



Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química

***Uso de Quimiometria aliada a Espectroscopia
de Raios-X para caracterização de Al em
aluminossilicatos e em sílicas modificadas
com Al_2O_3***

KAREN GORAIEB

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Co-orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins

Tese de Doutorado

Campinas/SP

05 de Março de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

G65u	<p>Goraieb, Karen. Uso de quimiometria aliada a espectroscopia de raios-X para caracterização de Al em aluminossilicatos e em sílicas modificadas com Al₂O₃ / Karen Goraieb. – Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p>Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno. Co-orientador: Kenneth Elmer Collins.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Espectrometria de raios-X. 2. Quimiometria. 3. Alumínio. 4. Aluminossilicatos. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Collins, Kenneth Elmer. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
------	---

Título em inglês: Chemometrics allied to X-ray spectrometry for characterization of Al on aluminum-silicates and on Al₂O₃ modified silica

Palavras-chaves em inglês: X-ray spectrometry, Chemometrics, Aluminum, Aluminum-silicates

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Maretti Silveira Bueno (presidente), Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Peter Bode (Radiation Radionuclides Reactors Department, Delft University of Technology), Dr. Fernando Schmidt (CEFETGO)

Data de defesa: 05/03/2009

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter estado comigo em tudo e ter sido o meu Amigo em todas as horas.

A prof^a Maria Izabel pela amizade e pela orientação.

Ao pessoal do laboratório pelas risadas: Alexandre, Bárbara, Fabíola, Gisele, Guto, Jú Terra, Lidiane, Márcia “Linha”, Miguel, Nicolas, Paula e Vinícius.

A Thais Levatti, minha melhor amiga e colega de laboratório, por todas as travessuras compartilhadas.

Ao prof Peter Bode pela orientação e também pela amizade durante o meu projeto-sanduíche na TU Delft.

Ao pessoal da TU Delft por pela amizade, carinho e pelos “cafés de todos os dias”:

Ana Sevcenco, Anneke, Astrid, Baukje, Bas, Bert, David, Délia, Diane, Dosti, Folkert, Gerard, Heleen, Mané, Olaf, Susana, Théa, Tona, Ulla, Yvon e Zonko.

Ao Tomar e Hao, pela amizade, conselhos e almoços compartilhados na minha estadia em Delft.

Aos meus pais Dilma e Ibrahim, à minha vó Laura e aos meus irmãos Habib e Elias pelo apoio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o meu Doutorado no Brasil e na Holanda.

Ao LNLS pelas análises de Absorção de Raios-X

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Karen Goraieb

Nascimento: 22/03/1979 – Campinas/SP – Brasil

Endereços eletrônicos: karen97br@yahoo.com.br / goraieb@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 08/2001 – 03/2004 Mestrado em Química
Universidade Estadual de Campinas – Campinas/SP – Brasil
- 08/2001 – 01/2004 Licenciatura em Química
Universidade Estadual de Campinas – Campinas/SP – Brasil
- 03/1997 – 08/2001 Bacharelado em Química
Universidade Estadual de Campinas – Campinas/SP – Brasil

HISTÓRICO PROFISSIONAL

- 11/2007 – 04/2008 Technology University of Delft (TU Delft) – Delft – Holanda
Participação do Programa de Doutorado-sanduíche no exterior pelo CNPq
Orientador: Prof. Dr. Peter Bode
Área de atuação: Química analítica e nuclear
- 03/2005 – 06/2006 FUNCAMP – Campinas/SP – Brasil
Participação no Programa de Estágio Docente (PED)
Disciplinas: QG 109, QA 216 e QA 111
- 03/2003 – 11/2003 EEPGS Barão Geraldo de Resende – Campinas/SP – Brasil
Ocupação: Professora estagiária para alunos de 2º ano do Ensino Médio (Disciplina: Química)
- 05/2001 – 11/2001 CPQBA – Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Química, Biológicas e Agrícolas – Paulínia/SP – Brasil
Ocupação: Estagiária
- 03/1999 – 06/2001 Participação em projetos de Iniciação Científica

Área de atuação: Química Orgânica

Orientadores: Prof. Dr. José Augusto R. Rodrigues e Prof.
Dr Paulo M. Imamura

PATENTES REGISTRADAS

- “Processo de Classificação e determinação do índice de doçura em açúcares ou sacarídeos”, Maria Izabel M. S. Bueno, Karen Goraieb e Thais L. Alexandre, depósito junto ao INPI, Julho/08 (nº PI0802508-8).
- “Quantificação de Alumínio em matrizes de sílica utilizando-se Espalhamento de Raios-X aliado a Quimiometria”, Karen Goraieb, Kenneth E. Collins e Maria Izabel M. S. Bueno, IQ/UNICAMP, depósito junto ao INPI, Agosto/05 (nº PI0502861-2).

ARTIGOS PUBLICADOS

- P. Bode, M.I.M.S. Bueno, M.J.J. Ammerlaan e **K. Goraieb**. “The Compton continuum: Nuisance or new information in NAA?” **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 278:727-732, 2008.
- **K. Goraieb**, K.E. Collins e M.I.M.S. Bueno. Chemometrics-based XAS characterization of titanium on titanium-oxide-modified chromatographic silica. **X-Ray Spectrometry**. 36: 230-240, 2007 .
- **K. Goraieb**, T.L. Alexandre e M.I.M.S. Bueno. “Sucrose inversion monitored by x-ray scattering and chemometrics”. **X-Ray Spectrometry**, 36: 241-246, 2007.
- **K. Goraieb**, T.L. Alexandre e M.I.M.S. Bueno. “X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light”. **Analytica Chimica Acta**, 595: 170-175, 2007.
- A.M. Xavier, A.G. Lima, C.M. Vigna, F.M. Verbi, G.G. Bortoletto, **K. Goraieb**, C.H. Collins e M.I.M.S. Bueno. “Marcos da história da radioatividade e tendências atuais”. **Química Nova**. 30: 83-91, 2007.
- **K. Goraieb**, A.S. Lopes, C.A. Sato, M.G. Segatelli, V.P. Silva, J.C. Verzoto e M.I.M.S. Bueno. “Characterization of Portland cements by X-ray spectrometry allied to chemometrics Journal of Chemometrics”, 20: 455-463, 2006.
- **K. Goraieb**, M.I.M.S. Bueno, C.H. Collins e K.E. Collins. “X-ray absorption and x-ray fluorescence for the characterization of titanium oxide-modified HPLC Sílicas”. **X-Ray Spectrometry**, 35(2006)101-105, 2006.

RESUMO

Título: “Uso de Quimiometria aliada a Espectroscopia de Raios-X para caracterização de Al em aluminossilicatos e em sílicas modificadas com Al_2O_3 ”

Autora: Karen Goraieb

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Izabel M. S. Bueno

Co-orientador: Prof Dr Kenneth E. Collins

Palavras-chave: Espectrometria de raios-X, Quimiometria, Alumínio, aluminossilicatos

Um método para a análise qualitativa e quantitativa de Al em matrizes com alto teor de Si (aluminossilicatos, por exemplo) utilizando-se a Espectrometria de raios-X aliada aos métodos quimiométricos PCA (análise de componentes principais), e PLS 1 (regressão por mínimos quadrados parciais para uma variável) foi desenvolvido. As amostras estudadas neste projeto foram: amostras-padrão (misturas de Al_2O_3 e SiO_2), fases estacionárias de SiO_2 com camada de Al_2O_3 para cromatografia, cimento Portland e Zeólitos. Primeiro foi feita a otimização do método acerca do tempo de irradiação das amostras e com relação ao pré-tratamento a ser aplicado aos espectros antes da análise quimiométrica. Depois, com o PCA, foi possível observar que há uma tendência em separar as amostras-padrão conforme o teor de Al em 3 subgrupos (alto, médio e baixo). Porém, para as amostras mais complexas, não se observou uma grande influência do Al nas separações dos subgrupos durante uma análise exploratória inicial, porém outras características importantes, tais como, grau de uso (para os zeólitos) e origem (para os cimentos) foram relevantes. Com o PLS 1 foi possível construir modelos de calibração e de validação cruzada para o Al nas amostras-padrão, nos cimentos e nos zeólitos com excelentes coeficientes de correlação de calibração e de validação cruzada ($\geq 0,97$), com baixos erros ($\leq 2,21\%$). Também foi possível construir modelos de calibração e de validação cruzada simultaneamente para outros elementos presentes nas amostras estudadas tais como Si (nas amostras-padrão) e Ca (cimento). Neste caso, tanto as análises empregando PCA como PLS 1 utilizou-se de todo o espectro, incluindo a região de espalhamento da fonte de raios-X.

ABSTRACT

Title: "Chemometrics allied to X-ray Spectrometry for characterization of Al in aluminum-silicates and on Al₂O₃-modified silica"

Author: Karen Goraieb

Supervisor: Prof Dr Maria Izabel M. S. Bueno

Co-supervisor: Prof Dr Kenneth E. Collins

Key words: X-ray Spectrometry, Chemometrics, Aluminum, aluminum-silicates

A qualitative and quantitative method for Al analysis with high content of Si, (e.g. aluminum-silicates) using X-ray spectrometry allied to the chemometric tools PCA and PLS 1 was developed. The studied samples in this project were: standard samples (a mixture of Al and Si oxides), stationary phases made by SiO₂ with a layer of Al₂O₃ for chromatographic purposes, Portland cement and zeolites. First, the method optimization related to the "irradiation time" and "pre treatment to be employed to the spectra prior to chemometric analysis" was done. Then, using PCA, it is observed that there is a tendency to separate the standard samples according to their Al content in three subgroups (high, medium and low). However, for more complex samples, a high influence of Al in the observed separations was not observed during the initial exploratory analysis but other important information, such as, degree of use (for zeolites) and origin (for cements), was seen. With PLS 1, it was possible to construct the multivariate calibration and cross-validation models for Al in the standard samples, cement and zeolites with excellent calibration and cross-validation correlation coefficient (≥ 0.97) and with low errors (≤ 2.21). Also, the construction of multivariate calibration and cross-validation models for other elements present in the studied samples, like Si (for standard samples) and Ca (for cement) were possible. As for PCA analysis and for PLS 1, the whole spectral range, including the scattering portion from the X-ray source, was employed.

SUMÁRIO GERAL

LISTA DE TABELAS	xviii
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS	xxvii

Capítulo I – raios X 1

I - 1) Introdução aos raios-X	1
I - 1.1) Fluorescência de raios-X	1
I - 1.2) Espectrometria de espalhamento de raios-X	3
I - 1.2.1) Considerações teóricas	6
I - 2) A luz síncrotron e a absorção de raios-X	11
I - 2.1) Luz síncrotron	11
I - 2.2) Absorção de raios-X	13
I - 2.2.1) XANES	15
I - 2.2.2) EXAFS	15

Capítulo II – Quimiometria 17

II - 1) Quimiometria, métodos multivariados e calibração multivariada	17
II - 2) Métodos multivariados utilizados	18
II - 2.1) PCA	18
II - 2.2) PLS	20
II - 2.3) SIMCA	21
II - 3) Validação cruzada	22

Capítulo III – Características das amostras em estudo 23

III - 1) Amostras padrão (misturas dos óxidos de Al e Si)	23
III - 2) Sílica modificada com camada de óxidos metálicos para fins cromatográficos	23
III - 2.1) A Sílica e reações de metalizações	23
III - 3) Zeólitos e cimentos	25

III - 3.1) Introdução aos silicatos e aluminossilicatos	25
III - 3.2) Zeólitos	26
III - 3.3) Cimento	27
Capítulo IV – Descrição do problema e objetivos	29
Capítulo V – Parte Experimental	33
V - 1) Reagentes e equipamentos utilizados	33
V - 1.1) Reagentes	33
V - 1.2) Equipamentos e materiais de consumo	34
V - 2) Preparação e Análise dos padrões de alumínio em sílica	34
V - 2.1) Preparação dos padrões de alumínio em sílica	34
V - 2.2) Análise dos padrões de alumínio em sílica	36
V - 2.2.1) Obtenção dos espectros	36
V - 2.2.2) Estudos preliminares com as amostras-padrão	36
V - 2.2.2.1) Análise por espectroscopia de raios-X a vácuo	36
V - 2.2.2.2) Análise por espectroscopia de raios-X sem vácuo	37
V - 2.2.2.2.1) Calibração univariada	37
V - 2.2.2.2.2) Calibração multivariada	38
V - 2.3) Classificação multivariada	38
V - 3) Otimização das condições de análises para XRF aliado a	
Quimiometria	39
V - 3.1) Otimização da classificação multivariada	39
V - 3.1.1) Otimização do tempo	39
V - 3.1.2) Estudo do uso pré-tratamento dos espectros	39
V - 3.2) Otimização da calibração multivariada – Construção dos modelos	
de calibração e validação multivariada via PLS 1 para Al, Si e O	40
V - 3.3) Testes de previsão para Al, Si e O pelo método otimizado	40
V - 3.4) Testes de classificação para Al via SIMCA	41
V - 3.5) Testes de previsão para amostras para fins cromatográficos de	
SiO ₂ modificada com Al ₂ O ₃	42

V - 3.5.1) Preparação de fases estacionárias com SiO ₂ Kromasil e SiO ₂ Polygosil	42
V - 3.5.2) Preparação de outras fases estacionárias de SiO ₂ com camada de Al ₂ O ₃	43
V - 3.5.3) Testes de Previsão aliando-se XRF com Quimiometria	44
V - 4) Análises de XAS para amostras de Sílica modificadas com camada de Al ₂ O ₃ e TiO ₂	44
V - 4.1) Sílica com camada de TiO ₂	45
V - 4.1.1) Determinação do número de coordenação do Ti e comprimento da ligação Ti-O da camada de TiO ₂ sobre a superfície da sílica	47
V - 4.1.2) Tratamento multivariado	48
V - 4.2) Sílica com camada de Al ₂ O ₃	49
V - 4.2.1) Tratamento Multivariado	50
V - 5) Amostras mais complexas – aluminossilicatos	50
V - 5.1) Cimentos	51
V - 5.2) Zeólitos	52
V - 6) Análises com espectroscopia de raios-X com fonte de radioisótopo (realizado na TU Delft)	55
V - 7) Análises com espectroscopia de raios gama (realizado na TU Delft) ...	56

Capítulo VI – Resultados e Discussão 57

VI - 1) Análises com XRF	57
VI - 1.1) Estudos preliminares	57
VI - 1.1.1) Análises por espectroscopia de raios-X a vácuo	57
VI - 1.1.2) Análises por espectroscopia de raios-X sem vácuo	59
VI - 1.1.2.1) Calibração univariada	59
VI - 1.1.2.2) Calibração multivariada	60
VI - 1.1.2.3) Classificação multivariada	61
VI - 1.2) Otimização das condições de análises para XRF aliado a Quimiometria	63
VI - 1.2.1) Classificação multivariada	63

VI - 1.2.1.1) Otimização do tempo de irradiação em espectros sem pré-tratamento	63
VI - 1.2.1.2) Estudo do uso pré-tratamento dos espectros	64
VI - 1.2.1.2.1) Espectros pré-tratados com alisamento por média móvel	64
VI - 1.2.2) Construção dos modelos de calibração e validação para análise das concentrações de Al, Si e O	66
VI - 1.2.2.1) Análise de outros tempos de irradiação em espectros alisados	66
VI - 1.3) Testes de previsão	73
VI - 1.3.1) Análise das amostras padrão	73
VI - 1.3.2) Análise de amostras reais de sílica aluminizada	75
VI - 1.4) Testes de classificação das amostras-padrão	77
VI - 2) Análises com XAS	78
VI - 2.1) Sílica modificada com camada de TiO_2	78
VI - 2.1.1) Análises com XAS sem o uso de ferramentas quimiométricas ..	78
VI - 2.1.2) Análises com PCA	80
VI - 2.1.2.1) Utilizando-se todo o espectro	80
VI - 2.1.2.2) Utilizando-se a região XANES e o pico de absorção do Ti ..	81
VI - 2.1.2.3) Utilizando-se somente a região XANES	83
VI - 2.1.2.4) Utilizando-se somente o pico de absorção do Ti	84
VI - 2.1.3) Análises com PLS 1	85
VI - 2.1.3.1) Determinação do comprimento de ligação	85
VI - 2.1.3.2) Determinação do NC	87
VI - 2.2) Sílica modificada com camada de Al_2O_3	89
VI - 3) Amostras mais complexas	92
VI - 3.1) Amostras de cimento	92
VI - 3.1.1) Resultados obtidos com PCA	93
VI - 3.1.2) Resultados obtidos com PLS 1	97
VI - 3.2) Amostras de zeólitos	102
VI - 3.2.1) Resultados obtidos com PCA	102
VI - 3.2.2) Resultados obtidos com PLS 1	103

VI - 4) Fluorescência de raios-X com fonte radioisotópica	107
VI - 4.1) 1ª análise: Amostras na forma de pó solto	107
VI - 4.1.1) 75 s de irradiação	107
VI - 4.1.2) 225 s de irradiação	111
VI - 4.2) 2ª Análise: Amostras pastilhadas	113
VI - 4.3) Testes de previsão para as amostras-padrão com XRF com fonte de raios-X radioisotópica (^{241}Am)	115
VI - 5) Análise de ativação com Nêutrons	116
VI - 5.1) Amostras de fases estacionárias usadas em cromatografia líquida de alta eficiência	116
VI - 5.2) Amostras de zeólitos	118
Capítulo VII – Conclusão	121
Capítulo VIII – Bibliografia	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as vantagens e as desvantagens gerais das técnicas de FAAS, ETAAS, ICP-OES, PIXE, NAA e XRF	31
Tabela 2: Conjunto 2 de amostras-padrão com suas respectivas porcentagens de Al, Si e O	35
Tabela 3: Constituição dos grupos estudados para os testes de previsão (a %Al, %Si e %O estão listados na Tabela 2)	41
Tabela 4: Amostras reais analisadas utilizando o método otimizado	44
Tabela 5: Conjunto de amostras com camada de TiO_2 submetidas à análise por XAS	46
Tabela 6: Amostras submetidas à radiação síncrotron na linha SXS e analisadas por PCA e suas variáveis	50
Tabela 7: Composição dos padrões de cimento	51
Tabela 8: Condições específicas de análise em cada uma das atmosferas estudadas	51
Tabela 9: Zeólitos estudados utilizando-se XRF aliada a Quimiometria	53
Tabela 10: Valores dos aspectos físicos: índice de acessibilidade (AAI), Área total (AE), Cristalinidade (DRX), Fator de gás (FG), volume de microporos (MiPV) e área de mesoporos (MSA)	54
Tabela 11: Amostras de fase estacionária com camada de Al_2O_3 submetidas à análise por NAA	56
Tabela 12: Parâmetros quimiométricos obtidos para a calibração de Al, usando-se toda a região espectral e 150 s de irradiação	61
Tabela 13: Valor da variância explicada para as PC 1 e PC 3 de acordo com o tamanho do segmento alisado	65
Tabela 14: Parâmetros para os modelos de calibração, obtidos por PLS 1, para os diferentes tempos de radiação estudados, usando-se toda a região espectral na calibração do Al, Si e O	71
Tabela 15: Resultados obtidos para a validação cruzada de cada elemento estudado para o seu tempo de irradiação ideal	73

Tabela 16: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 1 ...	73
Tabela 17: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 2 ...	74
Tabela 18: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 3 ...	74
Tabela 19: Testes de previsão de Al de amostras reais de SiO ₂ aluminizadas para fins cromatográficos	76
Tabela 20: Resultados de classificação para as amostras-padrão via SIMCA ...	77
Tabela 21: % Ti, números de coordenação (NC) e comprimento da ligação Ti-O em sílicas modificadas	78
Tabela 22: Parâmetros obtidos a partir do PLS 1 para as análises de comprimento de ligação e NC do Ti	89
Tabela 23: Parâmetros obtidos a partir do PLS 1 para as curvas de calibração e validação cruzada do Al para as amostras de cimento	97
Tabela 24: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada dos elementos majoritários presentes nas amostras de cimento usando-se todo o espectro	100
Tabela 25: Parâmetros obtidos via PLS 1 para o S usando-se o seu pico K α em ambos os canais de irradiação para os novos modelos de calibração e de validação cruzada	101
Tabela 26: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al nas amostras de zeólitos	104
Tabela 27: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada para C, Na, P ₂ O ₅ , V, Fe, Ni, Cu, Sb e Re ₂ O ₃ para os zeólitos estudados	104
Tabela 28: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada para AAI, AE, DRX, FG, MiPV e MSA para os zeólitos estudados	107
Tabela 29: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al nas amostras-padrão irradiadas com fonte de raios-X de ²⁴¹ Am por 75 s	111
Tabela 30: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al nas amostras-padrão irradiadas com fonte de raios-X de	

²⁴¹ Am por 225 s	112
Tabela 31: Análise de previsão multivariada para as amostras-padrão	115
Tabela 32: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al para as amostras de zeólito analisadas com NAA	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das possíveis interações da radiação primária de raios-X com o átomo (neste caso, o de sódio)	3
Figura 2: Representação do esquema utilizado por Suzuki mostrando a variação de ângulo entre o detector e a amostra na obtenção do deslocamento Raman (Raman Shift)	8
Figura 3: Deslocamento do pico Compton para o Be para θ igual a (a) 30°, (b) 60°, (c) 80° e (d) 120°	9
Figura 4: Espectros sobrepostos para Li, Be, B e C para θ fixado a 80°. Os valores dos picos são normalizados ao mesmo nível	10
Figura 5: Esquema das transições eletrônicas pela absorção de um fóton de raios-X em um elemento de transição d^5	14
Figura 6: Exemplo de um espectro típico de XAS mostrando as regiões de XANES e EXAFS	14
Figura 7: Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um	19
Figura 8: Representação do pré-processamento de 10 variáveis fictícias (retângulos). Em (a) temos as variáveis originais, em (b) as mesmas variáveis centradas na média (média igual a zero) e em (c) temos as variáveis auto-escaladas (média igual a zero e desvio padrão igual a 1)	20
Figura 9: Representação do ânion ortossilicato, quando tem uma carga -4	25
Figura 10: (a) Componentes da célula de XRF usada para a montagem da curva analítica de sílica com alumínio, (b) a célula pronta para ser irradiada e (c) o equipamento para as análises de XRF, tipo ED, modelo EDX 700, marca Shimadzu	36
Figura 11: (a) Sistema reacional utilizado para a aluminização e (b) Funil de Schlenk	43
Figura 12: Exemplos de nomenclatura onde em (a) mostra nome de lote onde se variou o tempo de reação (neste caso foram 10 min) a temperatura fixa de 80 °C e em (b) onde se variou a temperatura do banho termostático (neste caso de 0°C)	

com tempo de reação fixado em 8 h	44
Figura 13: Espectrômetro de absorção de raios-X duros	46
Figura 14: Preparação das amostras de sílica titanizada para análise por XAS..	47
Figura 15: (a) Espectrômetro de absorção de raios-X moles e (b) câmara em que se colocam as amostras no equipamento de SXS do LNLS	49
Figura 16: Curva analítica para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão $K\alpha$ para as amostras-padrão do 1º conjunto, irradiadas a vácuo para o canal Na-Sc, onde em (a) tem se a curva com todas as amostras e em (b), sem a amostra 19% Al m/m	58
Figura 17: Curva analítica univariada para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão $K\alpha$ para as amostras-padrão irradiadas a vácuo e no canal Ti-U para o (a) 1º e o (b) 2º conjuntos	58
Figura 18: Curva analítica univariada para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão $K\alpha$ para as amostras-padrão irradiadas em atmosfera de ar do (a) 1º e (b) 2º conjuntos	60
Figura 19: Curva analítica obtida usando-se o espectro todo (adicionando-se dados de espalhamento) de raios-X, aliado ao método quimiométrico PLS 1	60
Figura 20: Gráfico de (a) escores e (b) loadings para a PC4 obtidos via PCA pela média dos espectros das 37 amostras-padrão de Al_2O_3 misturado a SiO_2 irradiadas em ar	61
Figura 21: Gráfico de loadings obtidos para a PC1 para o canal Ti-U	62
Figura 22: Gráfico de resíduos obtido através da análise por PCA para as amostras-padrão	63
Figura 23: Gráfico de escores do PCA mostrando os 3 subgrupos de amostras-padrão, para (a) 75 s e (b) 225 s de irradiação	64
Figura 24: Gráfico de escores do PCA obtido para a análise dos 3 subgrupos de amostras para os espectros alisados por média móvel com segmentos de (a) 9, (b) 19, (c) 29 e (d) 39 pontos	65
Figura 25: Modelos de calibração construídos para o Al via PLS 1 para (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação	68
Figura 26: Modelos de calibração construídos para o Si via PLS 1 para (a) 75 s,	

(b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação	69
Figura 27: Modelos de calibração construídos para o oxigênio via PLS 1 para (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação	70
Figura 28: (a) Modelo de validação cruzada para o Al com amostras irradiadas durante 225 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes	71
Figura 29: (a) Modelo de validação cruzada para o Si com amostras irradiadas durante 225 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes	72
Figura 30: (a) Modelo de validação cruzada para o oxigênio com amostras irradiadas durante 175 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes.	72
Figura 31: Espectros de XAS para todas as amostras analisadas	79
Figura 32: (a) Gráfico de escores do PCA para as amostras de sílica modificada e amostras de óxido metálico e (b) gráfico de resíduos proveniente da análise via PCA, considerando o espectro todo	81
Figura 33: (a) Gráfico de escores do PCA para as amostras sem os “outliers” e (b) gráfico de “loadings” para o conjunto de amostras, considerando o espectro todo	81
Figura 34: (a) Gráfico de escores do PCA (PC1 VS PC2) para as amostras de sílicas modificadas e para as misturas mecânicas e (b) gráfico de resíduos obtidos via PCA para as energias entre 4900 eV e 5100 eV	82
Figura 35: (a) Gráfico de escores do PCA (PC1 vs PC3) para as amostras de sílicas modificadas e para as misturas mecânicas e (b) gráfico de loadings da PC 3 para as energias entre 4900 eV e 5100 eV	82
Figura 36: Gráfico de escores da PC1 vs PC2 obtido para a região XANES	83
Figura 37: Gráfico de escores da PC3 vs PC4 obtido para a região XANES	84
Figura 38: Gráfico de escores do PCA (PC1 vs PC2) utilizando-se o pico de absorção do Ti	84
Figura 39: Gráficos de variáveis latentes para a determinação de comprimentos da ligação Ti–O usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti	85

Figura 40: Gráficos de PLS 1 y-previstos vs y-medidos para a determinação do comprimento de ligação Ti-O usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti	86
Figura 41: Gráficos de variáveis latentes para a determinação de NC do Ti usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti	87
Figura 42: Gráficos de PLS 1 y-previstos vs y-medidos para a determinação de NC do Ti usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti	88
Figura 43: Espectros de XAS para as amostras de SiO ₂ aluminizadas	90
Figura 44: Resultados obtidos via PCA, onde em (a) se observa o gráfico de escores e em (b) o de loadings para a análise via PCA para os espectros de XAS das amostras aluminizadas	90
Figura 45: Gráfico de resíduos para o modelo fornecido pelo PCA	91
Figura 46: Novo PCA das amostras sem outliers, onde é possível verificar a classificação das amostras por (a) tempo e (b) temperatura de reação	92
Figura 47: Espectros obtidos nas condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc	93
Figura 48: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 para as análises em ar sob condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc	94
Figura 49: Gráficos de escores da PC1 vs PC3 para as análises em ar sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc	95
Figura 50: Gráfico de “loadings” da PC3 para as análises em ar sob a condição Ti-U	95
Figura 51: Picos K α e K β do Sr para as amostras de cimento Itambé e Votoran.	96
Figura 52: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 para as análises a vácuo sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc	96
Figura 53: Gráficos de escores da PC1 vs PC3 para as análises a vácuo sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc	97
Figura 54: Modelos de calibração e de validação cruzada para o Al obtido via PLS 1 para os canais de irradiação (a) Ti-U e (b) Na-Sc	97

