala arbitrária) em relação às médias aritméticas e geométricas no conjunto

	ponto	área modificada > média aritmética	área modificada > média geométrica	área modificada < média geométrica
papel	1	Ca/S/Sr/	Cl/Sn/Fe/Pb/	Zn/Ni/Rb/Cd/
	11	Ca/S/Sr/Cl/	Fe/Sn/Pb/Sc/	Zn/Cu/Ni/Cd/
	12	Ca/S/Sr/	Cl/Sn/Pb/Fe/Ni/	Rb/Zr/Zn/Br/Cd/
azul	2	Ca/Sr/	S/Ti/Fe/Sn/Pb/	Zn/Rb/Ni/Cu/Cd/
	8	Ca/Sr/	Ti/S/Fe/Sn/Pb/	Zn/Ni/Rb/Cu/Cd/Br/
vermelho	3	Ca/Fe/S/Sr/	Sn/Pb/Zn/Ti/	Zr/Ni/Cu/Cd/
	9	Ca/Fe/Sr/	S/Sn/Ti/Pb/	Zn/Co/Ni/Cu/Cd/
amarelo	4	Ca/Ti/	Cl/Sr/S/Fe/Sn/Zn/Pb/	Sc/Ni/Cu/Cd/
	10	Ca/Ti/	Cl/Sr/Fe/Zn/Sn/Pb/	Cu/Ni/Cd/
preto	5	Ca/S/Sr/	Cl/Fe/Pb/Zn/Sc/	Ni/Cu/Cd/
preto-caneta	6	Ca/S/Sr/	Cl/Sn/Fe/Pb/Zn/	Zr/Cu/Ni/Cd/
contaminação?	7	Fe/Ca/S/Sr/	Cl/Sn/Pb/Sc/	Co/Ni/Zn/Rb/Cu/Br/Cd/

Quadro A-2 – Distribuição qualitativa dos diversos elementos nos diversos pontos de análise, com base na “área modificada” (escala arbitrária)

	ponto	Ca	Fe	Ti	S	Sr	Cl	Sn	Zn	Pb	Sc	Ni	Rb
papel	1	XXX	*		X	X	****	**		*			
	11	XXX	*		X	X	X	*		*			
	12	XXX	**		X	X	****	****		**		*	*
azul	2	XXXXXX	***	X	X	X	**	**	*	*			
	8	XXXX	**	X	X	X	*	**		*			
vermelho	3	XXXX	X		X	X	**	**	.	*			
	9	XXXX	X	*	X	X	*	*		*			
amarelo	4	XXXXXX	****	X	X	X	X	**	**	*	*		
	10	XXXXXXXX	****	X	****	X	X	**	**	*	*		
preto	5	XXX	**		X	X	***	*	*	*			
preto-caneta	6	XXX	**		X	X	****	**		*			
contaminação?	7	XXX	XXX		X	X	****	****		*	*		

Escala arbitrária decrescente (1 é o mais intenso, 9 é o menos intenso):

1	XXXXXXXXXX	4	X	7	**
2	XXXXXX	5	****	8	*
3	XXX	6	***	9	.

Estes gráficos e quadros facilitam muito a discussão dos resultados. Por exemplo, fica claro, no trabalho em questão, que os picos de cálcio são mais intensos

nas regiões coloridas (azul, vermelho e amarelo) do que no papel-base. Entretanto, este resultado, do ponto de vista de análise desta obra, parece ter pouca importância⁵. Por este motivo, as demais informações da tabela se tornam relevantes. Por exemplo, os demais elementos cujas intensidades se diferenciam em relação ao papel-base, como ferro (nos vermelhos e nos amarelos), titânio e zinco (nos azuis e amarelos), e cloro (nos amarelos)⁶.

Finalmente, os arquivos de saída do Ara-Lihuen podem ser utilizados para traçar gráficos que utilizam valores médios correspondentes a uma dada característica listada nos campos “LIVRE-1” e “LIVRE-2”. O programa, contudo, não gera automaticamente tais médias, que são obtidas no arquivo excel com estrutura preparada, já mencionado. Como exemplo, apresentamos na **Figura A-10** as intensidades dos principais elementos presentes em função da cor (ainda para a pintura em questão), em um gráfico tipo radar. Como alguns detalhes ficam obscurecidos na Figura 10, ela é rerepresentada na **Figura A-11**, mostrando-se agora apenas as bordas de cada campo.