Figura 55: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados obtidos por PLS 1 para os elementos (a) Ca, (b) Fe, (c) K, (d) Mg, (e) S e (f) Si para a condição Ti-U	98
Figura 56: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados obtidos por PLS 1 para os elementos (a) Ca, (b) Fe, (c) K, (d) Mg, (e) S e (f) Si para a condição Na-Sc	99
Figura 57: Regressão por PLS 1 para o pico K α do S para os canais de irradiação (a) Ti-U e (b) Na-Sc	101
Figura 58: Espectros obtidos para as amostras de zeólito	102
Figura 59: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 com (a) todas as amostras e (b) sem a replicatas problemáticas	102
Figura 60: Gráfico de “loadings” da PC2 para as análises de zeólitos	103
Figura 61: (a) Modelos de calibração e de validação cruzada para o Al e (b) gráfico de variáveis latentes obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados	103
Figura 62: Modelos de calibração e de validação cruzada para (a) C, (b) Na, (c) P ₂ O ₅ , (d) V, (e) Fe, (f) Ni, (g) Cu, (h) Sb e (i) Re ₂ O ₃ obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados	105
Figura 63: Modelos de calibração e de validação cruzada para (a) AAI, (b) AE, (c) DRX, (d) FG, (e) MiPV e (f) MSA obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados	106
Figura 64: Espectros de raios-X com fonte radioisotópica de ²⁴¹ Am mostrando (a) todo o intervalo espectral e (b) o intervalo de 30 a 70 keV para todas as amostras analisadas	108
Figura 65: Gráficos (a) de escores do PCA e (b) de resíduos	108
Figura 66: Gráficos (a) de escores do PCA, (b) de loadings para PC 1 (c) de loadings para PC 2 e (d) resíduos de variância explicada para as amostras 1 a 11 e 15 a 37, usando-se todo o espectro de XRF	109
Figura 67: Gráficos de escores do PCA para a região de 30 a 70 keV	110
Figura 68: (a) Modelos de calibração e validação multivariadas para o Al e (b) gráfico de variáveis latentes obtidos via PLS 1 usando o intervalo de 30 a 70 keV	110

Figura 69: Espectros das amostras 1-11 e 15-37 englobando (a) a região de todo o espectro e (b) a região entre 30 e 70 keV	111
Figura 70: Gráficos de (a) escores do PCA, (b) das curvas de calibração e validação multivariadas para a %Al e (c) de variáveis latentes obtidos via PLS 1 usando-se o intervalo de energia de 30 a 70 keV	112
Figura 71: Espectros de raios-X com fonte radioisotópica mostrando (a) todo o intervalo espectral e (b) o intervalo de 40 a 60 keV para todas as amostras-padrão pastilhadas	113
Figura 72: Gráfico de escores do PCA para as amostras padrão pastilhadas, usando-se todo o espectro com fonte de raios-X de ^{241}Am	114
Figura 73: Gráfico de escores do PCA para as amostras-padrão pastilhadas, usando-se somente a região do espalhamento para a fonte de ^{241}Am	114
Figura 74: Espectros de NAA para todas as fases estacionárias estudadas	116
Figura 75: Gráfico de escores do PCA para os espectros de NAA obtidos para todas as fases estacionárias cromatográficas	116
Figura 76: Gráfico de resíduos para o PCA obtido para os espectros de NAA para as amostras de fases estacionárias	117
Figura 77: Gráfico de escores para o PCA a fim de verificar se há uma tendência em classificar as amostras conforme o teor de Al presente nas amostras	117
Figura 78: Espectros de NAA para todos os zeólitos estudados.....	118
Figura 79: Gráfico de escores para o PCA para o parâmetro “tipo de zeólito” obtido usando-se todo o espectro de NAA.....	118
Figura 80: Gráfico de escores para o PCA para o parâmetro “teor de Al” obtido usando-se todo o espectro de NAA	119
Figura 81: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados para o Al obtidos via PLS 1	119
Figura 82: Decréscimo na intensidade de absorção do pico $K\alpha$ do silício (1,74 keV), provocado pela auto-absorção da linha $K\alpha$ do Al (1,48 keV)	122

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição em português	Descrição em Inglês
AAI	Índice de acessibilidade	Accessibility index
AAS	Espectroscopia de absorção atômica	Atomic absorption spectroscopy
AE	Área total	Total area
Al	Alumínio	Aluminum
Al₂O₃	Óxido de alumínio	Aluminum oxide
CC	Coeficiente de correlação	Correlation coefficient
A_{sup}	Área superficial da SiO ₂	Surface area of SiO ₂
CCC	Coeficiente de correlação para a calibração	Correlation coefficient for the calibration model
CCV	Coeficiente de Correlação para o modelo de validação cruzada	Correlation coefficient for the cross-validation model
CI	Coeficiente de influência	Influence coefficient
CV	Validação cruzada	Cross-validation
DRX *	Cristalinidade	Crystallinity
d_p	Diâmetro de partícula	Particle diameter
ETAAS	Espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica	Electrothermal atomic absorption spectrometry
eV	Elétron volt	Electron volt
EXAFS	Espectroscopia da estrutura fina de absorção	extended X-ray absorption fine structure
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama	Flame atomic absorption spectrometry
FG	Fator de gás	Gas factor
ICP-OES	Espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado	Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy
Si	Silício	Silicon
SiO₂	Sílica	Silicon oxide
LNLS	Laboratório nacional de luz síncrotron	Brazilian synchrotron light laboratory
LV	Variável latente	Latent variable
MiPV	Volume de microporos	Micropore volume
MSA	Área de mesoporos	Mesopore surface area
NAA	Análise por ativação com nêutrons	Neutron Activation Analysis
PC	Componente principal	Principal component
PCA	Análise de componentes principais	Principal component analysis
PIXE **	Emissão de raios-X induzida por partículas	Particle-induced X-ray emission
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais	Partial least square regression

* Esta abreviatura não se refere a técnica de difração de raios-X / ** ou Emissão de raios-X induzida por prótons (em inglês: Proton induced X-ray emission)

RMSE	Raiz quadrada do erro	Root mean square error
RMSEC	Raiz quadrada do erro para a calibração	Root mean square error of calibration
RMSECV	Raiz quadrada do erro para a validação cruzada	Root mean square error of cross-validation
SIMCA	-	Soft independent modeling of class analogy
XANES	Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção	X-ray absorption near edge structure
XAS	Espectrometria de absorção de raios-X	X-ray absorption spectrometry
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X	X-ray fluorescence spectrometry

Capítulo I – Raios-X

I - 1) Introdução aos raios-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda (λ) entre 0,1 a 100 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$), produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos.

Apresentam as seguintes propriedades ^[1,2]:

- a) Propagam-se com a velocidade da luz, sem transferência de massa e em linha reta.
- b) Não são afetados por campos elétricos ou magnéticos.
- c) Podem causar mudanças genéticas, matar e/ou danificar tecidos biológicos, dependendo da dose de radiação.
- d) Têm propriedades tanto de onda (reflexão, refração, difração, polarização, espalhamento coerente etc) quanto de partícula (espalhamento, absorção fotoelétrica, Raman eletrônico, ionização de gás etc).
- e) Sofrem absorção diferencial pela matéria.
- f) Produzem espectros com linhas características de raios-X quando interagem com a matéria.

A intensidade de um feixe de raios-X é definida fisicamente em termos de energia por unidade de tempo ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), sendo $1\text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19}\text{ J}$ ^[2].

I - 1.1) Fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF de X-ray fluorescence) é um método analítico qualitativo e quantitativo de emissão, nos quais átomos são excitados pela interação com ^[3]:

- a) Elétrons na faixa de 5-100 keV;

- b) Fótons de raios-X numa faixa de energia similar, ou
- c) Partículas carregadas (prótons ou partículas alfa) na faixa de 2-8 MeV.

A produção de fótons de raios-X (com energia definida) é o resultado final da ejeção de um elétron de um orbital das camadas mais internas (por exemplo: camadas K e L) de um átomo em contato com o feixe, efeito denominado de fotoelétrico, com uma subsequente transição de elétrons entre orbitais atômicos de estados de maior energia para baixa energia, liberando raios-X. Estas emissões, denominadas de linhas $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ etc, são características para cada elemento da Tabela Periódica, ocorrendo em energias definidas. Quando um feixe de fótons de raios-X atinge uma amostra, podem ocorrer três fenômenos básicos simultaneamente: espalhamento, absorção e fluorescência ^[1].

As espécies excitadas pelo efeito fotoelétrico relaxam ao estado fundamental, emitindo seu excesso de energia na forma de fóton, com energia característica do(s) elemento(s) presente(s) na amostra ^[3]. A intensidade de radiação (número de fótons contados para um elemento específico ou o número total de fótons de todas as energias que são processados pelo detector) pode ser expressa como contagens por unidade de tempo, normalizada ou não pela corrente do feixe (exemplo: contagens por segundo, por nanoampere). Também pode ser expressa como o número total de contagens durante a análise.^[2]

A XRF é destinada à análise da composição química multielementar (geralmente $Z > 11$), em materiais provenientes das áreas ambientais, ciência dos materiais, geológicas etc. A detectabilidade da técnica é maior para elementos de número atômico médio ou alto. Quando o número atômico é baixo, pode-se ter dificuldades, já que tanto o coeficiente de absorção de raios-X como o rendimento de fluorescência são baixos. Além disso, dependendo da resolução espectral oferecida pelo detector usado, podem ocorrer sobreposições espectrais, como é o caso do alumínio ($Z = 13$), na presença de silício ($Z = 14$), difícil de resolver (principalmente se a concentração de alumínio for muito menor que a de silício, como é o caso deste trabalho). A técnica oferece aplicações em análises químicas elementares em várias áreas, como também mede o perfil de profundidade de

filmes finos e é capaz de realizar mapeamento químico com resolução espacial moderada. [2,3]

I - 1.2) Espectrometria de espalhamento de raios-X

Dependendo da amostra, a radiação incidente nem sempre é utilizada para fotoejetar elétrons, podendo ser espalhada pelos átomos da amostra. As possíveis interações que os raios-X podem ter com um dado átomo são mostradas na Figura 1.

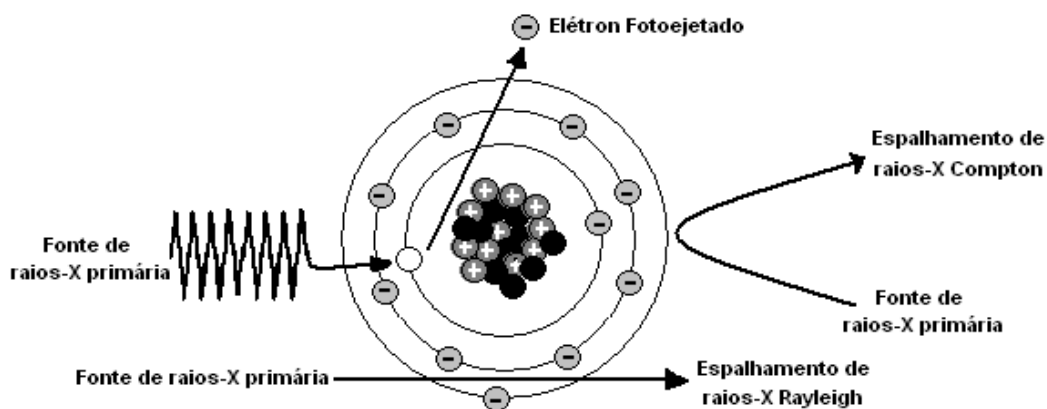


Figura 1: Esquema das possíveis interações da radiação primária de raios-X com o átomo (neste caso, o de sódio).

O processo de espalhamento ocorre quando um fóton de raios-X interage com os elétrons do elemento “alvo”. Quando esta interação é elástica, isto é, quando não há perdas de energia durante o processo de colisão, o espalhamento é chamado de **espalhamento coerente** ou **Rayleigh**. A origem do espalhamento coerente é melhor descrita quando o fóton primário é considerado como onda, a qual interage com um elétron, e este é oscilado pelo campo elétrico da onda que, por sua vez, irradia comprimentos de onda da mesma frequência da radiação incidente. Todos os átomos espalham fótons de raios-X a uma maior ou menor extensão, na qual a intensidade de espalhamento depende do número atômico. Os fótons espalhados podem dispensar uma pequena parte de sua energia durante a colisão, especialmente quando o elétron que colide com o fóton está

ligado fracamente ao átomo. Neste caso, o espalhamento é chamado de **espalhamento incoerente** ou **Compton**, sendo melhor representado em termos da natureza corpuscular do fóton de raios-X. Neste caso, um fóton de raios-X colide com um elétron fracamente ligado ao átomo. O elétron retrocede sob o impacto, havendo transferência de *momentum* e removendo uma pequena porção da energia primária do fóton, que é então desviado, com a correspondente perda de energia ou aumento no comprimento de onda ^[1].

Dependendo da composição química elementar da amostra, há uma maior probabilidade ou não da amostra sofrer o efeito fotoelétrico ou de espalhar a radiação proveniente da fonte de raios-X. Quanto maior for o número atômico Z, maior é o coeficiente de absorção de raios-X, mais pronunciado é o efeito fotoelétrico e menor é a probabilidade da radiação incidente ser espalhada. Por exemplo, no caso de amostras com alta porcentagem de elementos metálicos ou de alto Z, o efeito fotoelétrico é predominante e há pouca radiação espalhada pela amostra. Já no caso de amostras com matrizes leves, por exemplo, amostras orgânicas, que são principalmente constituídas por C, H, N e O, há uma interação diferenciada do meio com os raios-X incidentes, aumentando a intensidade da radiação espalhada da fonte primária de raios-X. A região onde se observam os picos da radiação espalhada (Compton e Rayleigh) tem sido por muitos anos considerada indesejável pelos analistas de espectroscopia de raios-X convencional, já que muitos métodos de correção de matriz têm que ser utilizados para a detecção confiável dos elementos inorgânicos, e, em muitas das vezes, de forma não adequada, pois ligeiras alterações na matriz induzem variações consideráveis nas emissões características dos elementos. Assim a espectroscopia de raios-X sempre foi considerada imprópria para análise de amostras orgânicas e/ou com grande quantidade de átomos de baixo Z.

Existe um terceiro tipo de espalhamento da radiação incidente: O Espalhamento Raman. Este foi observado primeiramente na região visível do espectro pelo pesquisador indiano C.V. Raman, o que o levou a ganhar o Prêmio Nobel de Física em 1930. Alguns anos depois, pesquisadores japoneses descobriram um efeito similar para a radiação de raios-X. Entre 1967 e 1975,

foram publicados trabalhos ^[4,5,6,7] que provavam a existência das pequenas variações (espalhamento Raman) que ocorrem muito próximas às bandas de espalhamento Compton e Rayleigh em espectros de raios-X de amostras com elementos de baixo Z. Mizuno e Ohmura ^[5] publicaram as considerações teóricas do espalhamento Raman de raios-X, enquanto que Suzuki ^[4] provou experimentalmente a existência deste espalhamento, usando radiação monocromática $K\alpha$ do Cu, para amostras de lítio, berílio, boro e carbono puros, validando assim as considerações teóricas de Mizuno e Ohmura.

Porém, o espalhamento Raman de raios-X só voltou a ser estudado no final da década de 1980, quando, com o uso da radiação síncrotron, Kazuyuki e Udagawa ^[8] mostraram a possibilidade de obterem parâmetros estruturais através das oscilações deste espalhamento dentro dos espectros.

Em 2005, Bueno e colaboradores ^[9] observaram que o espalhamento Raman de raios-X também pode ser estudado com um equipamento de bancada ao se empregar a quimiometria como ferramenta para visualizar as pequenas variações entre as bandas deste espalhamento. Foram obtidas informações importantes sobre amostras de pêlo de cães, ou seja, amostras orgânicas, as quais foram classificadas conforme a sua cor e sexo de cada animal. Assim surgiu a técnica de espectrometria de espalhamento de raios-X, XRSS (*X-ray scattering spectrometry*). A XRSS mostrou aplicação também para outros tipos de amostras orgânicas, tais como, classificação de óleos vegetais ^[10], vernizes ^[11] e açúcar ^[12,13].

Os excelentes resultados obtidos mostraram que há possibilidade de se extrair informações preciosas da região de espalhamento de raios-X que, até então, eram descartadas ou eram simplesmente usadas para correções das linhas de emissão características.

De acordo com os trabalhos de Suzuki e colaboradores ^[4,6,7], os picos de espalhamento Compton e Raman, em geral, estão sobrepostos um ao outro, embora o primeiro seja muito mais intenso que o segundo. Mas, ao irradiar amostras puras de elementos de baixo Z, fixando-se o ângulo entre fonte-amostra-detector, há uma variação na distância entre os picos destes dois tipos de

espalhamento conforme o meio externo, ou seja, quando há modificações neste ambiente externo, a distância entre os picos Compton e Raman é alterada. Assim, cada amostra tem a sua “impressão digital”.

I - 1.2.1) Considerações teóricas

A apresentação das considerações teóricas a seguir mostra as características das bandas que influenciaram este trabalho, tratando-se dos fundamentos teóricos propostos pelos pesquisadores Suzuki ^[4,6], Mizuno e Ohmura ^[5].

Para se compreender a existência, forma e características da banda Raman de raios-X algumas considerações teóricas relacionadas com o desenvolvimento da teoria quântica são importantes.

No início do século XX, Max Planck postulou que a matéria só pode emitir ou absorver energia em pequenas unidades discretas, chamadas “quanta” (plural de *quantum*, que em latim significa “quantidade”), após verificar os resultados em estudos da radiação do corpo negro (corpo negro refere-se a um corpo que absorve toda a energia radiante), ele observou que a radiação dentro do forno era emitida não com uma energia arbitrária, mas sim em quantidades de energia muito bem definidas (ou “quanta”) para cada uma das frequências de oscilação. Ou seja, a luz é emitida em unidades bem precisas de energias e seus valores são definidos simplesmente pelo produto entre a frequência ν por uma constante h (constante de Planck). Assim, estabeleceu que $E = h\nu$ ^[14].

A teoria quântica foi importante não só para a explicação do espectro de radiação do corpo negro, mas também para as seguintes teorias:

- O experimento de “dupla fenda”, no qual elétrons produzem um padrão de interferência condizente com o comportamento ondular.
- O efeito fotoelétrico (de Albert Einstein) onde se propõe que a luz também se propaga em “pacotes” de energia bem definidos, os fótons.
- O efeito Compton, no qual se propõe que os fótons podem se comportar como partículas, quando sua energia for suficientemente grande.

Para o caso do espalhamento da radiação, a relação de energia pode ser expressa pela Equação 1:

$$h\nu_0 = h\nu + E_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: $h \rightarrow$ constante de Planck

$\nu_0 \rightarrow$ frequência dos raios-X incidentes

$\nu \rightarrow$ frequência do espalhamento de raios-X

$E_0 \rightarrow$ menor energia necessária para excitar um elétron-K

$\frac{1}{2}(mv^2) \rightarrow$ energia cinética do elétron de recuo (espalhamento Compton)

Para o espalhamento Raman de raios-X, deve se considerar o momento compartilhado pelo recuo do elétron, o que não era considerado em espalhamentos vibracionais. Como ν pode ser arbitrário e o espectro tem borda fixada em $h\nu_0 - E_0$, estas considerações não são suficientes para explicar o conjunto de formas de bandas e outras características do espectro. Assim, para se considerar essas características, o caráter onda-partícula da radiação deve ser retomado [4,5].

A compreensão do caráter onda-partícula exibido pela matéria e pela radiação eletromagnética é obtida pelo estudo do caráter corpuscular da radiação eletromagnética e do estudo do caráter ondulatório das partículas [14].

A mecânica quântica considera a dualidade “onda-partícula” da matéria, admitindo que, ao invés de se deslocar ao longo de uma trajetória perfeitamente definida, uma partícula se distribui através do espaço como uma onda. A representação matemática da onda que, na mecânica quântica, substitui o conceito clássico de trajetória, é denominada função de onda, ψ (psi) e pode ser representada pela Equação 2 (para sistemas tridimensionais) e pela Equação 3, como um caso geral. As duas equações são equivalentes [14].

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi = V\psi = E\psi \quad \text{Equação 2}$$

$$H\psi = E\psi \quad \text{Equação 3}$$

Onde: $V \rightarrow$ energia potencial da partícula e depende da posição do operador ∇^2

$\nabla^2 \rightarrow$ operador, é descrito por: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$

$\hbar \rightarrow h/(2\pi)$

$H \rightarrow$ operador hamiltoniano do sistema, é descrito por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

Para o espalhamento de raios-X, o termo principal do Hamiltoniano do sistema é expresso por [4]:

$$H = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \sum_{k,e} \sum_{k_0,e_0} \sqrt{\frac{\hbar}{v}} \sqrt{\frac{\hbar}{v_0}} \sqrt{n_0} c^2 (e \cdot e_0) x \exp\{-i(k - k_0) \cdot r\} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: $n_0 \rightarrow$ número de prótons incidentes
 k, k_0 e $e, e_0 \rightarrow$ são a propagação de onda e seu vetor de polarização para os raios-X incidentes

Mizuno e Ohmura trocaram o termo exponencial da Equação 4 por $\{1 - i(k - k_0) \cdot r\}$, gerando as Equações 5 e 6 [5].

$$w(\nu, \theta, \phi) d\nu d\Omega = \left(\frac{4Nhe^4 n_0}{L^3 mc^2} \right) (1 + \cos^2 \theta) \sin^2 \frac{\theta}{2} \nu_0^2 t(\nu_0 - \nu) d\nu d\Omega \quad \text{Equação 5}$$

$$t(\nu - \nu_0) = \frac{1}{3} \text{trace} \sum_l \langle \langle o | r | l \rangle \rangle \langle \langle l | r | o \rangle \rangle \delta(\hbar\nu - \hbar\nu_0 - E_l - E_0) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: $N \rightarrow$ número de átomos no sistema
 $L^3 \rightarrow$ volume do sistema
 $\theta \rightarrow$ ângulo de espalhamento (Figura 2)
 $t(\nu - \nu_0) \rightarrow$ sessão de choque da absorção K do átomo relevante

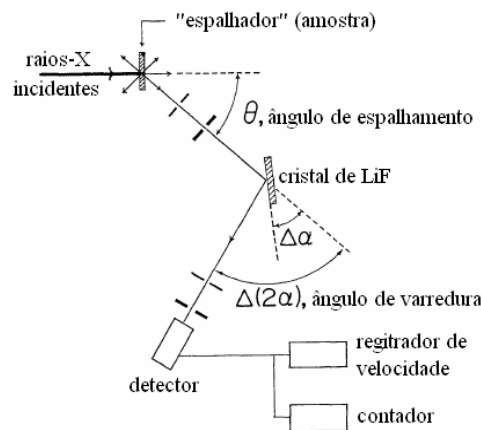


Figura 2: Representação do esquema utilizado por Suzuki mostrando a variação de ângulo entre o detector e a amostra na obtenção do deslocamento Raman (Raman Shift) [4].

Suzuki ^[4], baseado na teoria desenvolvida por Mizuno e Ohmura ^[5], realizou testes com amostras compostas por elementos leves: irradiou Li, Be, B e C em ângulos fixos de espalhamento, denominado de θ , entre 30° e 140°, dependendo do elemento a ser estudado^[4]. O resultado obtido para o Be (Figura 3) mostra que, variando-se θ , os picos Raman e Rayleigh não se deslocam no espectro, porém, o Compton varia de posição conforme o valor do ângulo. Para altos valores de θ , o pico Compton pode encobrir totalmente o pico Raman. Os demais elementos (Li, B e C) também apresentaram o mesmo comportamento ao se variar θ . Porém, outro fator importante é que ao se fixar o valor de θ , o pico Compton mantém a sua posição para cada amostra estudada, mas o pico Raman varia de posição conforme o elemento, conforme mostra a Figura 4.

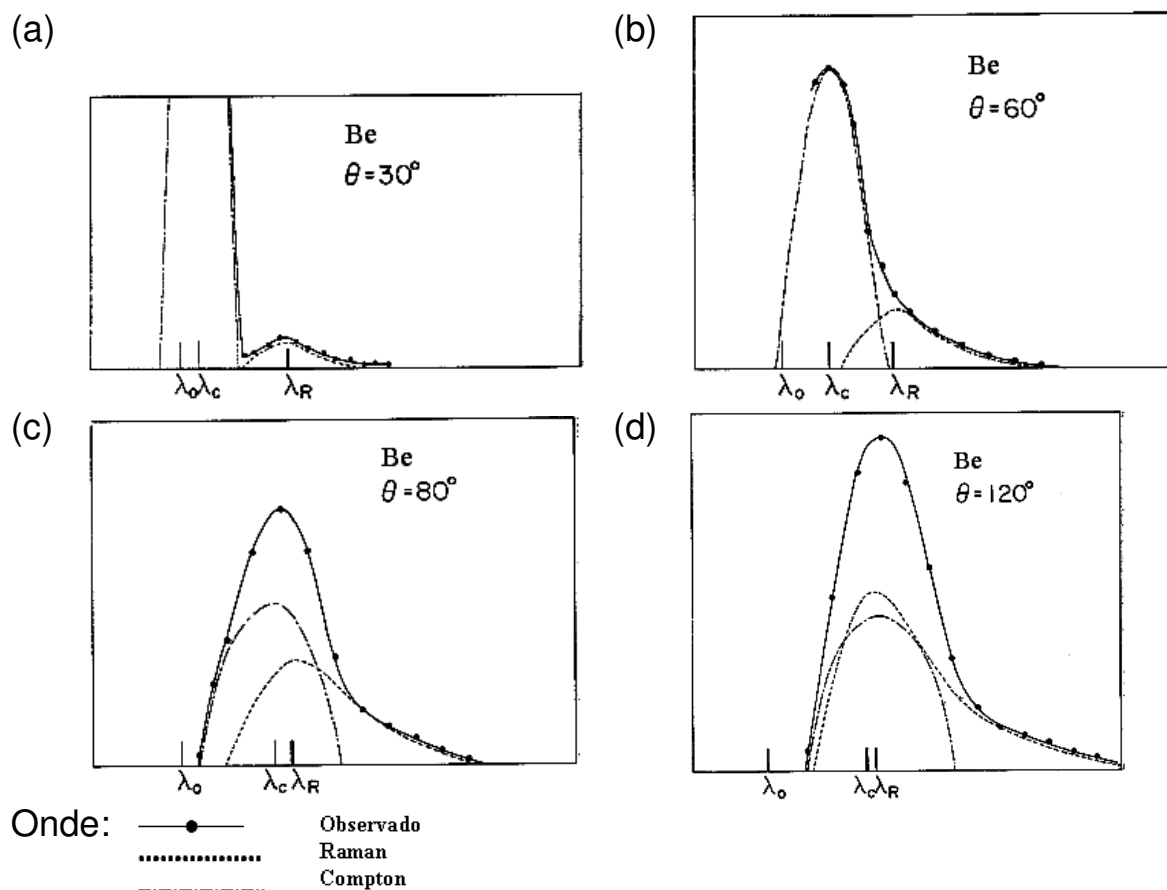


Figura 3: Deslocamento do pico Compton para o Be para θ igual a (a) 30°, (b) 60°, (c) 80° e (d) 120°.

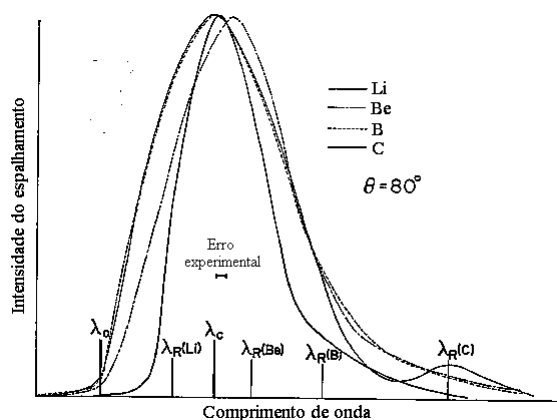


Figura 4: Espectros sobrepostos para Li, Be, B e C para θ fixado a 80° . Os valores dos picos são normalizados ao mesmo nível.

Assim, a partir das observações experimentais, surgem as seguintes características para o espalhamento de raios-X Raman ^[4,5]:

- O espectro não desloca com os ângulos de espalhamento, desde que a relação de energia na função δ (Equação 6) é independente de θ ;
- A borda do espectro é definida pela energia de excitação mais baixa;
- O espectro é uma banda cujo pico está próximo à energia de ionização;
- O perfil da banda é similar ao espectro de absorção da camada K;
- O espectro não é desfigurado com o ângulo de espalhamento θ , mas sua intensidade varia como função de θ , conforme observado na Equação 5.
- O espalhamento ocorre dentro das seguintes condições:

$$\frac{4\pi a_k}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \leq 1$$

Equação 7

$$E_0 (= hc/\lambda) \gg E_k$$

Equação 8

Onde: $\lambda \rightarrow$ comprimento de onda da radiação incidente

$\theta \rightarrow$ ângulo de espalhamento

$a_k \rightarrow$ raio da densidade de carga máxima radial

$E_k \rightarrow$ energia de ionização dos elétrons-K

Desta forma, não só a existência da banda Raman de raios-X foi provada como, também, verificou-se que os picos Compton e Rayleigh podem se sobrepor a esta banda com a variação do ângulo de incidência da radiação (Figura 2). Esse

fator se tornou importante no desenvolvimento da técnica de XRF, levando à criação de equipamentos com ângulo fixo de 90° (EDX RF), quando o pico Raman fica totalmente encoberto por Compton e Rayleigh, pois, supunha-se estar com o espalhamento da radiação “sob controle”, já que este era considerado o grande inconveniente da XRF.

Mesmo com esta configuração, o espalhamento ainda ocorre, sendo intenso para amostras com elementos leves em sua composição. Ainda, o espalhamento depende fortemente de outras características da amostra, como estrutura cristalina, concentrações relativas de seus componentes etc, sendo uma fonte muito rica em informações sobre a amostra, tanto em relação à sua composição elementar, quanto à correlação com os elementos mais pesados.

I - 2) A luz síncrotron e a absorção de raios-X

I - 2.1) Luz síncrotron

Várias máquinas foram desenvolvidas para acelerar elétrons. A mais elementar é o chamado *canhão de elétrons*, no qual elétrons são acelerados linearmente por um campo elétrico até energias da ordem de dezenas ou centenas de milhares de elétron-volts, mediante a aplicação de uma "voltagem" de dezenas (ou centenas) de milhares de volts. Para acelerar elétrons com energia da ordem de 1,0 MeV, usam-se em geral os aceleradores lineares (do inglês, *linear accelerators*, LINACs), nos quais a energia é fornecida por uma fonte de radiofrequência. São também usados os aceleradores circulares, que são chamados de cíclotrons, cujo maior uso está na medicina nuclear para a produção de radionuclídeos. A radiação síncrotron, que pode ser produzida por aceleradores circulares, surge tangencialmente à direção das partículas energéticas (elétrons/pósitrons) quando aceleradas, e suas direções são modificadas devido a inclinação dos ímãs ou quando elas passam por uma estrutura especial magnética (wiggler/ onduladores) ^[15]. O nome síncrotron deriva da expressão inglesa *synchronous electron accelerator*. Os síncrotrons são compostos por uma

câmara de vácuo, por ímãs dipolares que mantêm os elétrons em órbita circular e por cavidades de radiofrequência que aceleram progressivamente os elétrons, até que atinjam certa energia requerida. O objetivo dos primeiros anéis de armazenamento de elétrons (ciclotrons) era o de armazenar uma corrente alta de elétrons (ou outras partículas) em energias elevadas, para utilização em experiências de física de partículas elementares (colisões elétron-pósitron, por exemplo). Posteriormente, a partir do final da década de 60, os anéis de armazenamento começaram a ser usados também, de forma partilhada, como fontes de luz síncrotron. A partir dos anos 80, começou-se a construir anéis de armazenamento de elétrons dedicados exclusivamente à produção de luz (sem nenhuma utilização em experiências de colisões). O anel de armazenamento de elétrons, além dos ímãs dipolares (ou dipolos), tem ímãs quadrupolares e sextupolares para focalizar e reduzir aberrações do feixe eletrônico^[15]. Devido aos princípios similares de funcionamento, o acelerador principal construído no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas (São Paulo/Brasil), é denominado de anel de armazenamento de elétrons ou síncrotron.

As características mais importantes da luz síncrotron são ^[16]:

- a) Espectro contínuo desde a região do infravermelho até a dos raios-X duros, que possibilita o mapeamento em energia e o estudo em níveis de distâncias interatômicas.
- b) Alta intensidade, que permite o estudo de fenômenos dependentes do tempo e de sistemas diluídos.
- c) Alto brilho, que representa alta intensidade combinada com dimensões muito pequenas da fonte, essencial em estudos com alta resolução espacial.
- d) Sensibilidade a anisotropia. A polarização da fonte é reconhecida como uma qualidade essencial, que abre novas rotas em ciências, por exemplo, em estudos de auto-organização em materiais complexos.
- e) Engloba um grande intervalo espectral, com um fluxo uniforme, o que é necessário pelo fato dos espectros cobrirem cerca de 1 MeV.

- f) Monocromadores ajustados com espaçamentos “d” apropriados podem ser usados para varrer através de um intervalo de energia grande.
- g) Alta estabilidade do fluxo, da energia e da posição do feixe (essencial em XAS).

I - 2.2) Absorção de raios-X

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS – X-ray absorption) é uma técnica evasiva de análise, que consiste em submeter um material qualquer a um feixe de raios-X, onde parte deste será absorvido. Mede-se então a absorbância, através da relação entre as intensidades incidente e transmitida, como em qualquer método espectroscópico de absorção de radiação ^[17].

Medindo-se a quantidade de absorção com o aumento dos níveis de energia dos raios-X, revela-se a chamada “borda de absorção”, característica de cada elemento, onde a intensidade de absorção aumenta repentinamente. Isto ocorre quando os raios-X têm energia suficiente para liberar ou excitar um elétron dentro do material ^[17]. O processo básico da absorção de raios-X é a excitação de elétrons muito próximos do núcleo de um átomo pela absorção de um fóton (Figura 5). Um espectro típico de XAS é tipicamente dividido em duas regiões de energia (Figura 6): (a) a região de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES – X-ray absorption near edge structure) e a de (b) espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS - extended X-ray absorption fine structure), as quais serão melhor detalhadas nos itens I-2.2.1 e I-2.2.2, respectivamente. XAS oferece possibilidades de aplicação em: (1) estudos estruturais de materiais ordenados e desordenados (amorfos, soluções), (2) física e química do estado sólido, (3) estudos de catalisadores e de suas variações estruturais, (4) eletroquímica de superfícies e materiais magnéticos, (5) dicroísmo circular de raios-X ^[15,16,17,18,19], etc.

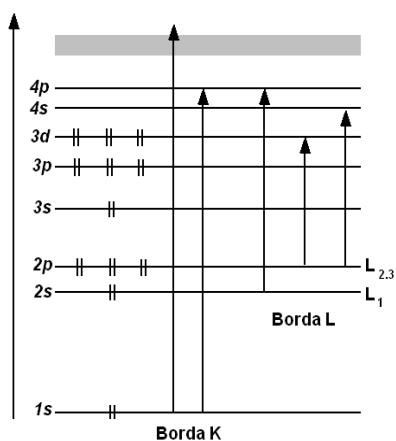


Figura 5: Esquema das transições eletrônicas pela absorção de um fóton de raios-X em um elemento de transição d^5 .

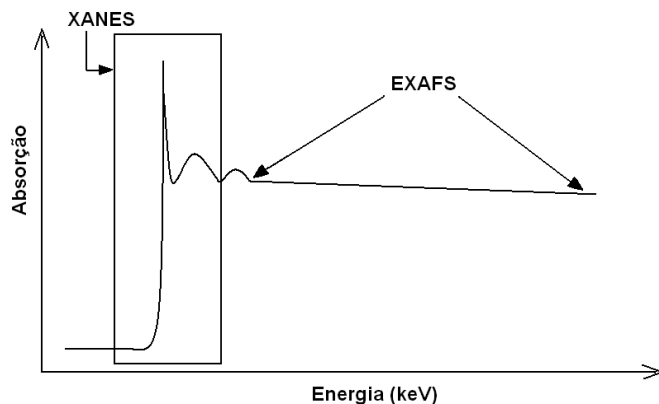


Figura 6: Exemplo de um espectro típico de XAS mostrando as regiões de XANES e EXAFS ^[16].

XAS é usada com luz síncrotron desde o início da década de 70, provando ser uma versátil sonda estrutural para o estudo dos cátions locais (mais especificamente o cátion metálico) em uma grande variedade de materiais, tendo a vantagem de proporcionar a obtenção de dados com uma relação sinal-ruído adequada em um tempo de análise razoável (cerca de 30-40 min por espectro). Este é um requerimento particularmente crítico se o elemento de interesse estiver em baixa concentração na amostra. ^[18]

I - 2.2.1) XANES

A região de espectroscopia de alta resolução da borda de absorção ou região XANES é a parte do espectro XAS que vai de poucos eV abaixo da borda de absorção do elemento até cerca de 50 eV ($\sim 8,0 \cdot 10^{-18}$ J) acima da borda ^[18].

É possível obter, através da parte XANES do espectro de absorção, informações qualitativas, quantitativas, eletrônicas e estruturais de uma amostra. As informações fornecidas por XANES são ^[16,17,18,19]:

- a) Energia de Fermi (a qual está relacionada aos orbitais vazios do átomo absorvedor).
- b) Configuração eletrônica (valência) e sítios de simetria do átomo absorvedor.
- c) Cálculos de dispersão múltipla, por comparação com espectros de padrões, para se determinar o arranjo geométrico dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.
- d) Informações sobre as transições eletrônicas de estado das camadas mais externas e ressonância de espalhamentos múltiplos associados com uma dada borda de absorção.
- e) Densidade dos estados do absorvedor.
- f) Geometria de coordenação local e de transferência de carga (simetria local ao redor do átomo absorvedor).

I - 2.2.2) EXAFS

A região da espectroscopia da estrutura fina de absorção ou região EXAFS engloba o intervalo que vai de cerca de 50 eV a 1000 eV ($8,0 \cdot 10^{-18}$ a $1,6 \cdot 10^{-16}$ J) acima da borda de absorção, onde o elétron da amostra é ejetado do material com uma energia cinética quase igual à energia do fóton ionizador. ^[16]

O espectro de EXAFS é produzido pelo espalhamento de elétrons na vizinhança do átomo absorvedor ^[18]. Num dado material sólido onde haja absorção pelos seus átomos o coeficiente de absorção dos raios-X, $\mu(E)$, apresenta umas oscilações características que funcionam como uma impressão digital do átomo

em questão ^[20]. Estas oscilações são mais complexas quando existem átomos vizinhos de natureza diferente dado que estes funcionam como centros de dispersão da onda associada ao fotoelétron ejetado (para um determinado λ) durante a absorção pelo átomo central, interferindo posteriormente essa onda difundida com a primeira ^[20]. É esta interferência que gera as oscilações no espectro da absorção. As informações obtidas a partir da região EXAFS do espectro de XAS fornecem detalhes acerca do local da estrutura atômica, com (i) comprimento de ligação (com $\pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ m) entre os átomos vizinhos que estão aproximadamente a 6 Å do elemento de interesse e que são geralmente características de certos tipos de ligação (podem ser freqüentemente usadas para identificar os átomos vizinhos e fornecer a estrutura que está ao redor do elemento de interesse), (ii) número de coordenação (número de átomos ligados ao átomo de interesse) e (iii) distribuições parciais dos átomos ligados ^[18].

Capítulo II - Quimiometria

II - 1) Quimiometria, métodos multivariados e calibração multivariada

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química ^[21].

As análises quantitativas que eram realizadas na maioria das vezes por "via úmida" (por exemplo: titulação) estão sendo cada vez mais substituídas por técnicas instrumentais mais sofisticadas, tais como: ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, cromatografia etc, que aliam a velocidade de análise com uma boa qualidade de resultados. Nessas técnicas instrumentais, não se obtém uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais (curvas, picos), que podem ser tratados para uma possível quantificação das várias espécies presentes. Assim, para se relacionar os sinais obtidos com os resultados desejados, tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico se tornam necessários ^[21].

Daí se encontra a importância dos métodos multivariados em quimiometria, os quais permitem o estudo de muitas variáveis simultaneamente, além da identificação de problemas com a linha base ou interferentes^[21, 22, 23]. Neles, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas se constituem como alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

A calibração multivariada objetiva modelar a relação entre uma propriedade química ou física (ex: concentração do analito ou grau de octanagem) e um conjunto multivariado de variáveis, por exemplo, respostas instrumentais (cromatogramas, espectros). A propriedade de interesse é geralmente determinada por um método de referência que consome tempo e é caro. Em

adição, o método de referência pode ser impreciso (ex: como determinação de % de proteínas por método de Kjeldahl). Uma boa calibração deve ser capaz de substituir o método de referência ^[24].

A qualidade de um modelo de calibração depende de sua habilidade de previsão. Este procedimento é geralmente alcançado dividindo-se as amostras de calibração em um conjunto de treino, que é usado para construir o modelo (esta etapa é chamada de “modelagem”), e um conjunto de validação independente. Muitas vezes, o conjunto de validação pode ser constituído por amostras desconhecidas, podendo, neste caso, ser chamado de “conjunto de previsão”. O erro de previsão para futuras amostras é estimado a partir das diferenças entre os valores “previstos” e o de referência do conjunto de calibração ^[24].

O processo de calibração consiste em duas etapas: a modelagem e a validação. A modelagem (usando-se o conjunto de treino) estabelece uma relação matemática entre a matriz de dados inicial \mathbf{X} ($n \times p$) e um vetor de propriedades conhecido \mathbf{y} ($n \times 1$) (pela determinação do vetor coeficiente de regressão \mathbf{b}) e a validação otimiza a relação para uma melhor descrição do analito de interesse (usando-se o conjunto de validação). Após concluída a calibração, é possível fazer a previsão de amostras desconhecidas, segundo a Equação 9 ^[23,24,25,26,27].

$$\mathbf{X}_{(n \times m)} = \mathbf{b}\mathbf{Y}_{(n \times p)} \quad \text{Equação 9}$$

II - 2) Métodos multivariados utilizados

II - 2.1) PCA

A análise de componentes principais, PCA (do inglês, *principal component analysis*) foi criada para a estatística por Pearson, em 1901. O PCA só foi introduzido na química por volta de 1960, com o nome de análise de fatores principais ^[25].

O PCA é a principal base dos métodos modernos de tratamento de dados multivariados, onde a matriz de dados \mathbf{X} é decomposta em uma soma de matrizes

de posto igual a 1, onde posto é um número que expressa a dimensão de uma matriz. Essas novas matrizes de posto 1 são produtos de vetores chamados “scores” (escores), t_h , e “loadings” (pesos), p_h . Estes “scores” e “loadings” podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como na Equação 10 [22].

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}'_1 + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}'_2 + \dots + \mathbf{t}_h \mathbf{p}'_h \quad \text{Equação 10}$$

Os “scores” são coordenadas das amostras em um novo sistema de eixos, e os mesmos são ortogonais entre si, ou seja, completamente não correlacionados. Seus gráficos são formados por componentes principais (PC), que são ordenados em ordem crescente de variância. Por exemplo, a primeira componente principal (PC1) é aquela que contém o maior número de informações dos dados originais [23,25,27]. Os “loadings” são os pesos ou influência das variáveis.

O PCA transforma o conjunto de dados iniciais em um novo conjunto menor (faz uma redução de dados), com informação estatística relevante, onde a partir dos “scores” e “loadings”, constrói-se um novo sistema de eixos (componentes principais) para a representação das amostras, podendo-se, desta forma, visualizar a natureza multivariada dos dados em poucas dimensões. Em outras palavras, o PCA redimensiona as variáveis em um espaço vetorial A [22]. A Figura 7 mostra matricialmente a decomposição da matriz \mathbf{X} nas matrizes de “scores” e “loadings” [22].

$$\begin{matrix} & m \\ \boxed{\mathbf{X}} & \\ n \end{matrix} = \begin{matrix} & 1 \\ \boxed{\mathbf{t}_1} & \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_1} \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} & 1 \\ \boxed{\mathbf{t}_2} & \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_2} \\ 1 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} & 1 \\ \boxed{\mathbf{t}_r} & \\ r \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_r} \\ 1 \end{matrix}$$

Figura 7: Representação da matriz de dados \mathbf{X} decomposta em produto de matrizes de posto igual a um [22].

Outros objetivos do PCA, além da redução de dados, são: simplificação (ou seja, redução da dimensão original dos dados), modelamento, detecção de amostras anômalas (ou “outliers”), seleção de variáveis importantes, classificação e análise exploratória de dados [25].

Ao se trabalhar com PCA, muitas vezes, é necessário efetuar uma etapa de pré-processamento nos dados, que podem ser: (1) centralização dos dados na média ou (2) auto-escalamento dos dados. O primeiro tipo de pré-

processamento consiste em calcular a média dos dados de determinada coluna (variável) e, em seguida, subtraí-la de cada dado da referida coluna. Assim, as médias das variáveis são igualadas a zero. No segundo tipo, calculadas as médias e os desvios padrões, em seguida subtrai-se cada valor da média, e divide-se o resultado pelo desvio padrão. Portanto, a média de cada variável será zero e o desvio padrão será igual a 1. A Figura 8 representa as operações descritas: em (a) temos 10 variáveis fictícias (retângulos) sem nenhum tipo de pré-processamento, em (b) temos as mesmas variáveis centradas na média (média igual a zero) e em (c) temos as variáveis auto-escaladas (praticamente do mesmo tamanho – desvio padrão igual a 1). O pré-processamento centrado na média é utilizado, principalmente, para dados de espectros, e o auto-escalado, é utilizado quando se quer dar o mesmo peso ou importância para todas as variáveis.

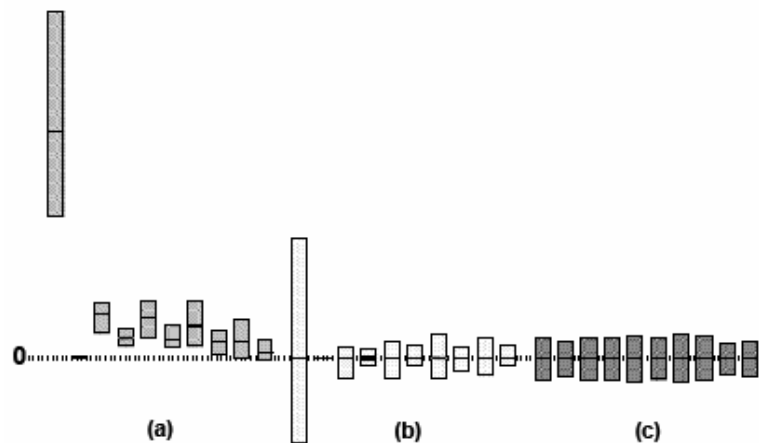


Figura 8: Representação do pré-processamento de 10 variáveis fictícias (retângulos). Em (a) temos as variáveis originais, em (b) as mesmas variáveis centradas na média (média igual a zero) e em (c) temos as variáveis auto-escaladas (média igual a zero e desvio padrão igual a 1).

II - 2.2) PLS

A regressão de mínimos quadrados parciais, PLS (do inglês *partial least squares*) é o método de regressão mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada, a partir de dados de primeira ordem. O PLS não requer um conhecimento exato de todos os componentes presentes nas amostras, podendo realizar a previsão de amostras mesmo na presença de interferentes,

desde que estes também estejam presentes por ocasião da construção do modelo (vantagem de primeira ordem) ^[28].

O PLS estabelece uma relação quantitativa entre o conjunto de respostas instrumentais \mathbf{X} (por exemplo: cromatogramas, espectros) com uma ou mais com variáveis dependentes \mathbf{y} ^[22], desenvolvendo um modelo matemático que fornece propriedades importantes. Sua forma básica é conhecida como PLS 1 e aplica-se somente a uma variável, enquanto que, em sua forma mais complexa, chamada de PLS 2, aplica-se a 2 ou mais variáveis ^[23,26].

O modelo PLS é obtido através de um processo iterativo construído a partir do algoritmo NIPALS, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os “loadings” para a determinação dos “scores” e o ajuste por uma função linear dos “scores” das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , de modo a minimizar os desvios. Essa otimização simultânea ocasiona pequenas distorções nas direções dos “loadings”, de modo que eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. No entanto, são essas pequenas redundâncias que otimizam a relação linear entre os “scores”. Estas distorções da ortogonalidade entre os PCs no PLS fazem com que os mesmos não sejam mais denominados de componentes principais (que são ortogonais) e sim variáveis latentes (LV).

II - 2.3) SIMCA

O método SIMCA ^[29,30,31] é construído a partir de modelos baseados em componentes principais, no qual cada classe corresponde a um conjunto de treinamento. Um número ótimo de componentes principais é determinado independentemente para cada classe e o modelo final é obtido através da definição da fronteira entre cada PCA modelado. Como consequência, obtém-se uma hipercaixa com tantas dimensões quantas forem o número de PCs mais adequados para cada classe. Uma vez definidas as hipercaixas, é importante verificar se existem classes com sobreposição. O poder de discriminação dos modelos SIMCA se baseia na não existência de sobreposição entre duas classes diferentes, bem como na maior distância interclasses possível. A classificação de

uma amostra externa àquelas empregadas na modelagem SIMCA é baseada nas diferentes projeções possíveis no espaço dos escores e avaliando-se se a mesma encontra-se dentro das fronteiras definidas para a respectiva classe em todas as projeções obtidas.

Para este projeto, foram montados modelos com os 3 conjuntos de amostras-padrão da Tabela 3 para depois classificar uma amostra desconhecida.

II - 3) Validação cruzada

A **validação cruzada**, CV, é uma metodologia de validação interna utilizada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação da magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta avaliação é feita pela comparação das previsões previamente conhecidas (c_i $i = 1:n$), e em resumo consiste do seguinte [22].

- 1 - Repete-se a calibração “i” vezes, cada vez tratando um “iésimo” de todo o conjunto de calibração como objeto de previsão.
- 2 - Usa-se o novo modelo para prever os dados removidos \hat{c}_i .
- 3 - Calcula-se o erro de previsão ($c_i - \hat{c}_i$).
- 4 - Calcula-se a soma dos quadrados dos erros de previsão: PRESS $\sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2$ ou a raiz quadrada RMSEP, que é na realidade um desvio padrão (ver Equação 11) onde n é o número de amostras do conjunto de calibração.

$$\sqrt{\frac{\sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 11}$$

O processo é repetido para modelos com uma, duas e assim por diante, componentes principais. No final do processo, todos os elementos do conjunto de calibração foram tratados como objetos de previsão. Para cada sistema em estudo, o número mais adequado de fatores, k , será o correspondente ao menor valor de PRESS.

Capítulo III – Características das amostras em estudo

Todas as amostras analisadas possuem Al em uma matriz com grande quantidade de silício, em geral aluminossilicatos. As amostras estudadas foram misturas simples de Al_2O_3 com SiO_2 como padrões, SiO_2 com camada de óxido de Al_2O_3 para fins cromatográficos, além de cimentos e zeólitos. Detalhes acerca de cada amostra serão descritos nos itens a seguir.

III - 1) Amostras padrão (misturas dos óxidos de Al e Si)

As amostras-padrão foram confeccionadas usando-se óxidos de Al e Si para a elaboração e otimização do método proposto por este projeto, no qual se aliam a XRF e quimiometria para análise de Al em SiO_2 , além de servir como guia para análises de amostras mais complexas. A preparação destes padrões está descrita no **Capítulo IV**.

III - 2) Sílica modificada com camada de óxidos metálicos para fins cromatográficos

III - 2.1) A sílica e reações de metalizações

A sílica (SiO_2) é o suporte mais utilizado em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês high performance liquid chromatography). É um material de caráter fracamente ácido (que pode ser aumentado pela presença de impurezas ácidas), tem alta resistência mecânica (portanto, resiste a altas pressões e tem um tempo de vida mais longo), área superficial grande, entre 100 e 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (o que faz com que a capacidade de aceitação da amostra seja

grande) e é levemente solúvel em água, em pH maior que neutro. As sílicas podem ser produzidas por diferentes tipos de síntese, mostrando propriedades diferenciadas que dependem das condições de reação (pH, concentração, aditivos, velocidade de agitação e tamanho do recipiente) [32].

Porém, há uma grande desvantagem em seu uso como fase estacionária (FE) em HPLC, que é a sua limitação a valores de pH entre 2 e 8. Em pH menor que 2, ocorre a quebra das ligações Si-C da fase ligada usada em cromatografia de fase reversa e, conseqüentemente ocorre a perda desta fase, enquanto que em pH maior que 8, ocorre a solubilização da sílica, provocando o colapso da coluna cromatográfica [32,33,34]. Em ambas as situações, há perda de eficiência da coluna.

Para superar as limitações da sílica em pH extremos, lançou-se mão do desenvolvimento de novos materiais baseados em modificações na superfície da sílica comercial, na qual se deposita uma monocamada de óxido metálico mais estável sobre a superfície da sílica. Recobrimentos com óxidos de titânio, zircônio e alumínio já tiveram suas utilidades cromatográficas observadas [35,36,37].

Alcóxidos de Ti, Zr e Al reagem com os grupos silanóis (Si—OH) [38,39] dos poros superficiais da sílica, formando ligações Si—O—M. A estequiometria destas reações (e as monocamadas resultantes de óxido metálico) são diferentes, dependendo do metal em questão. Aparentemente, apenas um silanol reage por molécula de alcóxido de Al (a ligação pode ser simplesmente $\equiv\text{Si—O—Al(OH)}_2$) apesar de tanto a estrutura tetraédrica como a octaédrica já terem sido indicadas por estudos feitos usando espectroscopia de fluorescência de raios-X [38].

Neste projeto será estudada a sílica com camada de Al_2O_3 para análises de XRF aliada aos métodos quimiométricos, para a previsão da concentração de Al. Já no caso das análises com XAS aliada a quimiometria, serão utilizadas as sílicas modificadas com camadas de TiO_2 (estudo preliminar) ou de Al_2O_3 para caracterização das amostras.

III - 3) Zeólitos e cimentos

III - 3.1) Introdução aos silicatos e aluminossilicatos

Os silicatos são compostos constituídos por silício (Si), oxigênio (O) e um ou mais metais. Em geologia, o termo silicato denota um tipo de rocha, que representa cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns. Além disso, constitui cerca de 95% do volume da crosta terrestre ^[40].

As estruturas de silicatos restringem-se ao silício tetracoordenado, ou seja, tetraédrico, exceto em fases estáveis sob altas pressões, bastante raras. Para facilitar a compreensão das estruturas complicadas dos silicatos, representa-se a unidade $[\text{SiO}_4]$ como um tetraedro (Figura 9), com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices. Frequentemente, a simplificação chega a omitir os átomos. Em geral, esses tetraedros compartilham os vértices ou arestas ou faces, estes dois últimos casos mais raramente. Cada átomo de oxigênio compartilhado contribui com um elétron em cada ligação ao silício, portanto, cada oxigênio terminal, isto é, não compartilhado, provoca o aparecimento de uma carga negativa na unidade. Assim, o ortossilicato é descrito como $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ^[41,42].



Figura 9: Representação do ânion ortossilicato, quando tem uma carga -4 ^[42].

Quando o alumínio substitui o silício na estrutura do tetraedro, têm-se os aluminossilicatos. Os aluminossilicatos podem ser naturais ou artificiais, conforme será visto posteriormente.

III - 3.2) Zeólitos

Com a descoberta da stilbita, os zeólitos (ou zeólitas) foram descritos pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Baron A. F. Consted. O termo zeólito (zéo e líthos) vem do grego e significa “pedra que ferve” além da estrutura tetraédrica dos silicatos com alguns átomos de Al, são geralmente constituídos por metais alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como, sódio e cálcio para obter carga líquida neutra. Em 1848, verificou-se que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e que os silicatos hidratados de alumínio presentes no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Wiesel e Steinholf foram os primeiros a constatar a propriedade seletiva do zeólito, observando a retenção seletiva de moléculas orgânicas menores, onde as maiores eram rejeitadas. Nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades dos zeólitos tomaram um impulso muito grande e a partir de daí ficou claro o potencial de utilização das zeólitos em processos industriais ^[43].

Em 1862, o primeiro zeólito artificial foi produzido reagindo-se uma solução aquosa de silicato de potássio com aluminato de sódio. No final da década de 1980, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitos ^[43].

Os zeólitos (tanto naturais quanto artificiais), devido principalmente às suas propriedades de troca catiônica, são aplicadas nas seguintes áreas ^[43]:

- Petrolífera: craqueamento de petróleo, sínteses orgânicas e inorgânicas;
- Construção: produção de cimento;
- Produção de papel: usado como carga na indústria de papel;
- Agricultura: retém potássio e nitrogênio no solo (condicionando o solo) e pode ser usado como suporte para herbicidas/fungicidas;
- Detergentes;
- Tratamento de águas, efluentes e licores radioativos;
- Purificação e separação de gases industriais;
- Controle de odor;

- Catálise em síntese de compostos orgânicos e organometálicos, principalmente devido à presença de fortes sítios de alumínio ácidos (ácidos de Lewis ^[44]);
- Nutrição animal: controle de doenças intestinais e ganho de peso.

III - 3.3) Cimento

A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos, pois os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água ^[45].

O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado no século XVIII pelo inglês J. Smeaton, que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1824, o construtor inglês J. Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor, propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland ^[45].

Poucos anos antes, na França, o engenheiro e pesquisador Louis Vicat publicou o resultado de suas experiências contendo a teoria básica para produção e emprego de um novo tipo de aglomerante: o cimento artificial ^[45].