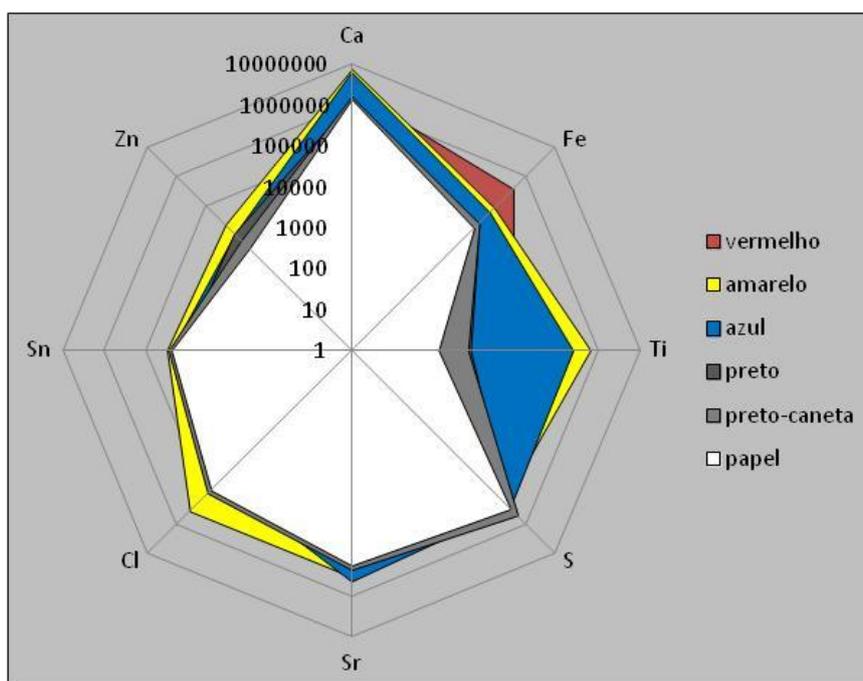


Figura A-10 – “Áreas modificadas” (escala arbitrária, logarítmica) dos principais elementos presentes em função da cor

⁵ Esta conclusão toma como base o conhecimento sobre pigmentos. Ou seja, fica clara a necessidade de interação entre o analista e os especialistas sobre o tema de estudo. No caso, especialistas em pinturas sobre papel.

⁶ O Quadro A-2 também deixa claro quais são os elementos preponderantes para cada cor. Assim, para o azul, por exemplo, o ferro e o titânio são mais importantes que o zinco e o potássio.

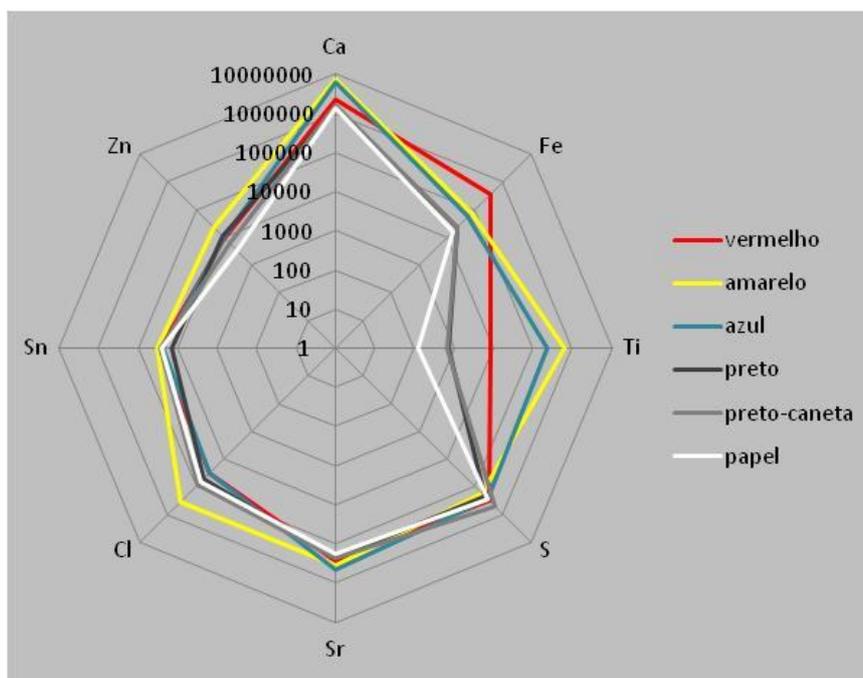


Figura A-11 – “Áreas modificadas” (escala arbitrária, logarítmica) dos principais elementos presentes em função da cor. Dados similares aos da Figura A-10.