O cimento Portland desencadeou uma verdadeira revolução na construção, pelo conjunto inédito de suas propriedades de moldabilidade, hidraulicidade (endurecer tanto na presença do ar como da água), elevadas resistências aos esforços e por ser obtido a partir de matérias-primas relativamente abundantes e disponíveis na natureza. Com o passar dos anos, a importância deste material cresceu em escala geométrica, e o contínuo surgimento de novos produtos e

aplicações fazem do cimento um dos produtos mais consumidos da atualidade, conferindo uma dimensão estratégica à sua produção e comercialização ^[46].

O cimento pode ser preparado aquecendo-se uma mistura apropriada de rocha calcárea, argila e pequenas quantidades de sais de óxidos de ferro e alumínio. Esta mistura é moída e bem misturada resultando no conhecido clínquer de cimento Portland ^[47]. A Composição típica de um clínquer de cimento Portland é: 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros óxidos ^[45].

Capítulo IV – Descrição do problema e objetivos

Há registradas na literatura duas técnicas mais comuns de quantificação de alumínio em zeólitos (o mesmo vale para outras matrizes com Al contendo alta quantidade de Si): AAS e ICP-OES, sendo esta última, uma técnica de emissão atômica. Na técnica de ICP-OES, a amostra deve estar no estado líquido (sendo dissolvida em soluções contendo HF, que é prejudicial ao usuário e à tocha do plasma de ICP e problemática para efeitos de descarte). Para evitar o uso de HF, pode-se realizar digestão ou dissolução por fusão ^[48]. Qualquer uma destas etapas de preparação é uma desvantagem, pois destrói a matriz da amostra, além de provocar possíveis perdas do analito de interesse, gerando também resíduos.

Na técnica de AAS tem-se a vantagem de se poder usar a amostra tanto no estado líquido (no caso da FAAS e ETAAS) quanto no sólido (para ETAAS). Porém, o problema da análise de Al tanto por ETAAS quanto por FAAS está no fato deste elemento ser refratário ($PF_{Al_2O_3} = 2045\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[49]), o que dificulta sua atomização ^[50].

A técnica de PIXE também é usada para a determinação quantitativa de Al em zeólito, conforme pode ser observado na literatura ^[51] entretanto apesar de proporcionar um erro menor que 4% nas análises e envolva mínima manipulação da amostra, possui a desvantagem de necessitar de um acelerador linear de partículas, de alto custo (~US\$ 1.500.000,00).

Também é possível determinar quantitativamente alumínio simultaneamente com silício em zeólito com NAA, sendo apresentado por Williams ^[52] em 1996, que tem as vantagens de ser rápida, extremamente sensível, não-destrutiva (permitindo trabalhar com a amostra “*in natura*”). Por outro lado, tem por desvantagens necessitar de um acelerador de nêutrons, de alto custo, oferecer variação da detectabilidade para cada elemento e ainda, no caso de amostras que contenham silício, como é o caso deste trabalho, o alumínio pode sofrer interferências devido à reação nuclear concomitante entre o ^{28}Si da zeólito e

o feixe de nêutrons, produzindo ^{28}Al e um próton, sendo necessário fazer uma correção para esta reação.

No caso de se usar diretamente a XRF, tem-se o grande problema de fenômenos de absorção e/ou intensificação do sinal de emissão ^[1], isto devido aos elementos alumínio e silício serem vizinhos num espectro de XRF. Por isso, é necessária a inclusão de métodos matemáticos para correção. Dentre eles, tem-se o que usa as radiações espalhadas coerente e incoerentemente, usando (1) cálculos baseados no Coeficiente de Influência (CI) que avalia o efeito interelementar total e, (2) do cálculo dos Parâmetros Fundamentais (PF), que possibilita a avaliação da composição analítica da amostra. Nestes dois últimos casos, é essencial um grande número de padrões para se alcançar uma melhor precisão analítica.

Ainda, com relação a elementos de baixo número atômico, a determinação de elementos leves através do uso convencional de espectroscopia de XRF, requer o uso de vácuo nas suas análises e um tempo relativamente longo de irradiação, pois, de outra forma, não é possível obter sinais de emissão do elemento com adequada relação sinal/ruído, muito menos quantificá-lo.

A Tabela 1 mostra uma comparação das vantagens e das desvantagens gerais de cada técnica citada.

Tabela 1: Comparação entre as vantagens e as desvantagens gerais das técnicas de FAAS, ETAAS, ICP-OES, PIXE, NAA e XRF. [3,^{50,53,54}]

Técnica	Vantagens	Desvantagens
FAAS	<ul style="list-style-type: none"> • Adequada para análise de rotina • Operadores não necessitam de muito treino • Erro relativo: 1 a 2 % • LD_{Al}: 30 ng / mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Destrutiva • Analisa um elemento por vez
ETAAS	<ul style="list-style-type: none"> • Amostra pode ser líquida ou sólida • Pequeno volume de amostra é necessário (0,5 a 10 μL) • Precisão relativa: 5 a 10% • LD_{Al} = 0,2 ng / mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica lenta • Interferência química é mais severa que em FAAS • O Al é um elemento refratário e por isso a atomização é difícil
ICP-OES	<ul style="list-style-type: none"> • Alta estabilidade • Baixo ruído • Baixa intensidade de emissão de fundo • Permite a detecção simultânea de elementos • LD_{Al} = 0,2 ng / mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Método é caro para se adquirir e se operar • Técnica destrutiva
PIXE	<ul style="list-style-type: none"> • Permite análise multielementar • Não é destrutiva • Útil para a detecção de elementos a partir de $Z \geq 13$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de um acelerador é necessário • Método caro para se adquirir e operar
NAA	<ul style="list-style-type: none"> • Não é destrutiva • Altos valores de precisão, exatidão e detectabilidade • Simplicidade em termos de preparação da amostra • Equipamentos são amplamente automatizados • Ausência do “branco analítico” 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de acelerador e de instalações especiais são necessários. • Problemas de descarte para materiais radioativos • Para o Al tem se o problema da geração de ^{28}Al a partir do ^{28}Si presente na matriz
XRF*	<ul style="list-style-type: none"> • Espectros simples • Não destrutivos • Permite análise multielementar • Rápida 	<ul style="list-style-type: none"> • Inadequada para elementos leves, como é o caso do Al • Muito susceptível a efeitos de matriz • Não é tão sensível como métodos ópticos

* XRF convencional (isto é, sem o uso de análise multivariada)

Por isso, o objetivo deste trabalho se refere ao emprego de todo o espectro, incluindo a região de espalhamento da fonte de raios-X (Compton e Rayleigh),

aliada à quimiometria, para a quantificação de alumínio em amostras com grande porcentagem de sílica em sua matriz (aluminossilicatos, por exemplo) como método alternativo para a quantificação deste metal. Sabe-se que elementos com estruturas atômicas similares (como ocorre com elementos vizinhos da Tabela Periódica) em XRF são alguns dos casos em que ocorrem os fenômenos absorção-intensificação, extensamente descritos na literatura pertinente ^[1]. Com isso, pretende-se corrigir de forma simples e rápida o erro causado por este efeito, lançando-se mão da quimiometria. Além disso, também se objetiva classificar amostras conforme a quantidade de Al presente através do uso de PCA. Também, objetiva-se encontrar uma nova técnica de medida não-destrutiva, simples e de baixa produção de resíduos. Para isso, foram preparadas amostras-padrão de Al em sílica, com porcentagens conhecidas do metal de interesse. Outro objetivo é comparar o uso de PLS 1 à calibração univariada de Al, sendo esta última também obtida por espectroscopia de raios-X, só que neste caso realizada em condições especiais para análise de elementos de baixo número atômico, as quais serão descritas na parte experimental.

Capítulo V – Parte Experimental

V - 1) Reagentes e equipamentos utilizados

V - 1.1) Reagentes

- ❖ Sílica tipo VIII (Baker analyzed) com partículas irregulares com diâmetros de partículas (d_p) de 10 μm (usada na preparação das amostras-padrão).
- ❖ Sílica Kromasil (Akzo Nobel) de partículas regulares com d_p de 5 μm e A_{sup} de 309 m^2 (para a preparação de FE com camada de Al_2O_3 ou de TiO_2).
- ❖ Sílica Polygosil (Macherey-Nagel) de partículas irregulares com d_p de 7 μm e A_{sup} de 303 m^2 (para a preparação de FE com camada de Al_2O_3 ou de TiO_2).
- ❖ Sílica Rainin (Varian) de partículas regulares com d_p de 5 μm e área superficial (A_{sup}) de 195 m^2 (para a preparação de FE com camada de Al_2O_3 ou de TiO_2 e de padrões).
- ❖ Sílica Astrosil (Stellar Phases, Inc) de partículas regulares com d_p de 5 μm e A_{sup} de 350 m^2 (para a preparação de FE com camada de TiO_2).
- ❖ Sílica Davisil (Alltech) de partículas irregulares com d_p de 10 μm e A_{sup} de 380 m^2 (para a preparação de FE com camada de TiO_2).
- ❖ Sílica Lichrospher (Merck) de partículas regulares com d_p de 5 μm (para a preparação de FE com camada de TiO_2).
- ❖ Óxido de alumínio (Carlo Erba)
- ❖ Isopropóxido de alumínio (Aldrich)
- ❖ Tolueno p.a. (Synth)
- ❖ Água deionizada
- ❖ Amostras de sílica com camadas de óxido de alumínio e amostras de sílica com camadas de óxido de titânio, cedidas pelo LABCROM
- ❖ Zéolitos sintéticos, tipos U220 e U220A, usados para craqueamento de petróleo fornecidas pela pesquisadora Claudete H. Bernardes da Petrobrás.

- ❖ Amostras-padrão de Cimento Portland cedidas pelas empresas Itambé e Votorantim.

V - 1.2) Equipamentos

- ❖ Espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (Shimadzu, modelo EDX 700)
- ❖ Agitador Vórtex (Phoenix AP-56)
- ❖ Estufa (Yamato)
- ❖ Purificador de água Milli-Q (Millipore S.A.)
- ❖ Programa 3-Win DCM
- ❖ Programa WinXAS 2.3 (© Thorsten Ressler – www.winxas.de)
- ❖ Programa The Unscrabler (versões 9.1 e 9.2)
- ❖ Filme Mylar (Chemplex Industries Inc) de 2,5 µm de espessura
- ❖ Espectrômetro XAS, desenvolvido no próprio LNLS

V - 2) Preparação e análise dos padrões de alumínio em sílica

V - 2.1) Preparação dos padrões de alumínio em sílica

As amostras-padrão utilizadas no desenvolvimento do método foram preparadas misturando-se alumina e sílica Baker Analyzed, sendo que cada uma foi preparada com uma porcentagem de Al conhecida. Antes de se preparar a mistura, secaram-se separadamente os dois óxidos em estufa a 120 °C, durante 24 h, a fim de remover a água adsorvida na superfície (e facilitar o cálculo das massas destes óxidos para a confecção dos padrões, os quais foram deixados para esfriar em um dessecador. Também dois conjuntos de amostras-padrão foram confeccionados:

- Conjunto 1: Constituído por 9 amostras-padrão, onde uma é de SiO₂ pura. As demais possuem de 1 a 22 % m/m de alumínio em sílica Baker Analyzed (com uma variação de 3% de Al entre um padrão e outro).
- Conjunto 2: Constituído por 37 padrões de 0 a 53 % m/m de alumínio em sílica Baker Analyzed. As concentrações de Al, Si e O nas amostras são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Conjunto 2 de amostras-padrão com suas respectivas porcentagens de Al, Si e O.

Amostra	% Al	% Si	% O	Amostra	% Al	% Si	% O
1	0,00	46,73	53,27	20	27,55	22,40	50,05
2	0,52	46,27	53,21	21	29,16	21,00	49,84
3	2,03	44,94	53,03	22	30,49	19,80	49,71
4	3,62	43,53	52,85	23	32,00	18,47	49,53
5	5,05	42,27	52,68	24	33,52	17,12	49,36
6	6,51	40,98	52,51	25	35,07	15,76	49,17
7	8,01	39,65	52,34	26	36,55	14,45	49,00
8	9,56	38,29	52,15	27	38,03	13,14	48,83
9	11,01	37,00	51,99	28	39,37	11,96	48,67
10	12,48	35,71	51,81	29	40,89	10,62	48,49
11	14,03	34,34	51,63	30	42,54	9,16	48,30
12	15,47	33,06	51,47	31	43,95	7,92	48,13
13	17,02	31,70	51,28	32	45,54	6,51	47,95
14	18,43	30,45	51,12	33	47,07	5,16	47,77
15	19,94	29,12	50,94	34	48,48	3,91	47,61
16	21,44	27,80	50,76	35	49,99	2,58	47,43
17	23,10	26,33	50,57	36	51,47	1,28	47,25
18	24,49	25,10	50,41	37	52,91	0,00	47,09
19	25,96	23,80	50,24				

O primeiro conjunto foi utilizado apenas para estudos preliminares deste trabalho, enquanto que o segundo foi utilizado tanto nos estudos preliminares quanto para a construção do método em si (classificação, construção dos modelos multivariados, testes de previsão, além do estudo de otimização das condições).

V - 2.2) Análise dos padrões de alumínio em sílica

V - 2.2.1) Obtenção dos espectros

As amostras-padrão (tanto do 1º quanto do 2º conjuntos) foram depositadas em uma cela de polietileno específica para análises por EDXRF (ver Figura 10), cuja base é montada com um filme de politerftalato (ou Mylar®) bem esticado, a fim de se ter uma distribuição homogênea do feixe de raios-X incidente e, então, submetidas à irradiação, em triplicata, usando um equipamento comum EDXRF de bancada (modelo EDX700 da Shimadzu), equipado com um tubo de raios-X de ródio (Rh) metálico. As condições gerais de irradiação foram 10 mm de colimação do feixe incidente e 25% de tempo morto do detector.

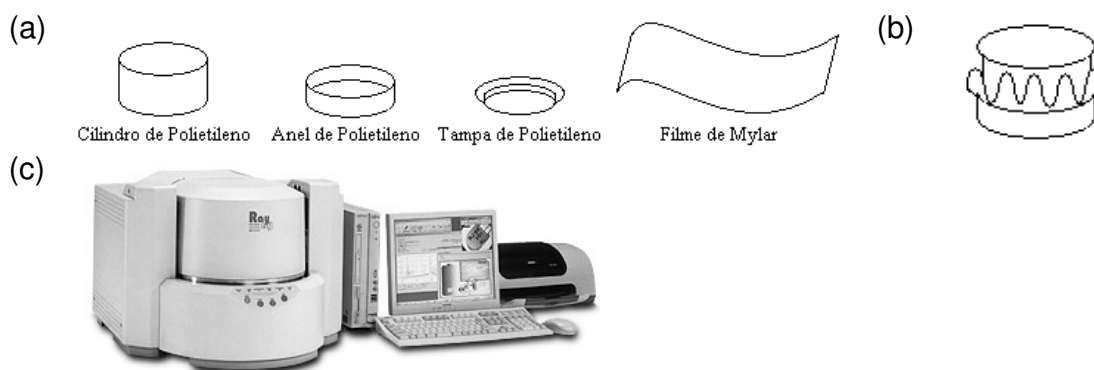


Figura 10: (a) Componentes da célula de XRF usada para a montagem da curva analítica de sílica com alumínio, (b) a célula pronta para ser irradiada e (c) o equipamento para as análises de XRF, tipo ED, modelo EDX 700, marca Shimadzu.

V - 2.2.2) Estudos preliminares com as amostras-padrão

V - 2.2.2.1) Análise por espectroscopia de raios-X a vácuo

Esta análise teve o objetivo de mostrar como deve ser feita a análise de átomos de baixo número atômico. Para isso, foi utilizado o primeiro conjunto de padrões e as irradiações das amostras foram feitas a vácuo durante 300 s, em

dois canais de energia de irradiação: (a) Sódio-Escândio (Na-Sc) e (b) Titânio-Urânio (Ti-U).

- Canal Na-Sc: 15 kV de voltagem, cujo intervalo de energia analisado variou de 0,00 a 20,48 keV e o passo de varredura foi de 0,01 keV.
- Canal Ti-U: 50 kV de voltagem, cujo intervalo de energia analisado variou de 0,00 a 40,92 keV e o passo de varredura foi de 0,02 keV.

O canal de irradiação Na-Sc é mais apropriado para análise de elementos leves, por utilizar uma voltagem mais baixa no tubo de Rh, excitando somente elementos que não necessitam de uma grande quantidade de energia para emitir raios-X. Já o canal de irradiação Ti-U pode ser utilizado para todos os elementos da Tabela Periódica, por utilizar uma voltagem mais alta no tubo de Rh, excitando também os elementos de número atômico mais alto.

Com as intensidades do pico $K\alpha$ do Al, foram montadas curvas de calibração univariadas (gráfico “Intensidade do pico $K\alpha$ do Al” x “% Al”) para o Al em cada um dos canais de irradiação utilizados. Também foi montada uma curva de calibração com o segundo conjunto de amostras-padrão com o canal Ti-U.

V - 2.2.2.2) Análise por espectroscopia de raios-X sem vácuo

Neste caso foram realizados dois tipos de calibração, a univariada e a multivariada.

V - 2.2.2.2.1) Calibração Univariada

Com os dois conjuntos de padrões mencionados anteriormente, pesaram-se cerca de 200 mg de cada padrão de alumínio em sílica, dentro de uma cela de fluorescência de raios-X, a qual foi irradiada durante 300 s (tempo escolhido aleatoriamente) e em triplicata. Este teste foi feito com o intuito de demonstrar o fato de que não é possível calibrar baixas concentrações de Al em SiO_2 , utilizando-se somente a intensidade do pico $K\alpha$ do Al, principalmente pelo fato do

Si gerar interferências espectrais, devido a sua proximidade com o Al na Tabela Periódica.

V - 2.2.2.2.2) Calibração multivariada

Com o segundo conjunto de padrões, pesaram-se cerca de 300 mg de cada padrão de alumínio em sílica dentro de uma célula de fluorescência de raios-X, a qual foi irradiada durante 150 s e em triplicata. Este teste foi feito com o intuito de demonstrar que a região de espalhamento da radiação proveniente do tubo de Rh, através de espectroscopia de raios-X aliado a quimiometria, possibilita a calibração de baixas concentrações de Al em matrizes com alta porcentagem de SiO₂. Primeiro, foi construída uma matriz de dados **X** onde cada amostra foi colocada como linhas da matriz, enquanto que cada valor de energia do espectro representa uma coluna, fornecendo uma matriz **X** (37 x 2047), cujos dados foram posteriormente centrados na média. Já o vetor **y** foi construído com os valores das porcentagens de Al de cada padrão. A calibração multivariada foi realizada com o uso da ferramenta quimiométrica PLS 1.

V - 2.3) Classificação multivariada

A mesma matriz do item V - 2.2.2.2.2 (calibração multivariada) foi analisada com a ferramenta PCA, com o intuito de se fazer uma análise exploratória inicial dos dados, a fim de verificar se há classificação das amostras conforme o teor de Al. Para isso, as amostras-padrão do conjunto 2, foram divididas em 3 subgrupos, de acordo com a %Al m/m (alta, média e baixa), que são:

- Subgrupo 1: Contém as amostras que possuem as menores concentrações de Al em sílica, indo de 0 a 15,5 % m/m Al em SiO₂ (Amostras 1 a 12).
- Subgrupo 2: Contém as amostras que possuem as concentrações intermediárias de Al em sílica, indo de 17 a 35 % m/m Al em SiO₂ (Amostras 13 a 25).

- Subgrupo 3: Contém as amostras que possuem as maiores concentrações de Al em sílica, indo de 36,5 a 53 % m/m Al em SiO₂ (Amostras 26 a 37).

V - 3) Otimização das condições de análises para XRF aliado a quimiometria

Para o estudo das condições de análises estudadas, foi utilizado o 2º conjunto de amostras-padrão com irradiações realizadas em atmosfera de ar com o canal de irradiação Ti-U. Os parâmetros estudados, via PCA e PLS 1, foram: (a) necessidade ou não de pré-tratamento dos espectros anterior as análises quimiométricas (PCA) e (b) tempo de irradiação (PCA e PLS 1).

V - 3.1) Otimização da classificação multivariada

V - 3.1.1) Otimização do tempo

O objetivo principal é verificar qual é o menor tempo necessário para se classificar os três grupos (conforme a %Al) das amostras do 2º conjunto. Assim, irradiaram-se as amostras-padrão em vários tempos de irradiação, indo de 75 a 225 s, com intervalos de 25 s entre si. O menor tempo que fornecesse bons resultados seria utilizado para avaliar a necessidade ou não de pré-tratamento para análises com PCA.

V - 3.1.2) Estudo do uso pré-tratamento dos espectros

O pré-tratamento via alisamento por média móvel tem por objetivo melhorar a variância explicada entre os componentes principais do PCA e diminuir a influência do ruído dos espectros. Assim, foram obtidos espectros (com o menor tempo possível) para classificar os três grupos de amostras-padrão e depois alisados por média móvel em quatro segmentos de tamanhos diferentes: (a) 9, (b)

19, (c) 29 e (d) 39 pontos por segmento. O valor da variância explicada foi analisado tanto para os espectros sem pré-tratamento quanto para aqueles que foram alisados. O melhor tamanho de segmento de alisamento seria aquele em que o valor da variância começasse a parar de ser alterado, indicando que a influência do ruído teria sido bastante minimizada.

V - 3.2) Otimização da calibração multivariada – Construção dos modelos de calibração e validação multivariada via PLS 1 para Al, Si e O

As amostras-padrão foram submetidas a tempos de irradiação de 75 s a 225 s, com uma variação de 25 s entre eles, com o intuito de verificação de qual tempo forneceria melhores parâmetros de calibração, sendo que, para cada tempo, uma nova matriz **X** era construída e seus dados eram centrados na média. Além disso, adicionaram-se dois novos vetores **y**: as concentrações de Si e O.

Curvas de calibração multivariada foram construídas usando-se PLS 1 para criar modelos para previsão de amostras, analisando-se o tempo de irradiação das amostras, a fim de se verificar qual era o mais apropriado para calibrar e validar o modelo. Já os modelos de validação multivariadas utilizaram as condições otimizadas escolhidas, as quais serão mostradas nos resultados e discussões.

V - 3.3) Testes de previsão para Al, Si e O pelo método otimizado

Para os testes de previsão são necessários 2 tipos diferentes de conjuntos: Um de treino (para a construção do modelo) e um de previsão. As características de cada conjunto (treino e previsão) foram vistas no Capítulo II.

Foram montados 3 grupos para testes de previsão, cada um com conjuntos de treino e de previsão, nos quais as “amostras desconhecidas” foram escolhidas

aleatoriamente. A constituição dos 3 grupos de conjuntos, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Constituição dos grupos estudados para os testes de previsão (%Al, %Si e %O estão listadas na Tabela 2).

Grupo	Conjunto	Nº de amostras	Nº das amostras constituintes
1	Treino	28	1 a 4, 6 a 9, 11 a 14, 16 a 18, 20 a 24, 26 a 28, 30, 31, 33, 34, 36 e 37
	Previsão	9	5, 7, 10, 15, 19, 25, 29, 32 e 35
2	Treino	28	1, 2, 4 a 8, 10, 11, 13 a 15, 17 a 19, 21, 22, 24 a 26, 28, 29, 31 a 33, 35 a 37
	Previsão	9	3, 9, 12, 16, 20, 23, 27, 30 e 34
3	Treino	27	1, 3 a 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18 a 20, 22, 23, 25 a 27, 29, 30, 32 a 35 e 37
	Previsão	10	2, 8, 11, 14, 17, 21, 24, 28, 31 e 36

V - 3.4) Testes de classificação para Al via SIMCA

Para este teste, utilizaram-se os mesmos conjuntos de previsão apresentados na Tabela 3. O desenvolvimento dos modelos foi realizado da seguinte forma: cada subgrupo (de alta, média e baixa %Al) do 2º conjunto de padrões foi processado separadamente com PCA, apenas removendo-se as amostras que seriam usadas como “amostras de previsão” para cada conjunto a ser analisado, a fim de determinar o número de PCs ideal para cada um deles. Por exemplo: Para a análise do “conjunto de previsão 1” (Tabela 3), as amostras constituintes deste conjunto foram removidas dos subgrupos (para o subgrupo de baixa %Al, as amostras removidas foram as de número 5, 7 e 10), obtendo-se 3 classes de Al (alta, média e baixa) cada uma com o número de PCs ideal a ela. Após a obtenção destas classes, usou-se o conjunto de previsão 1 para a classificação de suas amostras via SIMCA. O mesmo procedimento foi realizado para os conjuntos de previsão (da Tabela 3) 2 e 3, obtendo-se um total de nove modelos para as classes de concentração de Al (3 para cada conjunto, englobando um com alta concentração de Al, um de média e outro de baixa) para

o modelamento via SIMCA. O software The Unscrambler 9.2 foi usado para esta análise.

V - 3.5) Testes de previsão para amostras para fins cromatográficos de SiO₂ modificada com Al₂O₃

V - 3.5.1) Preparação de fases estacionárias com SiO₂ Kromasil e SiO₂ Polygosil

Para a aluminização da sílica (sistema reacional mostrado na Figura 11a) foi utilizado o método de aluminização descrito por Gushikem ^[38, 55], com algumas pequenas modificações, a fim de comparar este método com o desenvolvido por Chiaradia ^[37], tanto em relação ao rendimento da aluminização, quanto ao desempenho de separações cromatográficas. A aluminização foi feita através da imersão de 20 g de sílica (Kromasil ou Polygosil), previamente seca a vácuo a 150 °C, em 71,5 mL de uma solução 0,14 mol · L⁻¹ de isopropóxido de alumínio, Al(ⁱPrO)₃, em tolueno seco. A mistura foi aquecida até o refluxo sob atmosfera de N₂, durante 24 h. O sólido resultante foi filtrado, ainda sob atmosfera de N₂, em um filtro de Schlenck (Figura 11b) e lavado com tolueno e etanol. O solvente remanescente foi retirado através do uso de vácuo. A fim de se promover a hidrólise da ligação Al–O–R remanescente, a sílica modificada foi imersa em água bidestilada em meio neutro e deixada em repouso por 4-6 h. A mistura foi filtrada, lavada com água e finalmente seca a 125 °C. Os lotes de SiO₂ preparados para a análise foram SiKAl (SiO₂ Kromasil modificada com camada de Al₂O₃) e SiPAI (SiO₂ Polygosil modificada com camada de Al₂O₃).

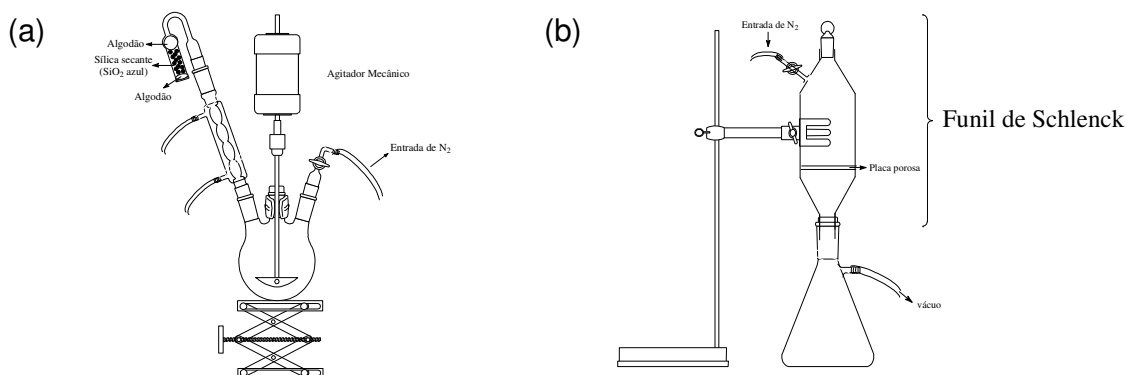


Figura 11: (a) Sistema reacional utilizado para a aluminização e (b) Funil de Schlenk.

V - 3.5.2) Preparação de outras fases estacionárias de SiO_2 com camada de Al_2O_3 ^[37]

As amostras modificadas de SiO_2 Rainin com camada de Al_2O_3 foram cedidas pela prof^a Dr^a Carol H. Collins do Laboratório de Pesquisas em Cromatografia Líquida (LABCROM) do IQ-Unicamp. Estas amostras foram preparadas pela aluna Mariza C. Chiaradia, onde a SiO_2 Rainin e $\text{Al}(\text{iPrO})_3$, reagem num frasco reacional dentro de um banho termostático, com temperatura e tempo de reação pré-estabelecidos.