Finalmente, os arquivos de saída do Ara-Lihuen trazem também tabelas já estruturadas para mostrar informações como a relação desvio/área das linhas que foram desconsideradas em cada espectro (exemplo na **Tabela A-2**), ou como as linhas desconsideradas na interpretação dos resultados⁷ e linhas retiradas da configuração do software de ajuste (exemplo no **Quadro A-3**)⁸.

⁷ É interessante ter-se o registro das linhas que, embora mantidas nos ajustes, não são consideradas na interpretação dos resultados. Este é o caso de linhas de elementos externos à obra, como o argônio do ar ou a prata pertencente ao equipamento, e também é o caso da detecção de mais de uma família de linhas de um mesmo elemento, fornecendo resultados redundantes (como é o caso das linhas Pb-L e Pb-M, por exemplo, caso no qual usualmente só levamos em conta as linhas L).

⁸ Como os ajustes de todos os espectros de cada projeto são feitos com uma mesma configuração do software PyMCA, é importante que nas primeiras tentativas de configuração sejam incluídos todos os elementos possivelmente presentes, uma vez que a simples observação visual dos espectros pode ser enganosa, devido às superposições e à presença de picos originados pelo sistema (picos originados fisicamente pelos colimadores e barreiras, picos-soma, picos-escape, etc). Por outro lado, é interessante que nas configurações finais, os elementos que claramente não estão presentes sejam retirados da configuração, para que não interfiram indevidamente nos ajustes e nos cálculos. Assim, o processo de ajuste envolve etapas iterativas, com retirada e eventual acréscimo de elementos, bem como com modificação de outros parâmetros.

Tabela A-2 - Relação desvio/área das linhas que foram desconsideradas em cada espectro

espectro	S-K	Cl-K	Sc-K	Ti-K	Co-K	Cu-K	Br-K	Rb-K	Zr-K	Sn-K
150720aa.mca	ok	ok	1.06	0.56	0.75	0.56	2.91	ok	0.57	ok
150720ab.mca	ok	0.57	ok	ok	0.89	ok	1.65	ok	1.74	ok
150720ac.mca	ok	0.51	ok	ok	16.12	ok	0.77	0.81	ok	ok
150720ad.mca	ok	ok	ok	ok	0.80	ok	7.15	0.81	0.57	ok
150720ae.mca	ok	ok	ok	0.71	1.21	ok	3.06	0.55	0.52	0.53
150720af.mca	ok	ok	ok	1.52	1.61	ok	0.53	9.28	ok	ok
150720ag.mca	ok	ok	ok	1.11	ok	ok	ok	ok	0.79	ok
150720ah.mca	ok	1.06	ok	ok	0.82	ok	ok	ok	0.64	ok
150720ai.mca	ok	0.84	ok	ok	ok	ok	1.31	0.63	0.62	ok
150720aj.mca	0.80	ok	ok	ok	1.27	ok	1.89	0.51	2.00	ok
150720ak.mca	ok	ok	ok	ok	2.09	ok	259	50.56	0.58	ok
150720al.mca	ok	ok	0.67	0.99	1.95	2.44	ok	ok	ok	ok

Quadro A-3 – Exemplo de listagem de linhas desconsideradas na interpretação dos resultados e linhas retiradas da configuração do software de ajuste (PyMCA)

linha	ação	motivo	área no ajuste final (contagens)	área no ajuste inicial (contagens)
Pb-M	desconsiderada	redundância	173	64
Sn-L	desconsiderada	redundância	158	153
Ag-K	desconsiderada	origem externa	2693	2694
Ar-K	desconsiderada	origem externa	334	333
Sb-K	retirada	não-detectada (visual)		567
Ba-K	retirada	não-detectada (visual)		547
Ba-L	retirada	não-detectada (visual)		412
Sb-L	retirada	não-detectada (visual)		1258
Bi-L	retirada	não-detectada (visual)		102
Bi-M	retirada	não-detectada (visual)		138
K-K	retirada	não-detectada		97
P-K	retirada	não-detectada		96
V-K	retirada	não-detectada		72
As-K	retirada	não-detectada		79
Mn-K	retirada	não-detectada		64
Cr-K	retirada	não-detectada		60
Bi-L	retirada	não-detectada		20
Se-K	retirada	não-detectada		35
Hg-L	retirada	não-detectada		15
Hg-M	retirada	redundância (não-detectada)		140

O programa cria ainda um arquivo HTML que agrupa todos os espectros gerados pelo PyMCA para um dado tratamento em batelada, legendando-as com algumas informações das fichas de dados e das sequências. Um exemplo de uma página de um destes arquivos é mostrado na Figura A-12. A parte inicial do código

HTML correspondente a esta figura é mostrado no Quadro A-4. Pode-se observar que sua estrutura é muito simples (ele simplesmente referencia os endereços das figuras segundo a estrutura de pastas criada pelo PyMCA). Para maior comodidade no manuseio deste arquivo, e envio aos usuários, usualmente ele é lido em um browser ou no Microsoft Word, e transformado em arquivo pdf.