Chiaradia fez dois tipos de estudos a fim de se verificar se havia ou não alteração na %Al que seria obtida no final do processo, os quais são:

- Variação do tempo de tempo de reação com temperatura fixa: Os tempos de reação estudados foram 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 8 h com temperatura do banho termostático da reação foi fixada a 80°C.
- Variação da temperatura do banho com de tempo de reação fixo: As temperaturas estudadas foram 0°C, 20°C, 40°C e 60°C com tempo de reação fixado em 8 h.

A nomenclatura das amostras segue a conforme as condições de preparação da SiO_2 “aluminizada” e dois exemplos são mostrados pela Figura 12.

(a)	<u>Al 10min</u>	(b)	<u>Al 0°C</u>
	amostra de FE "aluminizada" preparada com tempo de reação de 10 minutos		amostra de FE "aluminizada" preparada a 0°C

Figura 12: Exemplos de nomenclatura onde em (a) mostra nome de lote onde se variou o tempo de reação (neste caso foram 10 min) a temperatura fixa de 80 °C e em (b) onde se variou a temperatura do banho termostático (neste caso de 0°C) com tempo de reação fixado em 8 h.

V - 3.5.3) Testes de previsão aliando-se XRF com quimiometria

As previsões das amostras modificadas (Tabela 4) foram feitas com as condições já otimizadas. Neste caso, foram feitos dois testes de previsão: (a) um usando o 2º conjunto de amostras-padrão usadas para otimizar o método e (b) um com uma curva de calibração com padrões de SiO₂ marca Rainin com Al₂O₃, com %Al variando-se de 0 a 10% m/m (com intervalos de 1% de Al entre eles).

Tabela 4: Amostras reais analisadas utilizando o método otimizado

Amostra	Sílica empregada	%Al *	Amostra	Sílica empregada	%Al
Al 10min	Rainin	5,05	Al 0°C	Rainin	3,74
Al 20min	Rainin	3,90	Al 20°C	Rainin	3,17
Al 30min	Rainin	3,79	Al 40°C	Rainin	4,24
Al 1h	Rainin	2,99	Al 60°C	Rainin	3,85
Al 2h	Rainin	3,13	SiKAl	Kromasil	1,19
Al 4h	Rainin	4,02	SiPAI	Polygosil	1,47
Al 8h	Rainin	4,25			

* esta é a %Al fornecida por AAS.

V - 4) Análises de XAS para amostras de sílica modificadas com camada de Al₂O₃ e TiO₂

Para este estudo, foram analisadas fases estacionárias cromatográficas de SiO₂ com dois tipos diferentes de camada de óxido metálico (Al₂O₃ e TiO₂) sobre a sua superfície.

As amostras com camada de TiO₂ também foram cedidas pelo LABCROM do IQ-Unicamp. As análises de XAS com sílica modificadas com TiO₂ foram

apenas preliminares, a fim de estudar o que poderia ser obtido aliando-se esta técnica a quimiometria. Após algumas observações, foi feito o estudo quimiométrico dos espectros de XAS das amostras de sílica modificadas com camada de Al_2O_3 . As amostras estudadas foram SiPAI, SiKAI, AI30min, AI1h, AI4h, AI8h, AI0°C, AI20°C e AI60°C.

V - 4.1) Sílica com camada de TiO_2

As amostras de sílicas com camada de TiO_2 (Tabela 5) foram preparadas por pesquisadores diferentes, que lançaram mão de um procedimento geral para adição da camada de óxido metálico [35,56,57,58,59,60], mudando-se algumas variáveis, tais como tempo de banho, tipo de sílica, “agente metalizador” (TiCl_4 ou $\text{Ti}(\text{BuO})_4$) e temperatura da reação.

Em geral o método segue basicamente o seguinte procedimento experimental: Primeiro, é feito a secagem da SiO_2 a 120 °C por 24 h em estufa. Depois, o “agente metalizador” é adicionado à sílica seca, e esta mistura passa por agitação em agitador Vórtex até a homogeneidade. Depois, é transferida para banho de ultra-som, até que não haja mais o aparecimento de bolhas de ar. Posteriormente, esta mistura é colocada num banho termostatizado, durante um período de reação e com temperatura pré-estabelecidos. Depois da reação, a SiO_2 modificada é lavada com tolueno de 3 a 7 vezes. O excesso de tolueno da última lavagem é removido com o uso de estufa a 110 °C. Adiciona-se à SiO_2 metalizada uma solução de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HNO_3 para o processo de hidrólise. Finalmente, é feita a sua secagem a 110°C em estufa por 2-4 h para remover o resíduo volátil da hidrólise. Por último foram realizadas as análises de XAS destas amostras (Tabela 5) com XAS.

Tabela 5: Conjunto de amostras com camada de TiO_2 ^[56,58-60] submetidas à análise por XAS.

Amostra	Tipo de Sílica	Tempo do banho (h)	Temperatura da reação (°C)	Agente metalizador	%Ti
A₁	Astrosil	8	2	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	4,89
A₂	Astrosil	8	2	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	5,49
SiTiB₄	Davisil	12	110	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	4,00
SiTiCl 1	Davisil	12	110	TiCl_4	5,10
KT3	Kromasil	3	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,13
KT10	Kromasil	10	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	2,90
Ti1h	Kromasil	1	80	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	2,92
Ti4h	Kromasil	4	80	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,24
Ti10h	Kromasil	10	80	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,40
Ti60°C	Kromasil	8	60	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	2,64
Ti90°C	Kromasil	8	90	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	1,84
ST1	Kromasil	1	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	5,00
Tit3	Lichrospher	6	40	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	8,90
LiTi 1	Lichrospher	6	40	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	8,85
PolyTi 25 I	Polygosil	6	25	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	6,25
R₁	Rainin	8	2	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,37
RT1a	Rainin	1	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,12
RT1b	Rainin	1	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	3,07
RT1c	Rainin	1	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	2,13
RT4d	Rainin	4	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	1,93
RT4	Rainin	4	85	$\text{Ti}(\text{BuO})_4$	1,84

Os espectros de XAS das amostras foram obtidos na linha de Espectroscopia de Absorção de Raios-X Duros (Figura 13), pois o titânio é um átomo de peso médio (projeto XAS 997/01). Também foram usados óxidos de Si e de Ti puros (tanto na forma de rutilo quanto de anatásio) como padrões.

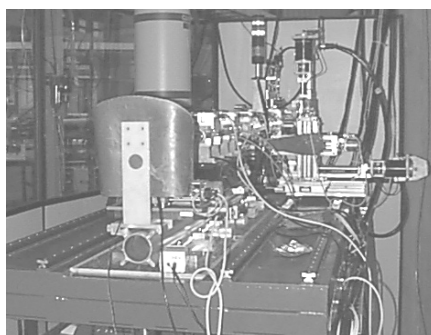


Figura 13: Espectrômetro de absorção de raios-X duros

O procedimento realizado, mostrado na Figura 14, é o seguinte: Pesaram-se 20 mg da amostra de sílica titanizada em um béquer de 10 mL, onde, posteriormente, foram adicionados 5 mL de álcool isopropílico. A mistura foi

agitada sob ultra-som até ficar homogênea e colocada em um sistema de filtração a vácuo que consistia de um kitassato (250 mL), um tubo “cilíndrico” de vidro, um suporte para filtro (preso ao kitassato) e uma membrana de acetato de celulose porosa Millipore (que ficava sobre o suporte, entre o kitassato e o tubo de vidro). No momento em que a amostra foi colocada para filtrar a vácuo, foram adicionados 15 mL de álcool isopropílico dentro do tubo de vidro (a fim de que houvesse uma melhor distribuição da amostra em solução, o que proporciona uma membrana de espessura mais homogênea). Após a filtração, a membrana foi colocada em suporte próprio do LNLS.

As amostras prontas foram levadas para análise na linha de Espectroscopia de Absorção de Raios-X Duros do LNLS (linha XAS). O monocromador usado foi o de Si(111), que é próprio para elementos com borda de absorção em energias mais baixas (inferiores a 8000 eV) . Este foi calibrado através do uso de um padrão de titânio metálico. O uso do programa 3-Win DCM foi necessário para se obterem os espectros de XAS.

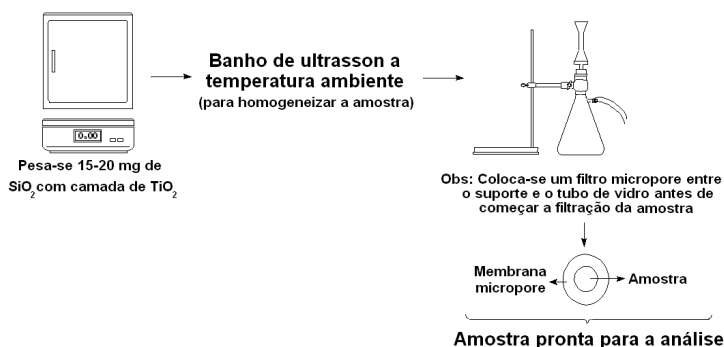


Figura 14: Preparação das amostras de sílica titanizada para análise por XAS.

V - 4.1.1) Determinação do número de coordenação do Ti e comprimento da ligação Ti-O da camada de TiO_2 sobre a superfície da sílica.

Os espectros de XAS foram analisados com o programa WinXAS 2.3, que contém muitos algoritmos numéricos úteis para as análises de espectros de XAS e

oferece uma interface simples *ab initio* teórico para o código FEFF. Uma análise de XAS completa necessita das seguintes etapas (1) correção do background, (2) normalização do espectro, (3) determinação do E_0 (E_0 = energia da borda de absorção de um determinado elemento), (4) ajuste da absorção atômica m_0 , (5) obtenção da transformada de Fourier e (6) refinamento da XAS. Neste estudo, os espectros de XAS tiveram seus níveis de fundo (ou “backgrounds”) corrigidos usando um algoritmo de ajuste polinomial a partir da região espectral anterior a pré-borda. Depois, a parte XANES foi normalizada para unidade de energia um pouco acima da borda de absorção do Ti (cerca de 5060 a 5200 eV). Para as análises na região EXAFS, padrões de óxido metálico foram correlacionados com seus dados usando valores conhecidos de número de coordenação (NC) e comprimento de ligação Ti-O. Esta etapa foi chamada “extração”, pois os dados (NC e comprimento de ligação Ti-O) são extraídos de padrões (TiO_2 rutilo e TiO_2 anatásio) puros. Após esta etapa, os espectros das amostras foram analisados comparando-se seus dados com aqueles obtidos a partir dos padrões (aplicando-se a Transformada de Fourier na parte EXAFS).

V - 4.1.2) Tratamento multivariado

Neste caso, utilizaram-se os espectros de XAS ao invés dos de XRF para a construção da matriz de dados \mathbf{X} . Como vetores \mathbf{y} , empregaram-se os valores de NC e comprimento de ligação Ti-O obtidos. Então se aplicaram o PCA e o PLS 1 à matriz \mathbf{X} . O objetivo foi verificar se há ou não tendências de classificação das amostras por tipo de sílica, agente metalizador, NC, comprimento de ligação Ti-O, entre outro parâmetros.

Quatro regiões diferentes foram estudadas para as análises quimiométricas: (a) o espectro todo (4860 a 5598 eV), (b) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti (4900 a 5100 eV), (c) somente a região XANES (4975 a 5094 eV) e (d) o pico de absorção do Ti (5100 eV).

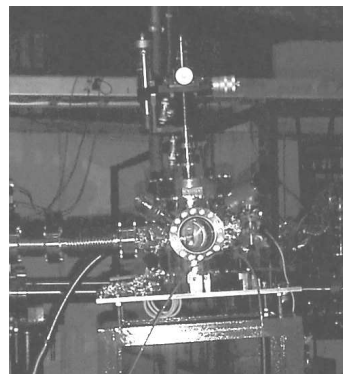
V - 4.2) Sílica com camada de Al_2O_3

Para a sílica aluminizada, utilizou-se a linha de espectroscopia de absorção de raios-X Moles do LNLS (Figura 15a – linha SXS), devido ao fato do Al ser um átomo leve (projeto SXS 996/01).

Pequenas porções das amostras (Tabela 6) foram distribuídas homogeneamente sobre uma fita de carbono dupla face de 2,0 cm x 0,7 cm (que já estava presa ao suporte de amostras, o qual possui duas placas de cerâmica fluorescente a radiação ultravioleta presas, uma de cada lado (em um lado a placa está na parte superior e no outro na inferior do suporte), a fim de se localizar o feixe de radiação. O mesmo procedimento foi feito com os padrões – Al_2O_3 puro e a 5% em sílica Kromasil e sílica Kromasil pura. Depois que as fitas com as amostras estavam prontas sobre o suporte, foi medida a distância entre a parte mais próxima da placa e o meio da amostra e depois, colocou-se o porta-amostra em uma câmara metálica da linha de SXS do LNLS (Figura 15b). As amostras foram submetidas a vácuo durante um período de 6 h (para a total retirada da água adsorvida sobre a superfície da sílica). Após este período, localizou-se o feixe na placa de porcelana e, então, foi-se alterando a posição do porta-amostra, a fim de se fazer as análises dos padrões e amostras. Aqui também foi utilizado o programa 3-Win DCM para se obterem os espectros.



(a)



(b)

Figura 15: (a) Espectrômetro de absorção de raios-X moles e (b) câmara em que se colocam as amostras no equipamento de SXS do LNLS.

Tabela 6: Características das amostras submetidas à radiação síncrotron na linha SXS e analisadas por PCA e suas variáveis.

Amostra	Tipo de Sílica	Tempo de banho	Temperatura do banho (°C)	% Al
SiKAl	Kromasil	6 h	120	1,19
SiPAI	Polygosil	6	120	1,47
Al 1h	Rainin	1 h	80	2,99
Al 20°C	Rainin	8 h	20	3,17
Al 0°C	Rainin	8 h	0	3,74
Al 30min	Rainin	30 mim	80	3,79
Al 4h	Rainin	4 h	80	4,02
Al 8h	Rainin	8 h	80	4,25
Al 60°C	Rainin	8 h	60	3,85

V - 4.2.1) Tratamento multivariado

A construção da matriz de dados **X** para os espectros de XAS é feita do mesmo modo que a empregada para os espectros de XRF, onde as linhas correspondem às amostras e as colunas correspondem aos valores de energias. Tanto o PCA quanto o PLS 1 (o vetor **y** é a %Al presente nas amostras) foram empregados para a análise dos espectros de XAS. O objetivo foi verificar se há ou não separação entre o tipo de sílica empregado nestas amostras, além de verificar se outros fatores, tais como temperatura empregada durante o processo de modificação da superfície, podem ser observados. Assim, pretendeu-se dar uma continuidade a este projeto com relação a análise de Al em matriz com alta quantidade de Si.

V - 5) Amostras mais complexas - aluminossilicatos

Há dois tipos de aluminossilicatos analisados nesse projeto: cimentos e zeólitos. O grupo das amostras de cimento Portland é constituído por 17 amostras de dois fabricantes diferentes (Votoran e Itambé), enquanto que o grupo das zeólitos consiste de 32 amostras, empregadas durante o processo de craqueamento de petróleo.

V - 5.1) Cimentos

As amostras de cimento Portland foram cedidas pelas indústrias Votoran (Cim1 a Cim15) e Itambé (CimQ2 e CimQ4), onde a composição das amostras é mostrada na Tabela 7. Foram montadas duas celas para cada amostra e as análises foram realizadas em duplicatas. As amostras foram irradiadas durante 200 s em duas condições específicas, conforme mostra a Tabela 8.

Tabela 7: Composição dos padrões de cimento.*

Amostra	Concentrações (%)						
	Ca	Si	Al	Fe	S	Mg	K
Cim1	31,99	13,04	2,68	1,27	1,28	2,73	0,56
Cim2	32,06	13,04	2,69	1,20	1,31	2,81	0,56
Cim3	30,30	13,99	2,88	1,30	1,21	2,80	0,58
Cim4	30,28	13,82	2,88	1,30	1,27	2,72	0,57
Cim5	31,91	13,31	2,62	1,34	1,27	2,89	0,56
Cim6	42,69	8,85	1,19	1,00	1,39	3,55	0,37
Cim7	43,49	8,51	1,13	0,97	1,32	3,52	0,37
Cim8	43,23	8,76	1,09	1,00	1,30	3,17	0,45
Cim9	43,20	8,84	1,12	1,01	1,22	3,17	0,46
Cim10	42,99	8,98	1,17	1,01	1,22	3,20	0,45
Cim11	35,81	11,35	2,12	1,08	1,27	2,90	0,48
Cim12	35,52	11,38	2,12	1,06	1,21	2,94	0,43
Cim13	36,02	11,24	2,07	1,06	1,33	2,92	0,43
Cim14	26,22	16,30	3,70	1,35	1,08	2,43	0,67
Cim15	27,07	15,92	3,56	1,33	1,06	2,51	0,66
CimQ2	39,04	11,81	2,02	0,74	0,65	2,31	0,20
CimQ4	40,98	10,17	1,31	1,29	1,15	1,15	0,43

* Fornecida pelos fabricantes.

Tabela 8: Condições específicas de análise em cada uma das atmosferas estudadas.

Atmosfera	Ar		Vácuo	
	Canal de varredura		Canal de varredura	
	Ti-U	Na-Sc	Ti-U	Na-Sc
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100
Voltagem (kV)	50	15	50	15
Corrente (μA)	40	260	30	160
Intervalo de energia (keV)	0,00 a 40,92	0,00 a 20,46	0,00 a 40,92	0,00 a 20,46
Passo de energia para varredura (keV)	0,02	0,01	0,02	0,01

Os espectros obtidos (sem tratamento prévio e submetidos a alisamento por média móvel) para as amostras de cimento foram tratados com o software The Unscrambler 9.2, sendo centrados na média anteriormente as análises com as técnicas quimiométricas PCA e PLS 1, durante todo o intervalo de energia analisado. Também outros elementos além do Al foram estudados por PLS 1.

V - 5.2) Zeólitos

As amostras de zeólitos sintéticos (Tabela 9) foram cedidas pela química Claudete H. Bernardes da Petrobrás para análise de Al. Objetivou-se a construção dos modelos de calibração e de validação cruzada para este metal via PLS 1. Também se estudou outros elementos presentes nestas amostras, que são: C, Na, P_2O_5 , V, Fe, Ni, Cu, Sb e Re_2O_3 (teor de terras raras na forma de óxido).

Um fato importante acerca dos zeólitos é que a sua superfície sofre uma alteração conforme o tempo de uso durante o processo de craqueamento de petróleo, na qual uma camada de carbono tende a crescer sobre o catalisador, inativando-o. Há três 3 diferentes estado de uso: (a) em equilíbrio (o estado ideal para uso e sua superfície está livre da camada de carbono), (b) exausto (quando a camada de carbono começa a crescer e (c) gasto (quando esta camada carbônica está completa.

Assim o objetivo, além de quantificar o Al com XRF aliada a quimiometria, é determinar o estágio de uso das mesmas no craqueamento do petróleo (equilíbrio, exausto e gasto) com PCA. Alguns aspectos físicos¹ (Tabela 10) tais como índice de acessibilidade (AAI), área total (AE), cristalinidade (DRX), fator de gás (FG), volume de microporos (MiPV) e área de mesoporos (MSA) também foram avaliados por PLS 1. As 32 amostras foram irradiadas durante 200 s (em triplicatas) em atmosfera de ar. Seus espectros foram arranjados numa matriz de dados, centrados na média, alisados com segmentos de 19 pontos via média móvel e posteriormente submetidos ao PCA e ao PLS 1.

¹ As siglas dos parâmetros físicos estão listadas conforme a linguagem usada pelo fabricante.

Tabela 9: Zeólitos estudados utilizando-se XRF aliada a quimiometria.

amostra	Catalisador	AE m ² /g	Concentrações em %						Concentrações em ppm				condição
			Al	Na	Fe	C	Re ₂ O ₃	V	Ni	Cu	Sb	P ₂ O ₅	
1	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	NI*
2	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	exausto
3	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	exausto
4	U-220	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	NI
5	U-220	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	NI
6	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	exausto
7	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
8	U-220	175	22,7	0,21	0,34	0,1	2,3	1418	927	24	105	11037	NI
9	U-220	173	22,7	0,21	0,34	0,11	2,29	1394	938	21	102	11168	equilíbrio
10	U-220A	192	21,22	0,21	0,32	0,25	2,16	1180	634	24	105	14432	equilíbrio
11	U-220A	192	21,22	0,21	0,32	0,25	2,16	1180	634	24	105	14432	equilíbrio
12	U-220	173	22,7	0,21	0,34	0,11	2,29	1394	938	21	102	11168	exausto
13	U-220	175	22,7	0,21	0,34	0,1	2,3	1418	927	24	105	11037	NI
14	U-220	174	22,7	0,21	0,33	0,12	2,2	1350	897	29	114	10980	NI
15	U-220	172	22,65	0,21	0,34	0,14	2,33	1430	932	24	122	10084	NI
16	U-220	170	22,8	0,21	0,32	0,43	2,26	1346	839	19	97	10283	NI
17	U-220A	192	21,22	0,21	0,32	0,25	2,16	1180	634	24	105	14432	NI
18	U-220A	193	21,22	0,22	0,33	0,21	2,25	1225	729	24	130	15076	NI
19	U-220A	189	21,27	0,22	0,33	0,25	2,29	1197	729	24	112	14413	NI
20	U-220A	188	21,43	0,22	0,31	0,2	2,18	1215	622	22	88	14294	NI
21	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	equilíbrio
22	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	gasto
23	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	exausto
24	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	exausto
25	U-220A	192	21,48	0,23	0,32	0,25	2,18	1199	680	18	108	13987	exausto
26	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	equilíbrio
27	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	equilíbrio
28	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	equilíbrio
29	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	equilíbrio
30	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	exausto
31	U-220A	187	21,22	0,28	0,31	0,31	2,16	959	501	29	91	16081	NI
32	U-220	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	gasto

* NI = Nenhuma informação.

Tabela 10: Valores dos aspectos físicos: índice de acessibilidade (AAI), Área total (AE), Cristalinidade (DRX), Fator de gás (FG), volume de microporos (MiPV) e área de mesoporos (MSA)

Amostra	AAI	AE	DRX	FG	MiPV	MAS	Amostra	AAI	AE	DRX	FG	MiPV	MSA
1	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58	17	13,2	192	27,7	0,129	0,064	54
2	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58	18	12,2	193	27,9	0,11	0,063	58
3	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58	19	12,1	189	27,9	0,104	0,063	56
4	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58	20	12,8	188	27,4	0,081	0,062	57
5	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58	21	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58
6	NI *	NI	NI	NI	NI	NI	22	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58
7	NI	NI	NI	NI	NI	NI	23	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58
8	12	175	25,5	0,118	0,057	53	24	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58
9	11,3	173	25,3	0,124	0,056	52	25	12,4	192	28,6	0,066	0,063	58
10	13,2	192	27,7	0,129	0,064	54	26	NI	NI	NI	NI	NI	NI
11	13,2	192	27,7	0,129	0,064	54	27	NI	NI	NI	NI	NI	NI
12	11,3	173	25,3	0,124	0,056	52	28	NI	NI	NI	NI	NI	NI
13	12	175	25,5	0,118	0,057	53	29	NI	NI	NI	NI	NI	NI
14	11,3	174	26,4	0,108	0,057	53	30	NI	NI	NI	NI	NI	NI
15	11,4	172	24,8	0,135	0,055	53	31	12,4	187	25,6	0,12	0,06	59
16	11,8	170	25,6	0,074	0,054	54	32	NI	NI	NI	NI	NI	NI

* NI = Nenhuma informação

V - 6) Análises por espectroscopia de raios-X com fonte de radioisótopo (realizadas na TU Delft)

Nesta etapa, as amostras analisadas foram os padrões do 2º conjunto, quando cada uma foi colocada numa célula própria para análise por raios-X. Os padrões foram irradiados em triplicata e os espectros foram obtidos usando-se o software MAESTRO®-32 V6 (tipo Multichannel Analyzer Emulation) para Windows da ORTEC.

As condições gerais de irradiação são: fonte de ^{241}Am , atmosfera de ar e intervalo de energia de 0,00 a 279,28 keV, com resolução de 0,034 keV. Dois tempos diferentes de irradiação foram usados: 75 s e 225 s. Também, duas regiões foram analisadas: (1) o intervalo de todo o espectro e (2) a região entre 30 a 90 keV, a qual engloba o pico de espalhamento Compton para aquela fonte.

Os espectros foram processados matematicamente na seguinte ordem: (i) calculou-se a média das triplicatas para cada amostra, a qual foi seguida pela (ii) construção da matriz de dados, (iii) centrando-se os dados na média e com a subsequente (iv) análise quimiométrica com o software The Unscrambler 9.2, da CAMO. Para a análise via PCA, as amostras-padrão foram subdivididas nos mesmos 3 subgrupos, conforme a %Al presente.

Primeiro, as amostras foram irradiadas na sua forma “in natura”, ou seja, sem nenhuma preparação prévia antes das irradiações. Depois estas foram pastilhadas a fim de se obter uma superfície mais homogênea e ter uma melhor distribuição do feixe de raios-X.

Após estudar qual seria a melhor maneira de estudar a classificação dos 3 subgrupos, foram feitos testes de previsão para o Al, onde o conjunto de previsão é constituído pelas amostras-padrão 4, 15, 17, 24 e 33, enquanto que o de treino é constituído pelas demais (exceto pelas de números 12, 13 e 14, o que será explicado mais adiante).

V - 7) Análises por espectroscopia de raios gama **(realizadas na TU Delft)**

Dois tipos de amostras foram analisados por esta metodologia: sílica com camada de Al_2O_3 (Tabela 11) para fins cromatográficos e amostras de zeólitos (Tabela 9).

Tabela 11: Amostras de fase estacionária com camada de Al_2O_3 submetidas à análise por NAA.

Amostra	Tempo de banho	Temperatura do banho (°C)	% Al
Al 0°C	8 h	0	3,74
Al 20°C	8 h	20	3,17
Al 40°C	8 h	40	4,24
Al 60°C	8 h	60	3,85
Al 10min	10 min	80	5,05
Al 20min	20 min	80	3,90
Al 30min	30 min	80	3,79
Al 1h	1 h	80	2,99
Al 2h	2 h	80	3,13
Al 4h	4 h	80	4,02
Al 6h	6 h	80	4,25
Al 8h	8 h	80	4,25

No caso das amostras Al 0°C, Al 20°C, Al 1h e Al 4h havia 2 amostras do mesmo lote e foram designadas como, por exemplo, Al0°C_1 e Al0°C_2.

As análises foram realizadas pela pesquisadora Anneke K. Ammerlaan, da TU Delft, que é a responsável pelas análises de NAA naquela instituição. Em geral, os espectros são constituídos por 8092 canais de energia, variando de 0 a 300 keV com intervalos de 0,037 keV. O tempo de aquisição para cada espectro é de 5 min com tempo de decaimento de 10 s.

Capítulo VI – Resultados e Discussão

VI - 1) Análises com XRF

Tanto os itens 1.1 quanto 1.2 deste capítulo empregaram somente os conjuntos de amostras-padrão confeccionados.

VI - 1.1) Estudos preliminares

VI - 1.1.1) Análises por espectroscopia de raios-X a vácuo

Foram montadas as curvas analíticas para as amostras-padrão do primeiro conjunto, tanto para os canais de irradiação Na-Sc e Ti-U (Figuras 16 e 17, respectivamente). Em ambos os canais, calculou-se a intensidade média do pico $K\alpha$ do Al a fim de se fazer a curva analítica do Al. Observa-se que para o canal Na-Sc, a curva analítica para Al mostrou que, com o aumento da concentração de Al, a intensidade do sinal no pico $K\alpha$ do Al (a 1,48 keV) tende a crescer, conforme mostra a Figura 16. Outro fato observado é que a amostras-padrão 19% m/m de Al é problemática e interfere na calibração (Figura 16a) e, ao se retirá-la, o perfil da curva melhora (ver Figura 16b), onde o quadrado do coeficiente de regressão de linear (R) também tem uma melhora bastante considerável, indo de ~0,77 a 0,92.

Com o canal Ti-U, ainda se verifica o mesmo comportamento para ambos o conjuntos (Figura 17) ao se relacionar a intensidade do pico $K\alpha$ do Al e a %Al presente nas amostras. Percebe-se que, para o 1º conjunto, praticamente não há variação do valor de R (onde neste caso, $R \sim 0,79$), conforme mostra a Figura 17a. Já a calibração do segundo conjunto (Figura 17b) apresenta um valor de R bastante melhorado ($R \sim 0,94$) quando comparado ao verificado para o 1º conjunto, pelo fato de possuir um maior número de amostras. Pela Figura 17b,

ainda é possível verificar na curva analítica a presença de alguns subgrupos também com comportamento exponencial, os quais têm o formato de “escamas” (por exemplo: entre as amostras com 0,5 a 8% de Al há um deles) e também se verifica que a amostra com 53% de Al não se encaixa na curva.