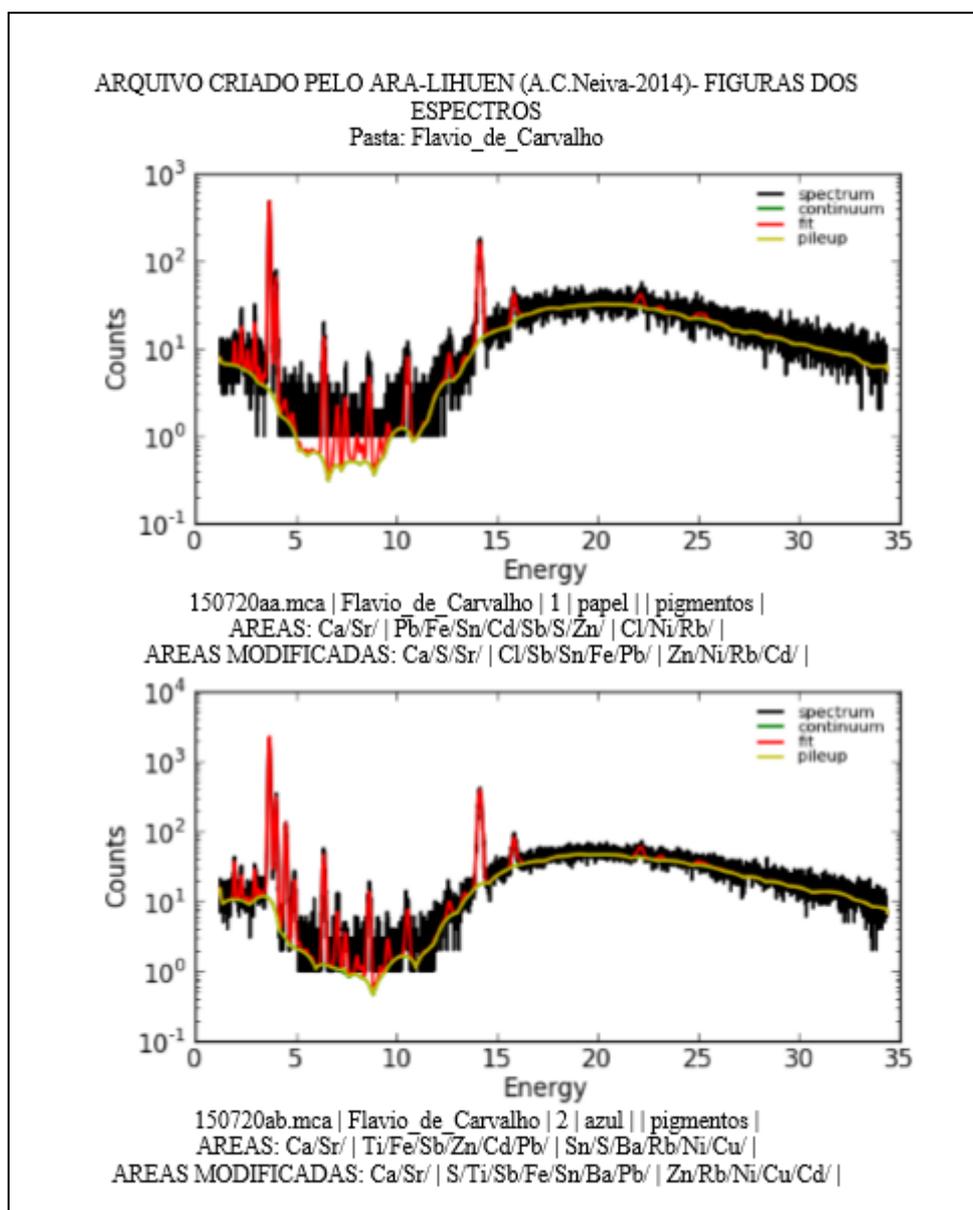


Figura A-12 – Exemplo de uma página de um arquivo html criado automaticamente pelo Ara-Lihuen, agrupando todos os espectros gerados pelo PyMCA para um dado tratamento em batelada, bem como algumas informações das fichas de dados e das sequências

Quadro A-3 – Exemplo do código HTML correspondente à Figura A-12

```

<HTML><TD><FONT size=3 ><center>
ARQUIVO CRIADO PELO ARA-LIHUEN (A.C.Neiva-2014)- FIGURAS DOS ESPECTROS
<TD><FONT size=3 ><center>
Pasta: Flavio_de_Carvalho
</FONT></H2><center><IMG
SRC=./150720aa.mca_HTMLDIR/150720aa.mca_1.1.00001.1.html.png ALT=fit graph
ALIGN=center>
<TD><FONT size=3 ><center>
150720aa.mca | Flavio_de_Carvalho | 1 | papel | | pigmentos |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS: Ca/Sr/ | Pb/Fe/Sn/Cd/Sb/S/Zn/ | Cl/Ni/ |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS MODIFICADAS: Ca/S/Sr/ | Cl/Sb/Sn/Fe/Pb/ | Zn/Ni/Cd/ |
</FONT></H2><center><IMG
SRC=./150720ab.mca_HTMLDIR/150720ab.mca_1.1.00001.1.html.png ALT=fit graph
ALIGN=center>
<TD><FONT size=3 ><center>
150720ab.mca | Flavio_de_Carvalho | 2 | azul | | pigmentos |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS: Ca/Sr/ | Ti/Fe/Sb/Zn/Cd/Pb/ | Sn/S/Ba/Ni/Cu/ |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS MODIFICADAS: Ca/Sr/ | S/Ti/Sb/Fe/Sn/Ba/Pb/ | Zn/Ni/Cu/Cd/ |
</FONT></H2><center><IMG
SRC=./150720ac.mca_HTMLDIR/150720ac.mca_1.1.00001.1.html.png ALT=fit graph
ALIGN=center>
<TD><FONT size=3 ><center>
150720ac.mca | Flavio_de_Carvalho | 3 | vermelho | | pigmentos |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS: Ca/Sr/Fe/ | Sb/Pb/Zn/Cd/Sn/S/ | Zr/Ti/Ba/Ni/Cu/ |
<TD><FONT size=3 ><center>
AREAS MODIFICADAS: Ca/Fe/S/Sr/ | Sb/Sn/Pb/Ba/ | Zn/Ti/Zr/Ni/Cu/Cd/ |
...

```

B – Determinação de elementos leves por EDXRF

Verifica-se, usualmente, uma grande sensibilidade dos teores estimados dos elementos leves à distância amostra-detector inserida nos programas de ajuste de espectros de fluorescência de raios X.

Estes elementos apresentam picos característicos de baixa energia. Mesmo quando presentes em teores razoáveis, seus picos característicos terão baixa intensidade, devido a três fatores: a) o feixe incidente usualmente tem baixa intensidade em baixas energias, e por isso provoca uma excitação muito pequena destes elementos; b) as radiações características geradas serão intensamente absorvidas pelo argônio da atmosfera, que apresenta sua borda de absorção nesta região; c) as radiações características geradas serão intensamente absorvidas pelo berílio da janela do detector, que apresenta sua borda de absorção nesta região. Como os picos característicos tem baixa intensidade mesmo para teores altos, o *software* (por exemplo, o PyMCA), ao levar em conta estes fatores, irá fazer o caminho inverso e estimar altos teores para estes elementos. Os resultados serão corretos em muitos casos, mas pequenas imprecisões poderão, igualmente, causar grandes distorções nos valores estimados. Estas imprecisões podem provir tanto da determinação das áreas dos picos (que são pequenos e, portanto, menos precisos) como das variáveis adotadas na configuração do software.

Para que as composições estimadas pelo *software* sejam confiáveis, é necessário que vários dos parâmetros do processo de medição, como, por exemplo, a geometria tubo-amostra-detector e o perfil energia-intensidade do feixe incidente, sejam inseridos com valores muito realistas. Em alguns casos, contudo, isto não é tão simples. O perfil do feixe incidente, por exemplo, pode ser calculado teoricamente ou pode ser medido. Como os perfis calculados teoricamente (por exemplo, pelo próprio programa PyMCA) por vezes não se mostram satisfatórios, pode ser importante uma medição, ainda que aproximada, do perfil real.⁹

⁹ Uma medição precisa do feixe incidente é difícil, por dois motivos: a) o feixe precisa ser extremamente colimado para que sua intensidade não seja excessiva para o detector, e este processo introduz radiações espúrias (do material do colimador) no feixe; b) para converter os resultados em um perfil correto, é necessário conhecer a curva real de eficiência do detector.