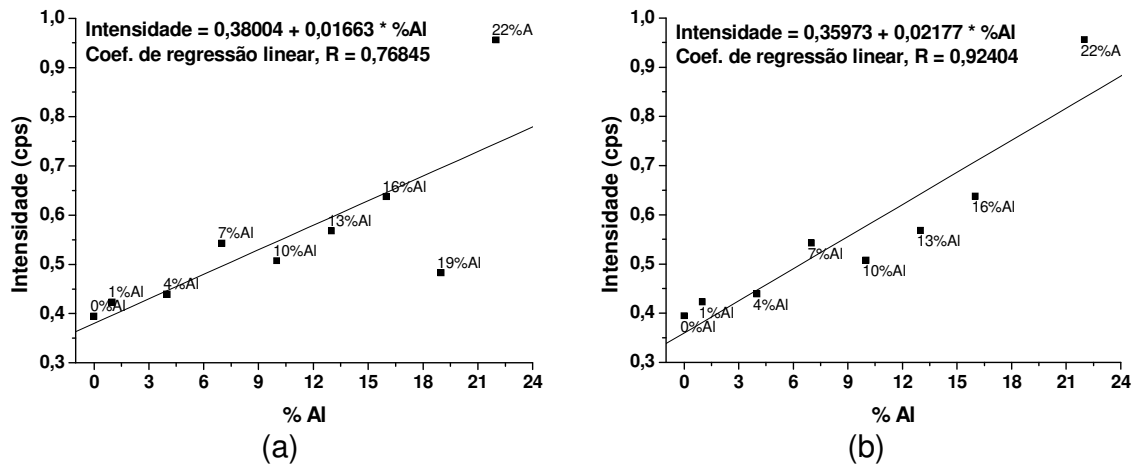


Figura 16: Curva analítica para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão $K\alpha$ para as amostras-padrão do 1º conjunto, irradiadas a vácuo para o canal Na-Sc, onde em (a) tem-se a curva com todas as amostras e em (b), sem a amostra 19% Al m/m.

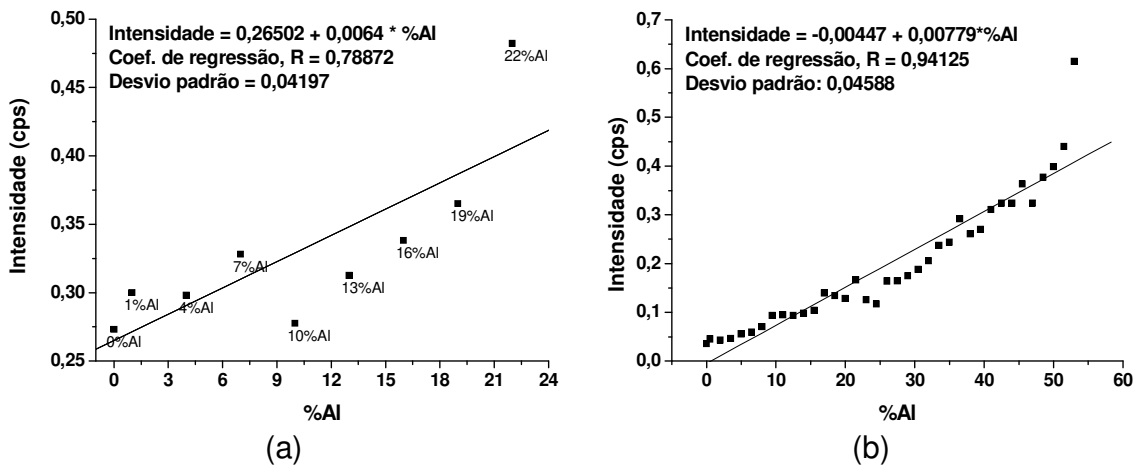


Figura 17: Curva analítica univariada para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão $K\alpha$ para as amostras-padrão irradiadas a vácuo e no canal Ti-U para o (a) 1º e o (b) 2º conjuntos.

Como a voltagem no canal Na-Sc é mais baixa, obteve-se uma correlação entre “intensidade do pico” vs concentração de Al um pouco inferior daquela obtida

para o canal de Ti-U. A voltagem mais alta do canal de Ti-U faz com que o Al e o Si sofram fluorescência, mas também ocorre intenso espalhamento por parte da radiação incidente, e assim pode se dizer que provavelmente a região de espalhamento da radiação incidente está influenciando na calibração de Al em SiO_2 .

A formação das “escamas” (Figura 17b) nas amostras-padrão do conjunto 2 é de auto-absorção entre Si e Al (este efeito faz com que o Si emita fótons característicos sobre aqueles já produzidos pelo feixe de raios-X da fonte, excitando também o Al intensificando o sinal deste último), que é intensificado nas amostras de misturas de óxidos. Esta probabilidade pode ser reforçada pelo fato de nenhuma das amostras puras (amostras 0% - SiO_2 - e 53% - Al_2O_3) estarem fora destas “escamas”.

VI - 1.1.2) Análises por espectroscopia de raios-X sem vácuo

VI - 1.1.2.1) Calibração univariada

Conforme foi mencionado na Parte Experimental, é praticamente impossível calibrar alumínio utilizando-se Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X sem nenhum tipo de correção ou condições especiais (como, por exemplo, uso de vácuo e/ou tempo longo de irradiação) devido a interferências entre o Al e o Si. Isto é mostrado a partir da construção de uma curva analítica (Figura 18) para cada conjunto de amostras-padrão, a partir das intensidades médias na linha de fluorescência $K\alpha$ do Al (1,48 keV) com irradiações realizadas em atmosfera de ar (tempo de irradiação de 300 s) e sem o uso da ferramenta quimiométrica para cada amostra.

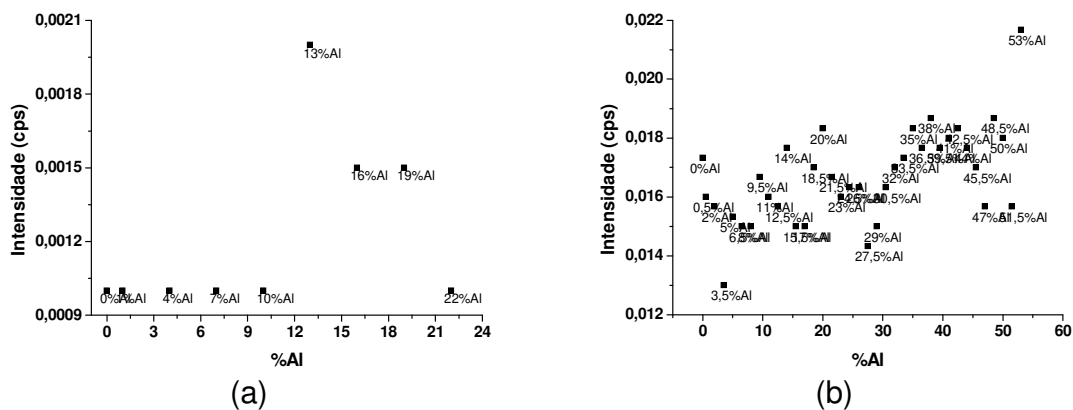


Figura 18: Curva analítica univariada para o alumínio a partir das intensidades do seu pico de emissão K α para as amostras-padrão irradiadas em atmosfera de ar do (a) 1° e (b) 2° conjuntos.

VI - 1.1.2.2) Calibração multivariada

Usando-se o PLS 1 para o 2° conjunto de padrões, observa-se a possibilidade de se calibrar Al em SiO₂ (Figura 19), com um coeficiente de regressão adequado (0,997), indicando que há bons indícios para o desenvolvimento do método. Os demais parâmetros quimiométricos (slope, offset, raiz quadrada do erro de calibração multivariada - RMSEC) resultantes desta calibração multivariada estão listados na Tabela 12.

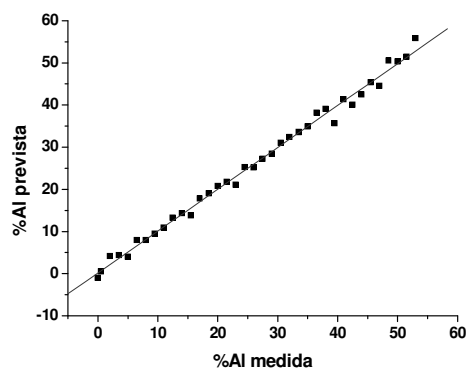


Figura 19: Curva analítica obtida usando-se o espectro todo (adicionando-se dados de espalhamento) de raios-X, aliado ao método quimiométrico PLS 1.

Tabela 12: Parâmetros quimiométricos obtidos para a calibração de Al, usando-se toda a região espectral e 150 s de irradiação

Parâmetro	Resultado
Offset	0,180
RMSEC	1,330

VI - 1.1.2.3) Classificação multivariada

Os dados preliminares obtidos para classificação multivariada mostram que é possível separar os três subgrupos de amostras-padrão do 2º conjunto (Figura 20a). A componente principal PC4, embora influencie apenas com 2% da variância dos dados, é quem está separando os subgrupos. Foi possível verificar a presença de algumas amostras problemáticas (“outliers”), que são as de número 14, 27 e 37, sendo separadas das demais pelo eixo da PC1. Já a amostra 29 está fora do seu subgrupo, encontrando-se no subgrupo 2 ao invés do subgrupo 3.

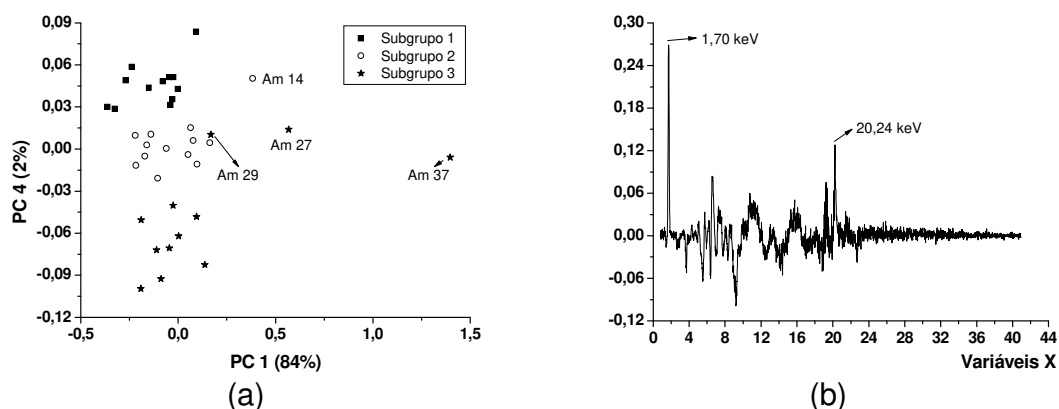


Figura 20: Gráfico de (a) escores e (b) loadings para a PC4 obtidos via PCA pela média dos espectros das 37 amostras-padrão de Al_2O_3 misturado a SiO_2 irradiadas em ar.

A fim de se verificar o que causa a separação dos subgrupos pelo eixo da PC4, obteve-se o gráfico de loadings para esta componente principal (Figura 20b), sendo observadas fortes influências dos picos $K\alpha$ do Si (1,70 keV) e do pico de Espalhamento Rayleigh da fonte (pico a 20,24 keV). Conforme pode ser visto na Figura 20b, quanto maior for a concentração de Si e/ou a intensidade do pico

Rayleigh, mais positivo é o valor da PC4, portanto, mais para cima estará a amostra no eixo desta PC.

Os “outliers” encontrados são fortemente influenciados pela PC 1, que, conforme o seu gráfico de loadings (Figura 21), é influenciada principalmente pelos picos a 19,20 keV e 21,58 keV sendo, respectivamente, os picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Espalhamento Compton da fonte. Assim, quanto maior o espalhamento, maior será o valor desta PC, ou seja, mais para a direita estará a amostra, podendo-se concluir que as amostras-padrão 14, 27 e 37 espalham mais que as demais, devido provavelmente a uma maior quantidade de água presente nelas.

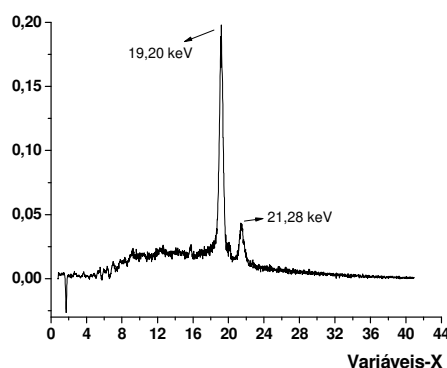


Figura 21: Gráfico de loadings obtidos para a PC1 para o canal Ti-U.

Para verificar se algumas das amostras “outliers” poderiam influenciar o modelo de calibração multivariada, observou-se o gráfico de resíduos das amostras e verificou-se que as amostras 29 e 37 apresentam alto “leverage” e, por isso, têm uma influência maior no modelo que as demais; elas podem ser ou não “outliers”. Já as amostras 14 e 27 que, conforme a Figura 20a, estão muito distantes das demais, não foram detectadas como “outliers” no gráfico de resíduos (Figura 22). Por isso, decidiu-se manter essas amostras para a otimização das análises.

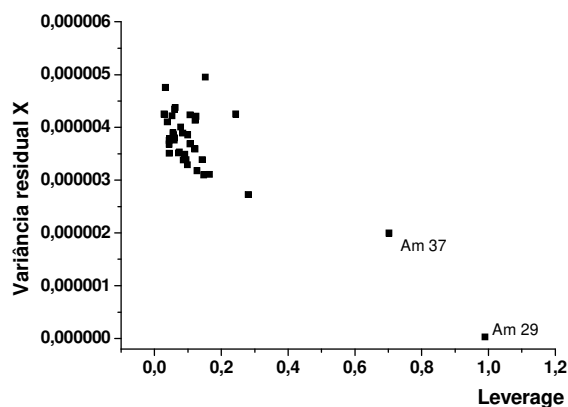


Figura 22: Gráfico de resíduos obtido através da análise por PCA para as amostras-padrão.

VI - 1.2) Otimização das condições de análises para XRF aliada a quimiometria

VI - 1.2.1) Classificação multivariada

Todas as análises para a classificação das amostras foram realizadas com a ferramenta PCA e todos os resultados dos parâmetros estudados serão mostrados nos itens a seguir.

VI - 1.2.1.1) Otimização do tempo de irradiação em espectros sem pré-tratamento

Neste caso, pode-se verificar que uma boa classificação entre os três subgrupos de amostras-padrão estudados já é alcançada com 75 s de irradiação (Figura 23) e por isso, com o intuito de só classificar amostras, aumentar o tempo de irradiação seria desnecessário.

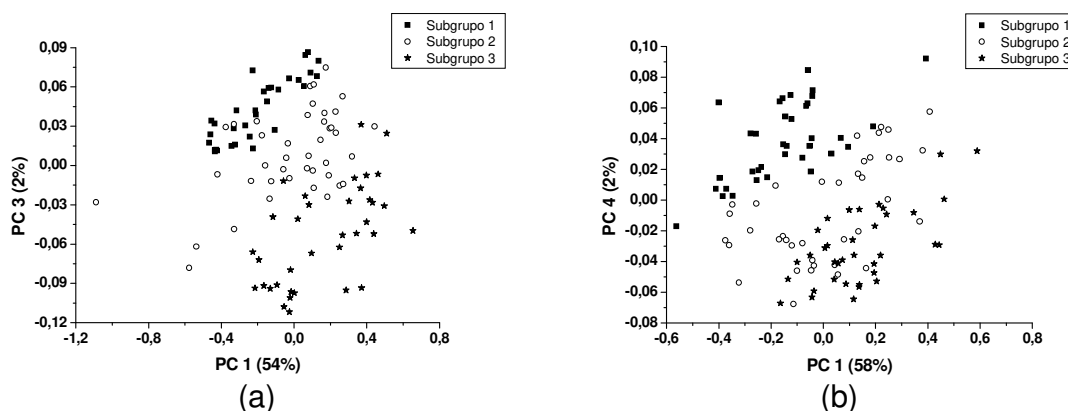


Figura 23: Gráfico de escores do PCA mostrando os 3 subgrupos de amostras-padrão, para (a) 75 s e (b) 225 s de irradiação.

É possível verificar que, tanto para 75 s como para 225 s de irradiação, o valor de variância explicada é baixo, indicando que o ruído nas análises influenciam bastante na classificação. Por isso, decidiu-se alisar os espectros a fim de minimizar a influência do ruído. Os resultados são mostrados a seguir.

VI - 1.2.1.2) Estudo do uso de pré-tratamento dos espectros

VI - 1.2.1.2.1) Espectros pré-tratados com alisamento por média móvel

Como 75 s são suficientes para separar os três subgrupos de amostras-padrão, os espectros foram alisados com segmentos nos 4 tamanhos testados (9, 19, 29 e 39 pontos) e submetidos ao PCA (Figura 24). As separações obtidas com os espectros alisados (Figura 24a-d) foram posteriormente comparadas àquela obtida para os espectros sem pré-tratamento (Figura 23a).

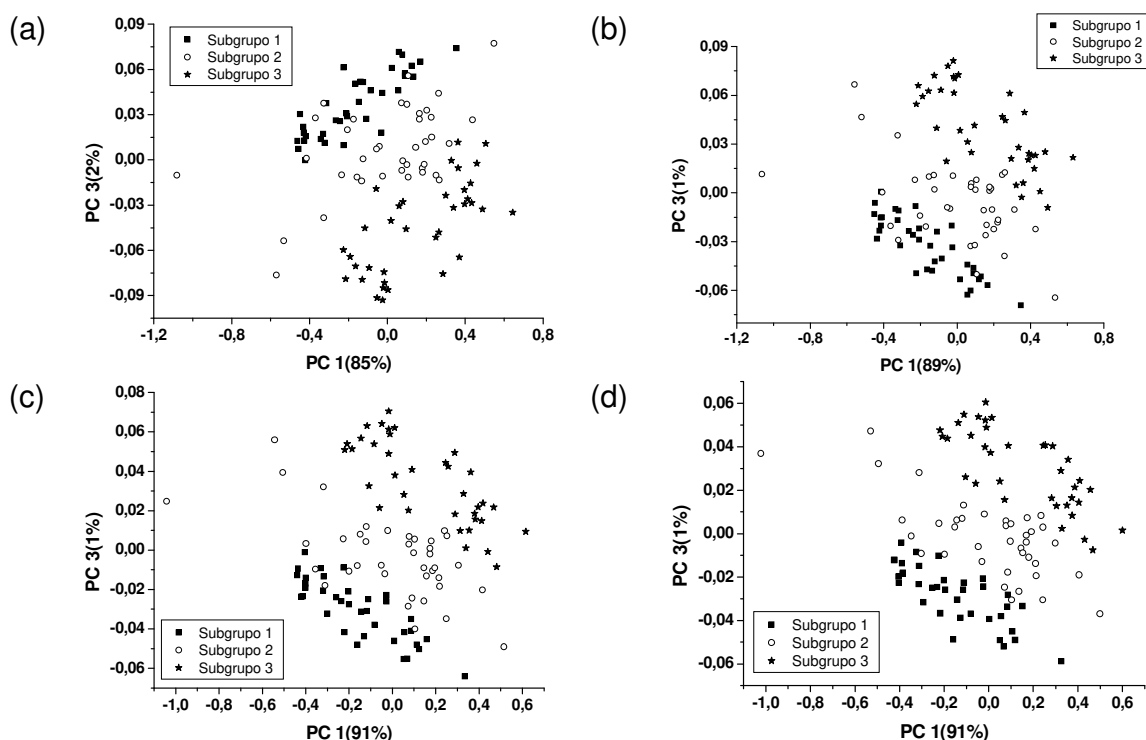


Figura 24: Gráfico de escores do PCA obtido para a análise dos 3 subgrupos de amostras para os espectros alisados por média móvel com segmentos de (a) 9, (b) 19, (c) 29 e (d) 39 pontos.

Observa-se que em todos os gráficos a separação dos três grupos de amostras é facilmente vista através do eixo da PC3. Sem um pré-tratamento, a variância explicada pelas amostras é baixa, indicando que há muito ruído nos espectros. Os valores de variância explicada para os gráficos da Figura 24 são listados na Tabela 13.

Tabela 13: Valor da variância explicada para as PC 1 e PC 3 de acordo com o tamanho do segmento alisado.

Pré-tratamento imposto aos espectros	Variância explicada (%)	
	PC 1	PC 3
Sem alisamento	54	2
Alisado com segmentos de 9 pontos	85	2
Alisado com segmentos de 19 pontos	89	1
Alisado com segmentos de 29 pontos	91	1
Alisado com segmentos de 39 pontos	91	1

A Tabela 13 mostra que se alisando os espectros com segmentos a partir de 29 pontos tem se o melhor valor de variância explicada tanto para a PC 1 como

para a PC 3, indicando que o ruído que poderia atrapalhar os resultados foi minimizado. Também se verifica que não é necessário aumentar o tamanho do segmento, pois o valor da variância explicada não se altera com alisamento com segmentos de 39 pontos. Além disso, alisamento com segmentos com muitos pontos retira informações importantes dos espectros, não alisando somente ruídos, mas alisando picos de baixa intensidade que são importantes para a análise das amostras. Por isso, escolheu-se fazer o alisamento dos espectros com segmentos de 29 pontos.

VI - 1.2.2) Construção dos modelos de calibração e validação para análise das concentrações de Al, Si e O

Todas as análises para a confecção dos modelos de calibração, validação de Al, Si e O das amostras foram realizadas com a ferramenta PLS 1 e todos os resultados dos parâmetros estudados são mostrados nos itens a seguir.

VI - 1.2.2.1) Análise de outros tempos de irradiação em espectros alisados

As curvas de regressão para a calibração do Al, Si e O em cada tempo de irradiação, com o uso de todo o espectro, são mostradas nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente, enquanto que a Tabela 14 mostra os parâmetros estudados para a calibração destes 3 elementos por PLS 1.

Para o Al, observam-se os excelentes perfis para a calibração do Al (Figura 25), em todos os tempos de irradiação. Com isso, pode se dizer que a quimiometria foi muito importante para a calibração deste elemento, pois em Fluorescência de Raios-X convencional, sua análise seria bastante dificultada por este ser um elemento de número atômico Z baixo ($Z_{Al} = 13$), além do fato de estar em uma matriz de sílica, na qual haveria sobreposição espectral, pois o Si tem número atômico muito próximo ao do Al na Tabela Periódica ($Z_{Si} = 14$). A quimiometria conseguiu distinguir o Al do Si através do feixe de raios-X incidente

(proveniente do tubo de Rh) espalhado pela amostra, pois cada elemento, dependendo do número atômico, pode espalhar de forma diferenciada e a uma maior ou menor extensão. É possível observar que, para o coeficiente de correlação do modelo de calibração (CCC) e do slope (parâmetro que indica o ajuste da curva, sendo que quanto mais próximo de 1 estiver, melhor é o ajuste), seus valores melhoram com o aumento do tempo de irradiação. No caso do erro fornecido pela calibração, representado pelo RMSEC (RMSEC, do inglês *root mean square error of calibration* – Raiz quadrada do erro de calibração), seus valores diminuem com o aumento de exposição das amostras a irradiação com raios-X. A partir de 175 s, observa-se que os valores de CCC e de slope praticamente permanecem constantes, enquanto que o RMSEC é ligeiramente melhor a 225 s. Também, como quase não há variação dos parâmetros, seria completamente desnecessário irradiar a tempos maiores que 225 s e, por isso, escolheu-se este tempo de irradiação (225 s) como o ideal para montar o modelo de validação (Figura 28a), onde apenas 3 LVs são necessárias para a sua construção (Figura 28b). No caso do Si, também se verificam bons modelos de calibração nos diversos tempos (Figura 26), os quais também apresentam bons valores de slope, CCC e RMSEC (Tabela 14). Similarmente ao Al, a mesma tendência de melhorar os valores dos parâmetros com o aumento de tempo é observada para o Si, sendo o melhor valor de RMSEC obtido com 225 s, escolhendo este tempo de irradiação para a construção do modelo de validação (Figura 29a). Isto se deve provavelmente ao fato do Si e Al serem vizinhos na Tabela Periódica, e por isso apresentarem similaridades em relação à interação com raios-X. Para a construção do modelo de validação cruzada também são necessárias 3 LVs (Figura 29b). Também é possível construir modelos de calibração para o oxigênio devido a sua alta concentração nas amostras-padrão (Figura 27). Este elemento já apresenta bons modelos de calibração a partir de 175 s, onde seus CCC, slope e RMSEC (Tabela 14) são praticamente constantes e, por isso, para construir o modelo de validação deste elemento (Figura 30a), neste tipo de amostra não seria necessário irradiar por mais tempo. A Figura 30b mostra apenas 3 LVs são necessárias para validar o modelo do oxigênio.

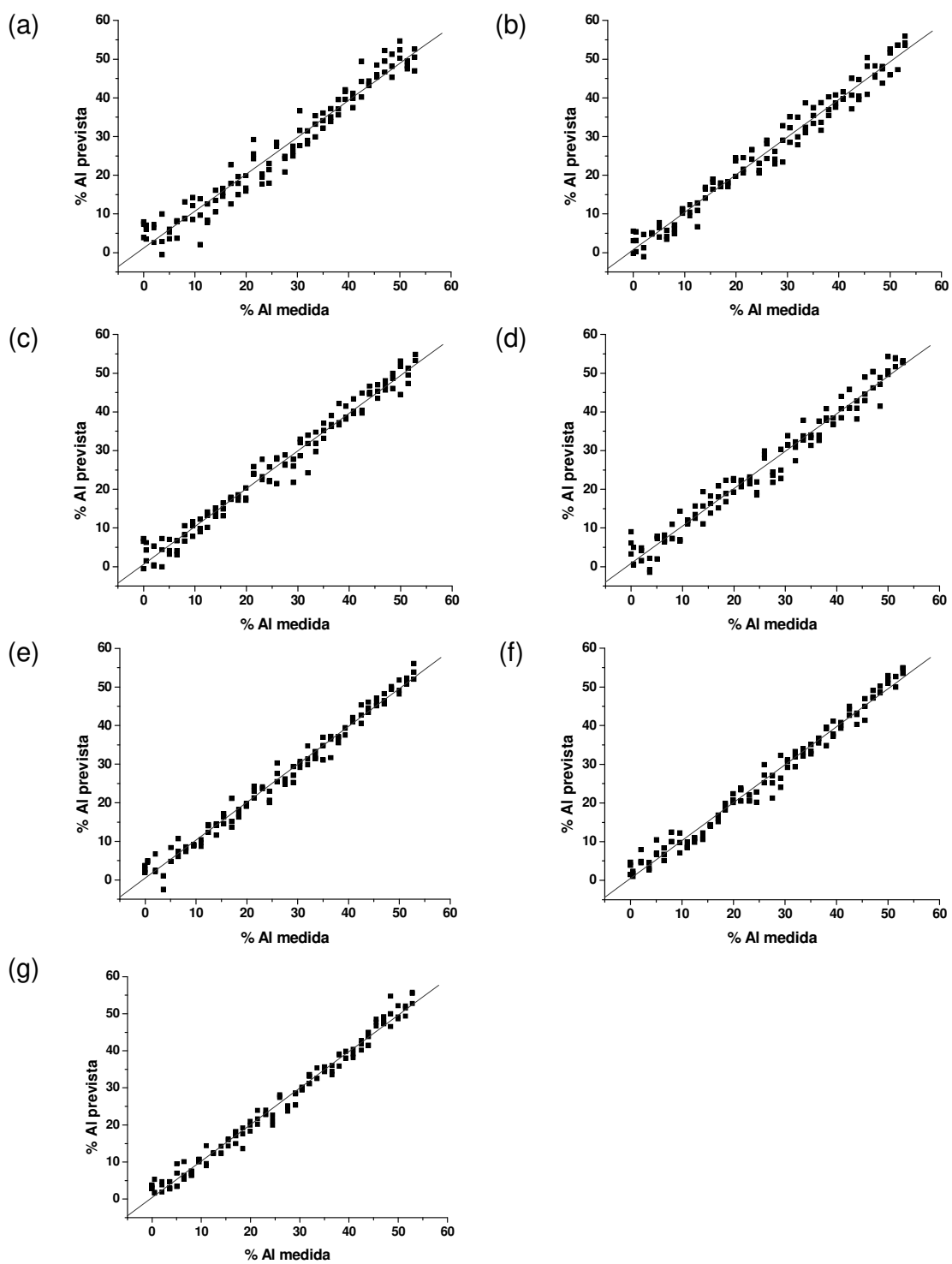


Figura 25: Modelos de calibração construídos para o Al via PLS 1 para (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação.