C – Superposição de picos

Quando se faz o ajuste de espectros de EDXRF no PyMCA ou em softwares semelhantes, é necessário informar ao programa quais picos de quais elementos devem ser incluídos na determinação. Uma primeira ideia seria incluir todos os elementos que poderiam estar presentes na amostra (ou, radicalizando, toda a Tabela Periódica). Assim, ficaria a cargo do programa identificar quais deles apresentam picos no espectro, e quais não apresentam (estabelecendo-se um dado valor mínimo correspondente ao limite de detecção do elemento nas circunstâncias do ensaio), e não haveria subjetividade na escolha. Infelizmente, além de consumir muito tempo ou muito recursos computacionais, esta opção frequentemente leva a erros, que decorrem em grande parte da existência de superposições que não se consegue simular com total precisão (uma vez que é muito difícil definir com total correção todos os parâmetros necessários para o cálculo, e também porque as amostras dificilmente apresentam a planicidade e a homogeneidade previstas pelos modelos teóricos).

Assim, a escolha dos elementos e picos incluídos no processo de ajuste é uma decisão do analista, que deve tomar inúmeros cuidados para que tais escolhas não sejam puramente subjetivas.

Um exemplo do cuidado necessário na identificação de picos pode ser dado pelo espectro de uma amostra contendo zinco, mercúrio, chumbo e talvez arsênio¹⁰, na **Figura C-1**. Neste caso, o ajuste precisa ser feito com muito cuidado, pois existe grande superposição de um dos picos do arsênio (em 10,54keV) com picos de chumbo, e do outro pico do arsênio (em 11,73 keV) com picos de mercúrio. Ao observarmos esta figura, podemos nos colocar a questão: será que o espectro realmente tem arsênio? As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 buscam esclarecer esta questão. A **Figura C-2** mostra em detalhe a faixa de 10 a 12 keV da Figura C-1. A Figura C-3 mostra esta mesma região para o ajuste do mesmo espectro, mas sem incluir o arsênio na listagem de elementos a serem ajustados. Observa-se que o ajuste perdeu um pouco de qualidade, ou seja, que a curva total de ajuste (curva “*fit*”) passa um pouco menos próximo dos pontos experimentais (pontos “*counts*”) do que na Figura C-2. Para que esta diferença

¹⁰ Esta amostra não pertence ao escopo do presente trabalho.

de qualidade fique mais clara, mostramos na **Figura C-4** as diferenças entre os valores experimentais e as curvas de ajuste, para os dois casos. Vemos que as diferenças são sensivelmente menores para o ajuste que supõe a presença de arsênio.