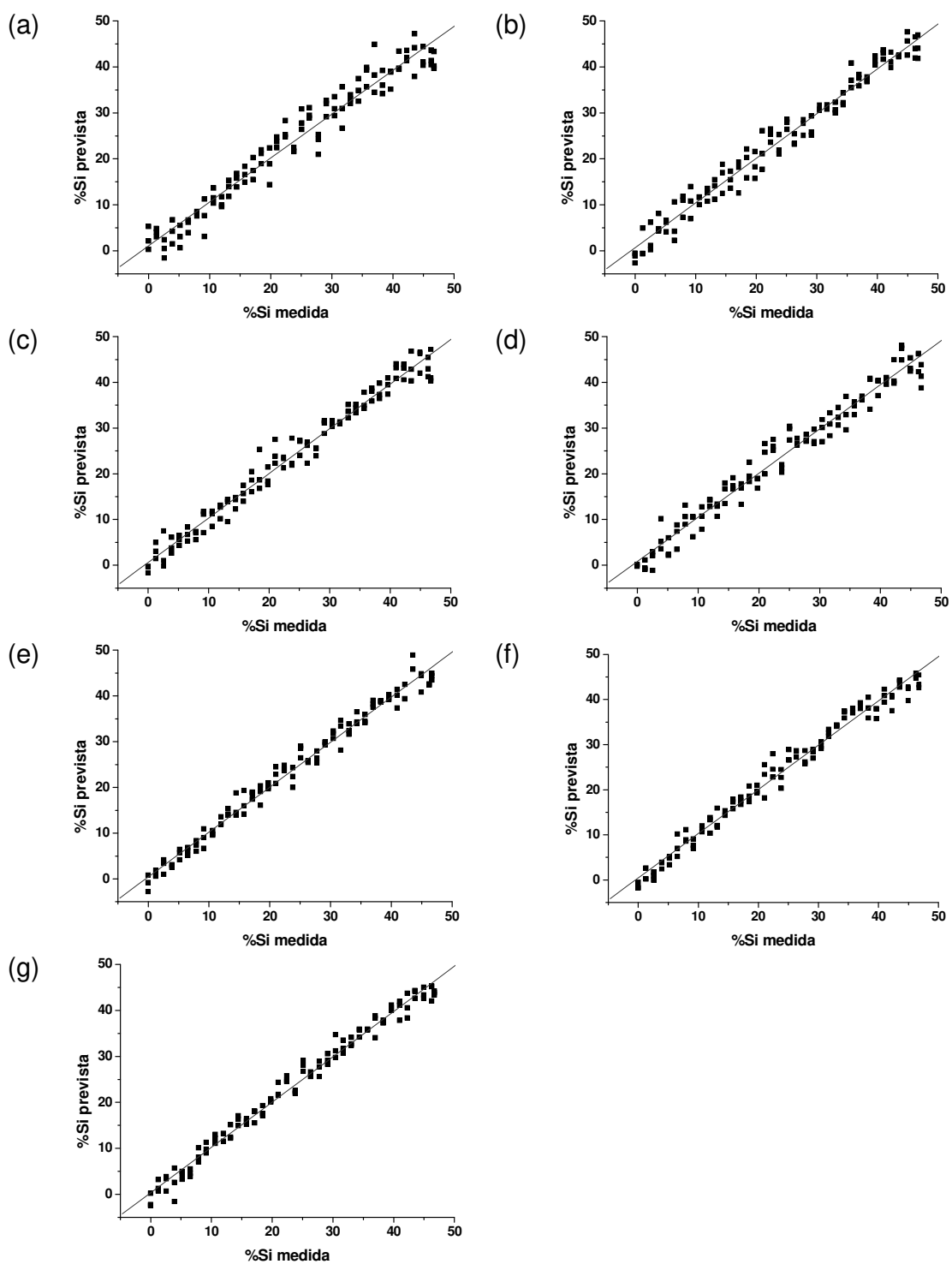


Figura 26: Modelos de calibração construídos para o Si via PLS 1 para (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação.

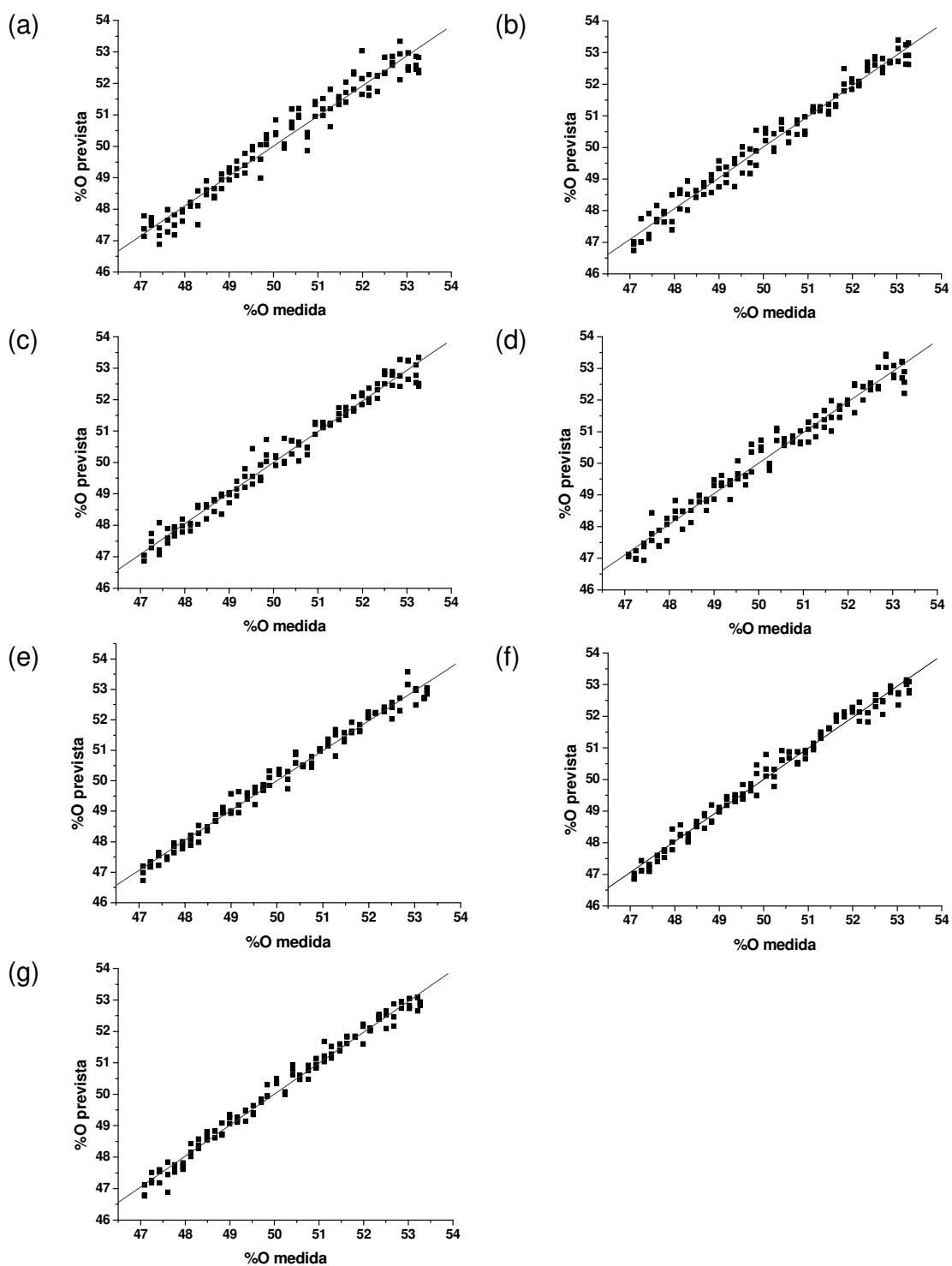
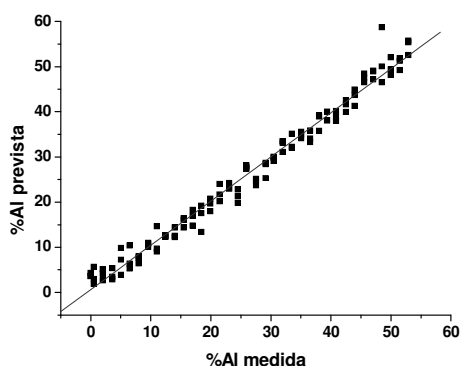


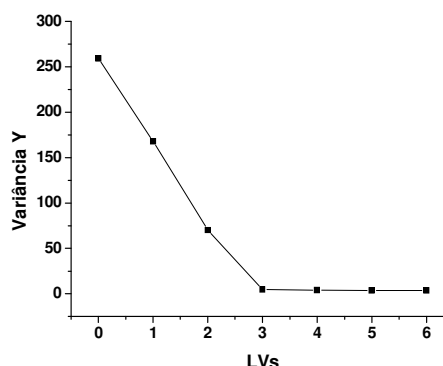
Figura 27: Modelos de calibração construídos para o oxigênio via PLS 1 para (a) 75 s, (b) 100 s, (c) 125 s, (d) 150 s, (e) 175 s, (f) 200 s e (g) 225 s de irradiação.

Tabela 14: Parâmetros para os modelos de calibração, obtidos por PLS 1, para os diferentes tempos de radiação estudados, usando-se toda a região espectral na calibração do Al, Si e O.

Tempo (s)	Parâmetro	Elemento		
		Al	Si	O
75	Slope	0,954411	0,954425	0,954304
	CCC	0,976940	0,976947	0,976885
	RMSEC	3,406886	3,008273	0,398649
100	Slope	0,972042	0,972049	0,971981
	CCC	0,985922	0,985925	0,985891
	RMSEC	2,667989	2,355872	0,312157
125	Slope	0,975380	0,975393	0,975275
	CCC	0,987613	0,987620	0,987560
	RMSEC	2,503632	2,210442	0,293231
150	Slope	0,966658	0,966675	0,966522
	CCC	0,983187	0,983196	0,983118
	RMSEC	2,913585	2,572411	0,341211
175	Slope	0,982650	0,982650	0,982645
	CCC	0,991287	0,991287	0,991284
	RMSEC	2,101751	1,856121	0,245674
200	Slope	0,981223	0,981230	0,981162
	CCC	0,990567	0,990571	0,990536
	RMSEC	2,186457	1,930551	0,255953
225	Slope	0,984850	0,984853	0,984823
	CCC	0,992396	0,992398	0,992382
	RMSEC	1,963950	1,734262	0,229744



(a)



(b)

Figura 28: (a) Modelo de validação cruzada para o Al com amostras irradiadas durante 225 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes.

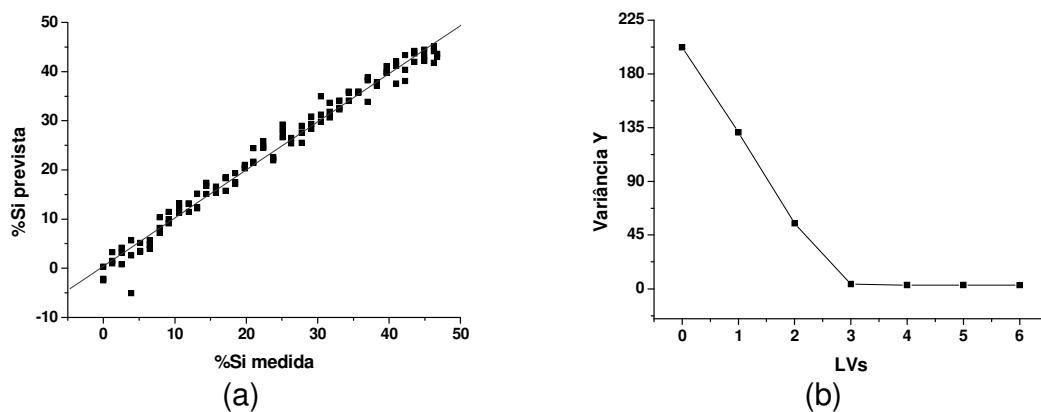


Figura 29: (a) Modelo de validação cruzada para o Si com amostras irradiadas durante 225 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes.

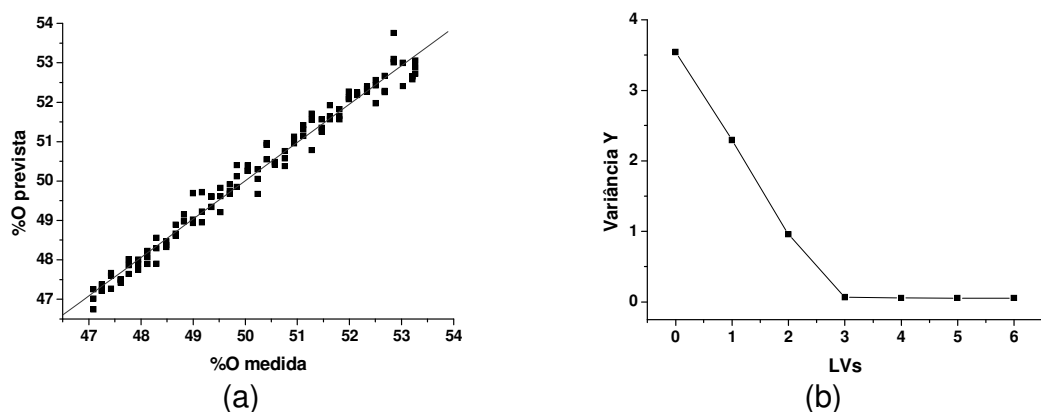


Figura 30: (a) Modelo de validação cruzada para o oxigênio com amostras irradiadas durante 175 s (melhor tempo) e seu (b) gráfico de variáveis latentes.

Para a validação, foi possível obterem bons valores de slope, coeficiente de calibração e para a validação (CCV) para todos os elementos estudados (Al, Si e O). O melhor valor de erro para validação dentre os modelos ($\sim 0,28$), chamado de RMSECV (RMSECV, do inglês *root mean square error of cross validation* – Raiz quadrada do erro de validação cruzada) foi obtido para o oxigênio, provavelmente pelo fato deste ser o elemento mais abundante nas amostras. Bons valores de RMSECV também foram verificados para Al e Si. Como o Al e o Si têm o tempo de irradiação ideal igual a 225 s, adotou-se este tempo para otimizar as análises de PLS 1 e para fazer testes de previsão das amostras-padrão e das amostras de SiO₂ modificada com óxido de Al para fins cromatográficos. Todos os resultados para a validação destes elementos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados obtidos para a validação cruzada de cada elemento estudado para o seu tempo de irradiação ideal.

Parâmetro	Elemento		
	Al	Si	O
Slope	0,978098	0,978100	0,973164
CCV	0,990397	0,990399	0,988989
RMSECV	2,207905	1,949651	0,276130

VI - 1.3) Testes de previsão

VI - 1.3.1) Análise das amostras padrão

Os resultados da previsão de Al, Si e O, juntamente com seus desvios para os conjuntos de previsão 1, 2 e 3, são mostrados nas Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente. Para a construção dos modelos de calibração para Al, Si e O previamente aos testes de previsão, foi utilizada a condição otimizada para cada elemento (Al e Si – 225 s de irradiação / O – 175 s de irradiação). O erro mostrado nas tabelas são erros relativos, calculados da seguinte forma:

$$\text{erro relativo (em \%)} = \frac{\text{valor experimental} - \text{valor verdadeiro}}{\text{valor verdadeiro}} \times 100$$

Tabela 16: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 1.

Amostra	%Al		Erro (%)	%Si		Erro (%)	%O		Erro (%)
	Real	Prevista		Real	Prevista		Real	Prevista	
5	5,05	6,17	22,18	42,27	41,28	2,34	52,68	52,55	0,25
7	8,01	8,40	4,87	39,65	39,32	0,83	52,34	52,29	0,10
10	12,48	12,79	2,48	35,71	35,44	0,76	51,81	51,78	0,06
15	19,94	18,95	4,96	29,12	29,52	1,37	50,94	51,06	0,24
19	25,96	27,24	4,93	23,80	22,67	4,75	50,24	50,09	0,30
25	35,07	35,27	0,57	15,76	15,58	1,14	49,17	49,15	0,04
29	40,89	40,31	1,41	10,62	11,13	4,80	48,49	48,63	0,29
32	45,54	47,73	4,81	6,51	4,58	29,65	47,95	47,69	0,54
35	49,99	48,20	3,58	2,58	4,16	61,24	47,43	47,64	0,44

Tabela 17: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 2.

Amostra	%Al		Erro (%)	%Si		Erro (%)	%O		Erro (%)
	Real	Prevista		Real	Prevista		Real	Prevista	
3	2,03	3,92	93,10	44,94	43,27	3,72	53,03	52,81	0,41
9	11,01	11,06	0,45	37,00	36,96	0,11	51,99	51,98	0,02
12	15,47	16,09	4,01	33,06	32,52	1,63	51,47	51,39	0,16
16	21,44	22,21	3,59	27,80	28,08	1,01	50,76	50,67	0,18
20	27,55	25,31	8,13	22,40	24,38	8,84	50,05	50,31	0,52
23	32,00	32,44	1,38	18,47	18,67	1,08	49,53	49,48	0,10
27	38,03	38,73	1,84	13,14	12,53	4,64	48,83	48,74	0,18
30	42,54	41,57	2,28	9,16	10,01	9,28	48,30	48,41	0,23
34	48,48	50,05	3,23	3,91	4,17	6,65	47,61	47,42	0,40

Tabela 18: Testes de previsão para cada amostra do conjunto de previsão 3.

Amostra	%Al		Erro (%)	%Si		Erro (%)	%O		Erro (%)
	Real	Prevista		Real	Prevista		Real	Prevista	
2	0,52	2,90	457,69	46,27	45,40	1,88	53,21	52,93	0,53
8	9,56	10,53	10,15	38,29	37,43	2,25	52,15	52,04	0,21
11	14,03	13,49	3,85	34,34	34,81	1,37	51,63	51,69	0,12
14	18,43	16,91	8,25	30,45	31,79	4,40	51,12	51,29	0,33
17	23,10	23,96	3,72	26,33	25,94	1,48	50,57	50,47	0,20
21	29,16	28,22	3,22	21,00	21,03	0,14	49,84	49,98	0,28
24	33,52	32,77	2,24	17,12	17,79	3,91	49,36	49,44	0,16
28	39,37	39,43	0,15	11,96	11,91	0,42	48,67	48,66	0,02
31	43,95	43,61	0,77	7,92	8,21	3,66	48,13	48,18	0,10
36	51,47	49,70	3,44	1,28	1,86	45,31	47,25	47,46	0,44

É possível verificar que bons resultados de previsão para a determinação da concentração de Al são obtidos a partir de 8 % Al m/m, onde os erros de previsão são, em geral, menores que 5 %. Para a amostra com 5% m/m de Al observa-se que um resultado de previsão satisfatório é obtido, porém o seu erro é alto (~ 22 %). Já para amostras com concentrações de Al menores que 5% os resultados de previsão são ruins com erros bastante elevados (> 90%). Assim, um limite de detecção inicial para este metal seria de 8 %.

Um resultado semelhante é obtido para as previsões da concentração de Si nas amostras-padrão, onde bons valores de previsão e erros menores que 5 % são obtidos para testes com amostras a partir de 8 % m/m de Si . Concentrações com 6,5 % Si m/m ou menores apresentam previsões ruins com altos erros (entre 29 e 62 %). Esta semelhança entre os resultados de previsão para Si e Al se deve

a proximidade destes elementos na Tabela Periódica. Ainda com relação aos resultados de previsão para Al e Si, estes poderiam ser melhorados se o conjunto de amostras-padrão fosse aumentados com variações pequenas (da ordem 0,1 % m/m) destes metais, a fim de se produzir um sistema mais robusto.

Já os melhores resultados de previsão, com baixos erros (<1%), são obtidos para o oxigênio, talvez por possuir uma menor variação da sua porcentagem nas amostras analisadas, fornecendo um modelo mais robusto. Além disso, pode se dizer que provavelmente o oxigênio não é influenciado nem pela alta ou baixa porcentagem de Al e Si presentes. Ele seria calibrado somente pelo espalhamento da radiação.

VI - 1.3.2) Análise de amostras reais de sílica aluminizada

Para esta análise foram utilizadas as amostras listadas na Tabela 4. Também foi necessário realizar dois testes de previsão. O primeiro teste foi realizado com as amostras-padrão usadas para otimizar o método. Já o segundo utilizou uma curva de calibração com 10 padrões de SiO_2 marca Rainin, misturados com Al_2O_3 , com a porcentagem de Al variando-se de 0 a 10% m/m (com intervalo de 1% de Al entre eles). Pela Tabela 19, verifica-se que, para o primeiro teste de previsão (coluna “previsão 1”), os valores obtidos são bastante ruins, pois há diferenças entre as sílicas empregadas nas aluminizações (a grande maioria emprega SiO_2 Rainin) e a dos padrões, indicando a grande influência que o tamanho das partículas de SiO_2 exerce nas previsões. Assim, um novo teste de previsão foi realizado, onde cada lote de fase estacionária foi irradiado em triplicata, com um novo modelo de calibração (2º teste de previsão). Somente com SiO_2 Rainin, houve uma melhora nos valores de previsão (coluna “previsão 2” – a qual mostra os valores das triplicatas) para as amostras aluminizadas com este tipo de sílica, confirmando a influência da sílica. Tanto a previsão utilizando-se as amostras-padrão confeccionadas com SiO_2 Baker Analyzed quanto à com padrões de sílica Rainin foram feitas com as condições de análise otimizadas para PLS 1, ou seja, espectro alisados com segmentos de 29 pontos e 225 s de

irradiação/amostra. A amostra Al 4h não foi submetida a uma segunda previsão devido ao fato de ter ocorrido a quebra do frasco que a continha.

Tabela 19: Testes de previsão de Al de amostras reais de SiO₂ aluminizadas para fins cromatográficos.

Amostra	SiO ₂ empregada	%Al	Previsão 1		Previsão 2	
			%Al	Erro * (%)	%Al	Erro (%)
Al 10min	Rainin	5,05	2,31	- 54,3	3,52	-30,34
					3,67	-27,43
					3,56	-29,56
Al 20min	Rainin	3,90	6,08	55,9	3,78	-5,00
					3,51	-8,26
					3,94	0,90
Al 30min	Rainin	3,79	-7,45	- 296	3,56	-6,07
					3,47	-8,50
					3,97	4,85
Al 1h	Rainin	2,99	4,36	45,8	3,19	6,59
					3,07	2,64
					3,43	14,75
Al 2h	Rainin	3,13	-4,26	- 236	3,65	16,65
					3,64	16,23
					3,49	11,60
Al 4h	Rainin	4,02	2,45	- 39,1	-	-
Al 8h	Rainin	4,25	-3,10	- 173	3,53	-16,99
					3,60	-15,25
					3,68	-13,44
Al 0°C	Rainin	3,74	-4,57	- 222	3,50	-6,36
					3,56	-4,89
					3,57	-4,44
Al 20°C	Rainin	3,17	5,60	76,7	3,52	10,95
					3,92	23,53
					3,70	16,85
Al 40°C	Rainin	4,24	5,47	29,0	3,76	-11,39
					3,86	-8,99
					4,05	-4,43
Al 60°C	Rainin	3,85	-18,24	- 574	3,54	-8,16
		3,98	3,38		3,59	-6,70
					3,41	-11,27
SiKAl	Kromasil	1,19	1,55	30,3	2,20	49,32
					2,31	57,01
					2,35	59,93
SiPAI	Polygosil	1,47	4,31	193	1,90	60,00
					1,91	60,17
					2,01	68,49

* Erro = erro relativo

VI - 1.4) Testes de classificação das amostras-padrão

A Tabela 20 mostra os resultados de classificação via SIMCA para os três conjuntos de previsão (ver Tabela 3) com 10% de nível de significância (conhecido como “valor-p”, usado para avaliar a significância dos efeitos observados ou variações: um pequeno valor-p implica que há pouco risco de concluir erroneamente que o efeito observado é real). Para isso, as amostras de cada conjunto de previsão seriam classificadas conforme o seu teor de Al nos subgrupos (divididos conforme a %Al) previamente estabelecidos para as análises de PCA.

Tabela 20: Resultados de classificação para as amostras-padrão via SIMCA

Conjunto de previsão 1				Conjunto de previsão 2				Conjunto de previsão 3			
Nº da amostra	Subgrupo *			Nº da amostra	Subgrupo			Nº da amostra	Subgrupo		
	1	2	3		1	2	3		1	2	3
5	X	X		3	X	X		2	X		
7	X			9	X	X		8	X	X	
10	X	X		12	X	X		11	X	X	
15	X	X		16	X	X	X	14	X	X	
19	X	X		20	X	X	X	17	X	X	X
25		X	X	23		X	X	21	X	X	X
29		X	X	27		X	X	24		X	
32		X	X	30		X	X	28		X	X
35			X	34			X	31		X	X
			X				X	36			X

“X” mostra onde a amostra foi classificada / *Subgrupos (teor de Al): 1 (baixa), 2 (média) e 3 (alta)

Observa-se que os resultados de SIMCA para as amostras-padrão foram ruins, a quais foram classificadas, em sua maioria, em dois subgrupos. Ao se observar os resultados de PCA para estas amostras (por exemplo, ver Figura 23) é possível notar que há uma sobreposição entre os três subgrupos, nos quais se basearam os conjuntos de treino. Este fato explica o resultado ruim, pois o SIMCA focaliza as similaridades entre os membros de uma mesma classe e uma “amostra nova”, a qual será reconhecida como membro de uma classe se esta for suficientemente semelhante aos outros membros da classe em questão. Com esta

sobreposição entre os subgrupos (e portanto, suas as amostras têm características semelhantes), nos quais se basearam os conjuntos de treino, e o fato das amostras desconhecidas serem comparadas a estes e atribuídas conforme a sua semelhança a estes conjuntos, daí o resultados ruim.

VI - 2) Análises com XAS

VI - 2.1) Sílica modificada com camada de TiO_2

VI - 2.1.1) Análises com XAS sem o uso de ferramentas quimiométricas

Essas análises são importantes para fornecer valores de número de coordenação (NC) e comprimento de ligação. No caso da sílica com camada de TiO_2 , esta análise foi importante para se obter o NC e o comprimento da ligação Ti-O para a maioria das amostras (Tabela 21). Os espectros de XAS para as amostras RT1c, RT4 E RT4d não foram obtidos devido a problemas durante a aquisição de dados. Os demais espectros (já normalizados) são mostrados na Figura 31.