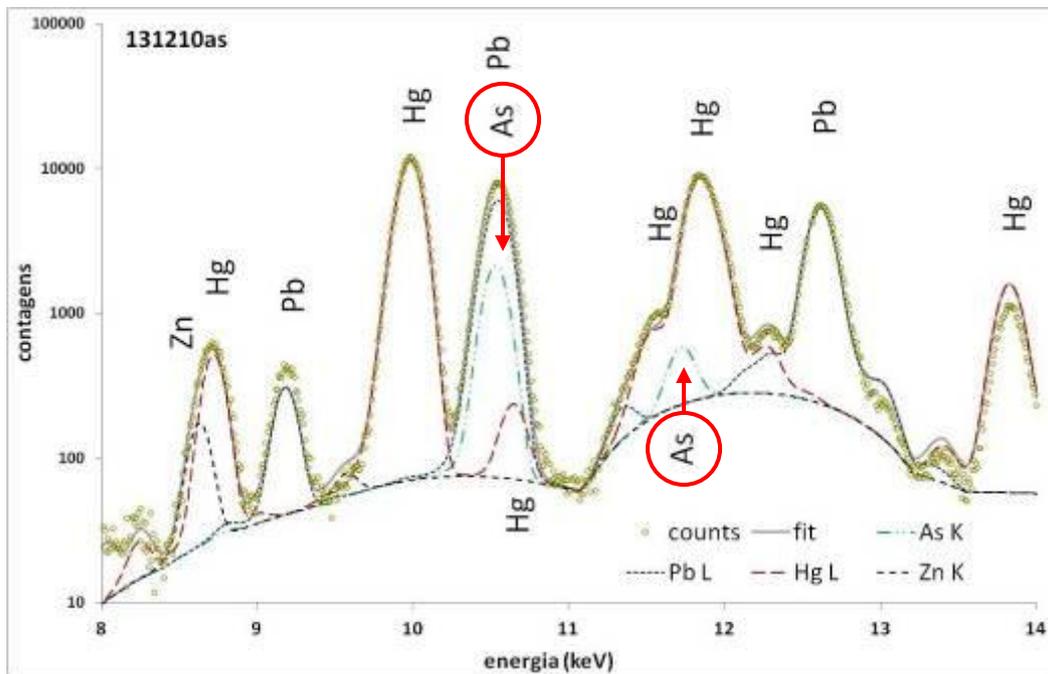


Figura C-1 – Detalhe de espectro (“counts”), de curvas de ajuste total (“fit”) e de curvas de ajuste de As-K, Zn-K, Hg-L e Pb-L. Espectro com alto arsênio.

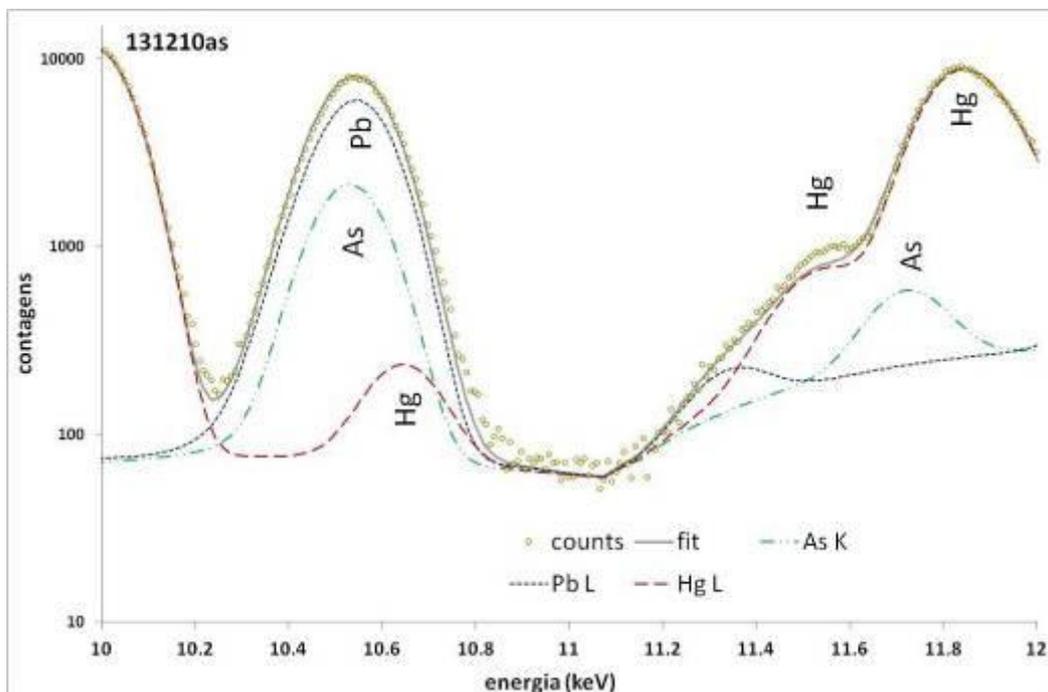


Figura C-2 – Detalhe mais estreito do espectro da Figura C-1. Espectro (“counts”), curvas de ajuste total (“fit”) e curvas de ajuste de As-K, Hg-L e Pb-L. Espectro com alto arsênio.

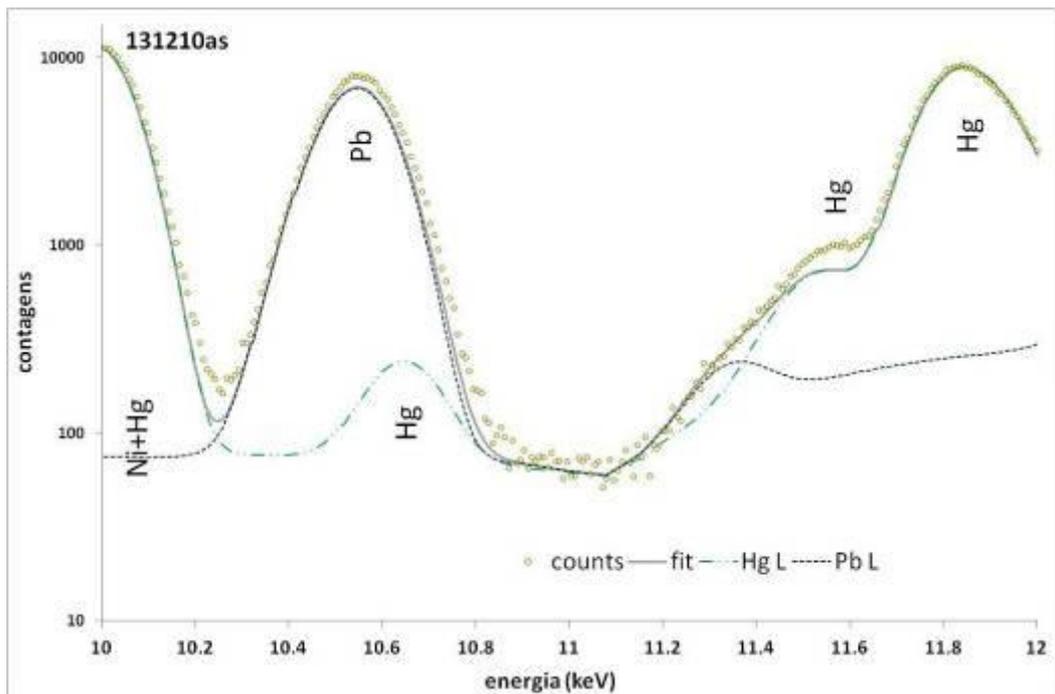


Figura C-3 – Detalhe do espectro da Figura 4.7, com ajuste sem incluir arsênio. Espectro (“counts”), curvas de ajuste total (“fit”) e curvas de ajuste de Hg-L e Pb-L.

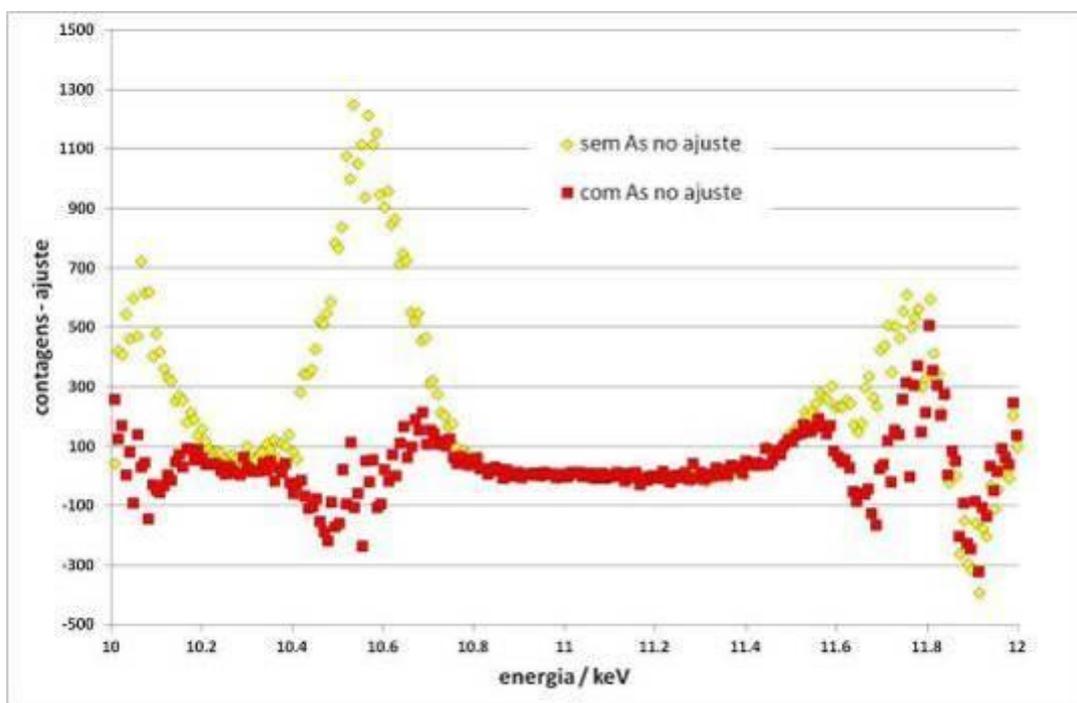


Figura C-4 – Valores das diferenças “contagens – ajustes” para os ajustes das Figuras C-2 e C-3.