Tabela 21: % Ti, números de coordenação (NC) e comprimento da ligação Ti-O em sílicas modificadas

Amostra	%Ti	NC	Ti-O (Å)	Amostra	%Ti	NC	Ti-O (Å)
A ₁	4,89	4,14	1,96	ST1	5,00	6,18	1,94
A ₂	5,49	3,80	1,96	Tit3	8,90	4,72	1,96
SiTiB ₄	4,00	5,49	1,95	LiTi 1	8,85	5,50	1,95
SiTiCl 1	5,10	4,94	1,96	PolyTi 25 I	6,25	4,47	1,96
KT3	3,13	6,20	1,95	R ₁	3,37	4,92	1,96
KT10	2,90	3,65	1,96	RT1a	3,12	4,52	1,95
Ti1h	2,92	5,00	1,95	RT1b	3,07	4,08	1,96
Ti4h	3,24	4,72	1,95	RT1c	2,13	-	-
Ti10h	3,40	4,89	1,95	RT4d	1,93	-	-
Ti60°C	2,64	4,62	1,96	RT4	1,84	-	-
Ti90°C	1,84	5,74	1,98				

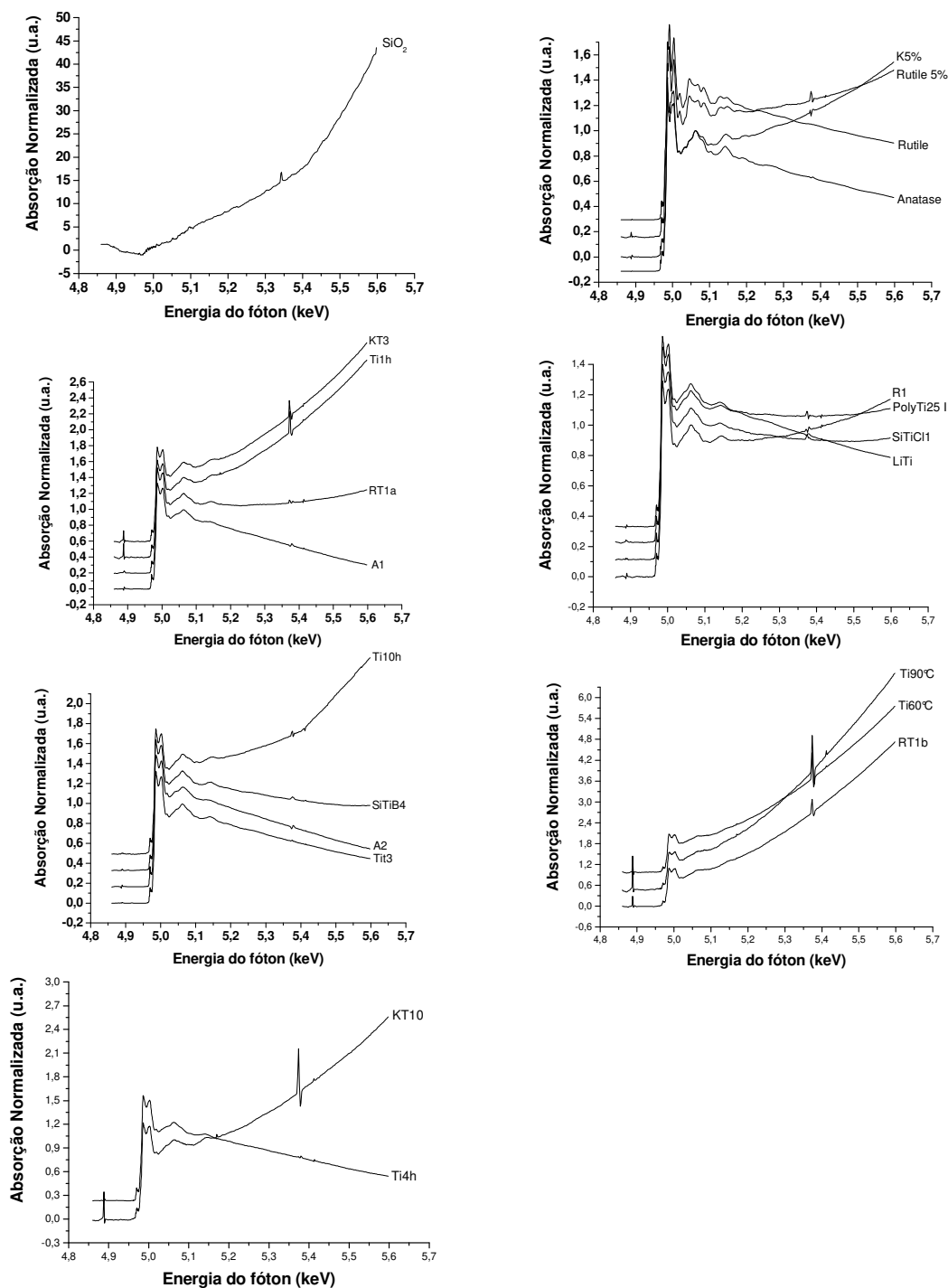


Figura 31: Espectros de XAS para todas as amostras analisadas.

Pela Figura 31, observa-se que algumas amostras tem uma inclinação na região EXAFS que provavelmente esteja relacionada à presença da sílica, desde que o espectro de SiO_2 pura apresenta uma inclinação na mesma região,

enquanto que os óxidos puros de TiO_2 (rutilo e anatásio) não apresentam o mesmo perfil nesta região. O TiO_2 puro (tanto para rutilo quanto anatásio) tem NC igual a 6 para o Ti e o comprimento da ligação Ti-O igual a 1,92 Å. Os padrões Rutilo 5% e K5% são misturas dos óxidos de Si e Ti e também têm NC para o Ti igual a 6 e comprimento da ligação Ti-O igual a 1,92 Å.

VI - 2.1.2) Análises com PCA

O NC e os comprimentos de ligação Ti-O, obtidos com o uso do WinXAS 2.3, foram considerados para obter a separação das amostras. Para isso, os espectros já normalizados das amostras foram arranjados numa matriz de dados e centrados na média antes do PCA.

VI - 2.1.2.1) Utilizando-se todo o espectro

O gráfico de escores mostra uma grande dispersão dentre os diversos tipos de sílica usados nas reações de modificação (Figura 32a), e por isso, a análise exploratória inicial é problemática. O gráfico de resíduos (Figura 32b) foi estudado para identificar as amostras com alta influência no modelo. Uma replicata da amostra $\text{Ti}90^\circ\text{C}$ possui alta influência sobre o modelo devido ao seu alto “leverage”. Uma replicata da amostra Ti 10h tem alta variância residual e pode ser um “outlier” (devido a um espectro de XAS ruim). Assim, um novo modelo de PCA foi construído sem estas amostras (Figura 33a), no qual pode ser visto que há uma tendência de agrupamento das amostras conforme o tipo de sílica empregado nas reações de modificação, onde cada símbolo indica o tipo de sílica. Em todas as análises de PCA, verifica-se que a PC 1 corresponde a 99 % da variância explicada. Isto pode ser explicado pela influência da região EXAFS, de acordo com o gráfico de “loadings” para este conjunto de amostras (Figura 33b). A região EXAFS é fortemente influenciada pelo tipo de sílica, como indicado na Figura 31. Como esta influência causa problemas para o estudo de outros parâmetros, foi necessário realizar novas análises por PCA sem esta região

espectral. Então se realizaram novos estudos quimiométricos usando a região XANES ou o pico de absorção do Ti ou ambas.

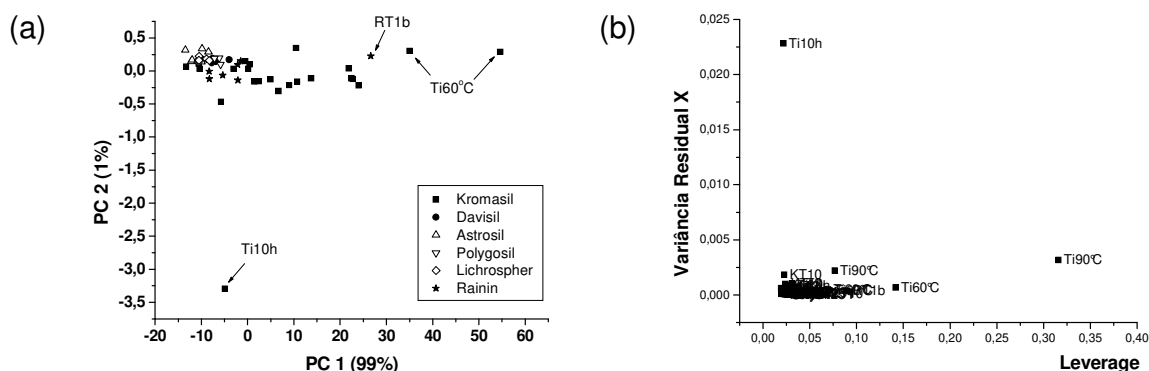


Figura 32: (a) Gráfico de escores do PCA para as amostras de sílica modificada e amostras de óxido metálico e (b) gráfico de resíduos proveniente da análise via PCA, considerando o espectro todo.

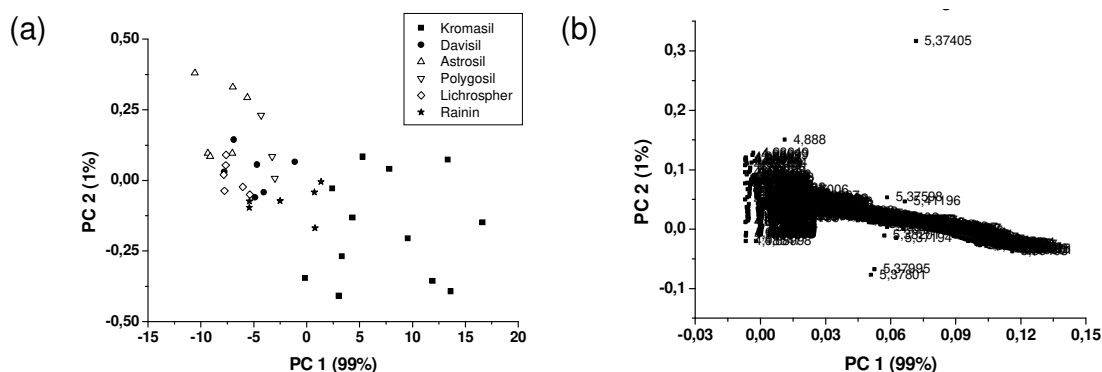
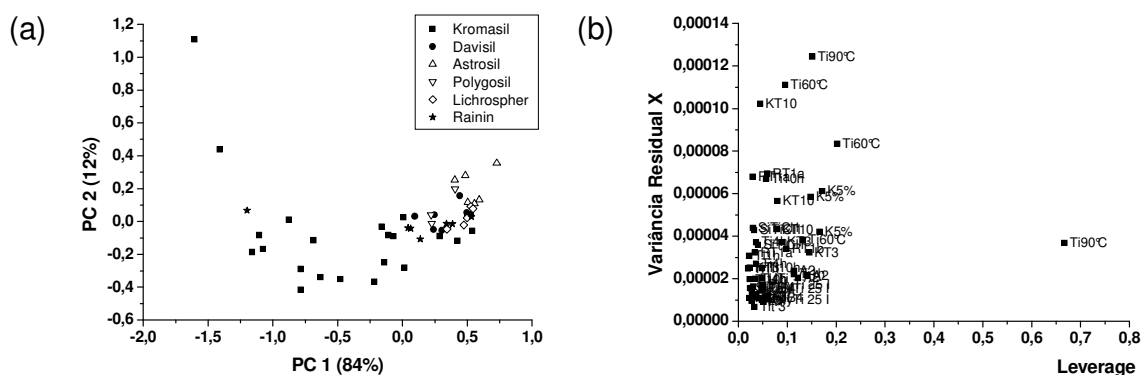


Figura 33: (a) Gráfico de escores do PCA para as amostras sem os "outliers" e (b) gráfico de "loadings" para o conjunto de amostras, considerando o espectro todo.

VI - 2.1.2.2) Utilizando-se a região XANES e o pico de absorção do Ti

As análises desta região espectral inclui valores de energia entre 4900 eV e 5100 eV. Mais uma vez, todos os espectros de XAS foram utilizados no processamento quimiométrico via PCA. A partir da Figura 34a, observa-se uma tendência para agrupamentos conforme o tipo de sílica empregado para a modificação das amostras. O grupo que possui maior dispersão entre seus componentes é o de sílica Kromasil modificada. A amostra Ti60°C, uma replicata da Ti90°C e uma da KT10 apresentam alta variância residual, enquanto que a outra replicata da Ti90°C mostra alto "leverage" (Figura 34b), podendo ser consideradas amostras anômalas (ou "outliers"). Estas amostras e replicatas foram retiradas e um novo modelo de PCA foi processado. O gráfico de escores

(Figura 35a) mostra as sílicas Kromasil modificadas à esquerda do eixo da PC01, enquanto que os demais tipos de sílicas estão à direita da PC01. A SiO_2 Kromasil é, dentre os vários tipos de SiO_2 usados para HPLC, mais pura que existe e provavelmente esta separada com relação as demais por cause deste fato. Assim pode-se atribuir que a PC 1 está sendo influenciada pela pureza do tipo de sílica, a qual cresce da direita para a esquerda ao longo deste eixo. Este gráfico também mostra que os diversos tipos de sílica empregados estão agrupados ao longo do eixo da PC03, que é influenciada tanto pelo pico de absorção do Ti ($K_{ab} = 4969,48$) quanto por outros quatro picos (4980,49 eV, 4986,03 eV, 4991,50 eV e 4999,51 eV) pertencentes à região XANES (Figura 35b), que fornece informações acerca das estruturas das amostra. Por isso a região XANES foi escolhida para tratamento quimiométrico.



VI - 2.1.2.3) Utilizando-se somente a região XANES

O intervalo de energia estudado para a região XANES vai de 4974,96 eV a 5094,01 eV (as amostras Ti60°C e Ti90°C não foram consideradas neste estudo).

A Figura 36 mostra o gráfico de escores da PC01 vs PC02, onde os espectros dos padrões também foram processados (misturas de óxidos e as duas formas alotrópicas do TiO₂ – rutilo e anatásio).

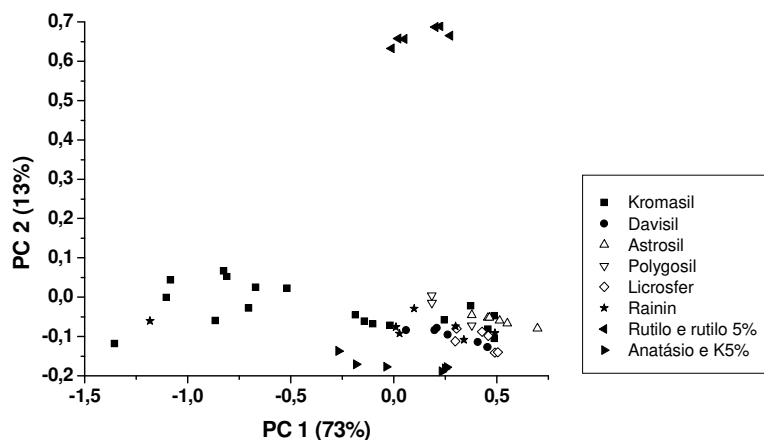


Figura 36: Gráfico de escores da PC1 vs PC2 obtido para a região XANES.

Observa-se uma tendência em agrupar as amostras conforme a forma alotrópica do TiO₂ no eixo da PC02 (Figura 36). Verifica-se que as sílicas modificadas estão posicionadas próximas ao grupo de TiO₂ anatásio. Isto já foi observado anteriormente, mas não com o uso de quimiometria, usando-se somente os espectros de XAS tratados com o programa WinXAS 2.3 ^[59]. Este resultado já era esperado, pois a forma “anatásio” é a forma alotrópica mais estável do TiO₂ a temperatura ambiente ^[61]. Para estudar separações conforme o número de coordenação o Ti e o comprimento da ligação Ti-O, removeram-se os padrões e um novo PCA foi processado somente com as amostras modificadas. A Figura 37 mostra que as amostras tendem a se agrupar conforme o comprimento de ligação, sendo a PC03 o eixo responsável por esta nova classificação.

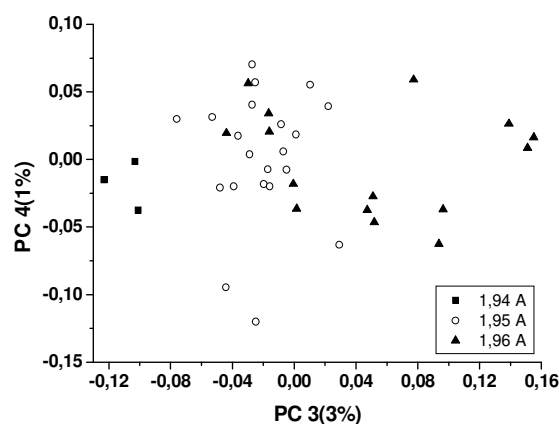


Figura 37: Gráfico de escores da PC3 vs PC4 obtido para a região XANES.

VI - 2.1.2.4) Utilizando-se somente o pico de absorção do Ti

Considerando-se somente a borda de absorção do Ti, a região espectral analisada englobou o intervalo energético de 4964,00 a 4973,00 eV. O PCA para esta região (Figura 38) mostra uma tendência, ao longo da PC01, em que o número de coordenação, NC, tende a crescer para a esquerda. Em geral, amostras com $NC > 4,5$ estão à esquerda da PC01 e amostras com $NC < 4,5$ estão a direita. A exceção é a amostra SiTiCl 1, que possui $NC = 4,94$ e está a direita. Isto provavelmente se deve ao reagente empregado na sua modificação, sendo a única amostra que empregou $TiCl_4$ ao invés de $Ti(BuO)_4$. As amostras de mistura de óxidos têm Ti hexacoordenado ($NC = 6$) por não terem passado por nenhuma reação química.

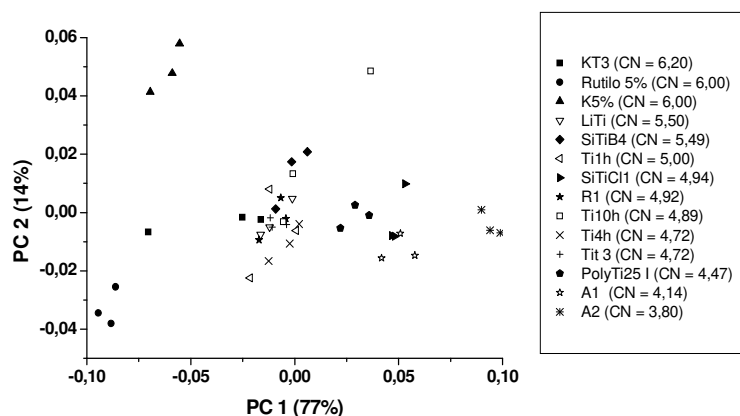


Figura 38: Gráfico de escores do PCA (PC1 vs PC2) utilizando-se o pico de absorção do Ti.

VI - 2.1.3) Análises com PLS 1

VI - 2.1.3.1) Determinação do comprimento de ligação

Modelos para determinar o comprimento de ligação foram obtidos via PLS 1. Dois modelos foram construídos: um de calibração e um de validação cruzada, considerando: (a) o espectro todo, (b) a região XANES incluindo o pico de absorção do Ti, (c) somente a região XANES e (d) o pico de absorção do Ti. Usando-se todo o espectro (Figura 39a), 6 variáveis latentes, LV (do inglês *latent variable*), são necessárias para explicar a variância de dados. Usando-se a região XANES com o pico de absorção do Ti (Figura 39c) e somente a parte XANES (Figura 39b) 7 LV são necessárias, enquanto que usando somente o pico de absorção de Ti, somente 5 LV (Figura 39d) explicam a variância dos dados.

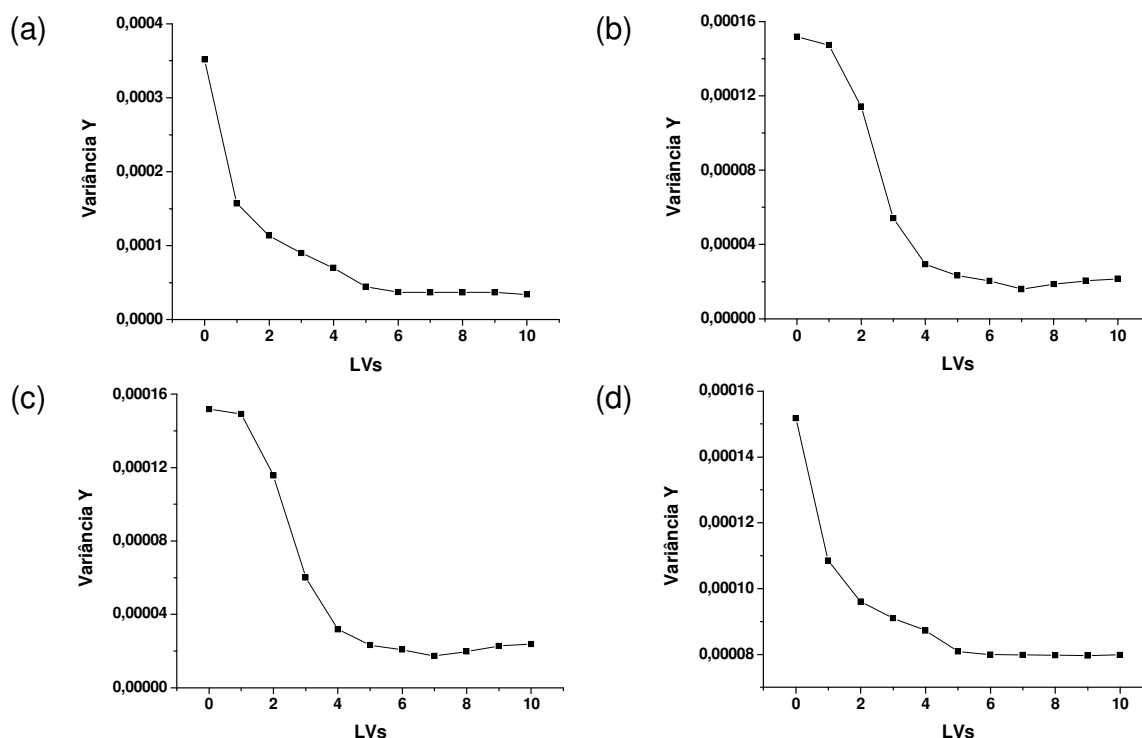


Figura 39: Gráficos de variáveis latentes para a determinação de comprimentos da ligação Ti–O usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti.

Os gráficos de PLS 1 y-previsto vs y-medido para o “comprimento de ligação” são mostrados na Figura 40. A partir dos gráficos PLS 1 y-previsto vs y-medido, é possível obter parâmetros importantes: slope, offset, coeficiente de

correlação, raiz quadrada do erro (RMSE ²) e bias (que é a diferença sistemática entre os valores previstos e medidos), listados na Tabela 22.

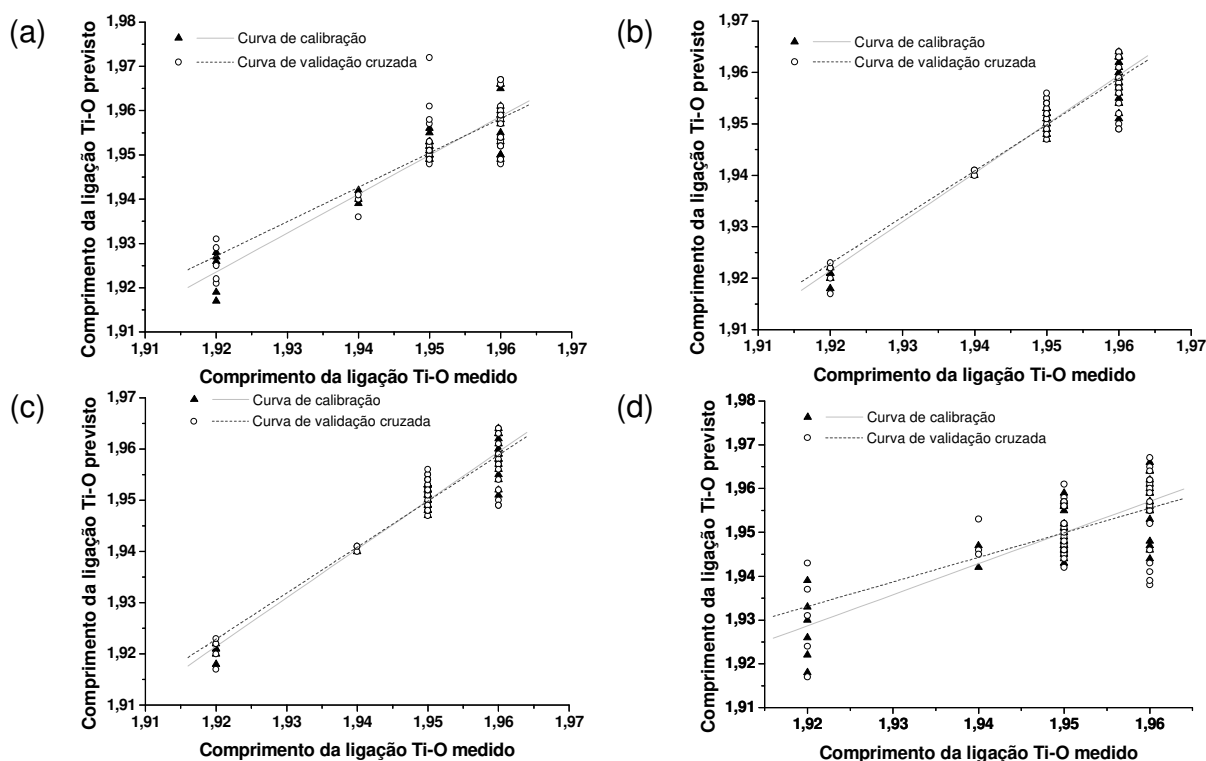


Figura 40: Gráficos de PLS 1 y-previstos vs y-medidos para a determinação do comprimento de ligação Ti-O usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti.

Verificam-se bons valores de correlação tanto para o modelo de calibração como para o de validação cruzada (correlação > 0,85), para três das quatro regiões estudadas do espectro (Tabela 22). Baixos erros (RMSEC ~ 0,002 e RMSECV ~ 0,005) de calibração e de bias de calibração ($\sim 5 \cdot 10^{-8}$) são alcançados. Usando-se todo o espectro, é possível obter boas correlações e RMSE, mas seu uso é desnecessário para estudos de comprimento de ligação, já que partes menores do espectro (por exemplo, usando-se só a região XANES) fornecem melhores valores para estes parâmetros. Utilizando-se somente o pico de absorção do Ti obtém-se os piores resultados, o que é fisicamente coerente desde que se processando somente esta região, dados importantes são deixados de fora do modelo e a informação fornecida não é suficiente. Os resultados de

² O RMSE para a calibração é RMSEC e o RMSE para a validação cruzada é RMSECV.

PLS 1, tanto para o intervalo englobando a região XANES + pico de absorção do Ti, quanto o que engloba somente a região XANES, são idênticos indicando que somente a parte XANES do espectro de XAS é suficiente para construir um bom modelo para o estudo do comprimento de ligação Ti-O.

VI - 2.1.3.2) Determinação do NC

Os modelos de calibração e validação cruzada para o NC do Ti foram construídos com PLS 1 com as mesmas amostras e regiões usadas para calibrar o comprimento de ligação Ti-O. A Figura 41 mostra o número de LV necessárias para construir os modelos de calibração e validação sem *overfitting* (sobre ajuste) ou com falta de ajuste. Para todo o espectro (Figura 41a), 6 LV são necessárias. Usando a combinação pico de absorção do Ti mais região XANES (Figura 41c) necessitam-se de 9 LV, enquanto que se usando somente a região XANES (Figura 41b), são necessárias 10 LV. No caso do uso do pico K_{abs} do Ti (Figura 41d), 8 LV foram usadas.

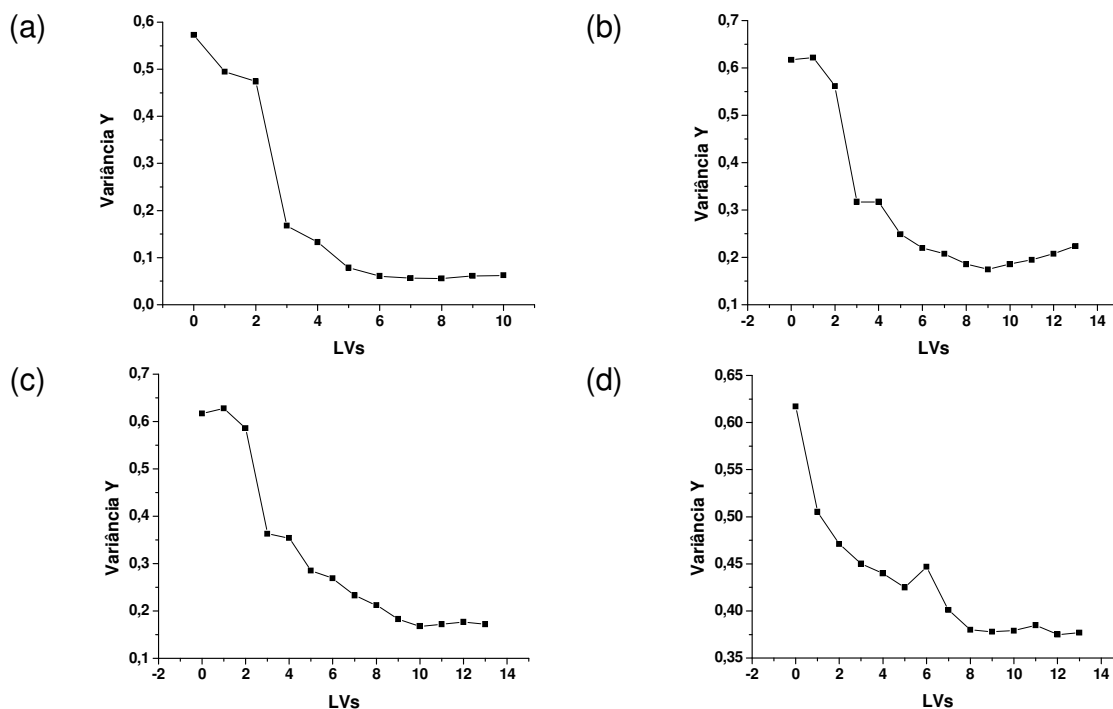


Figura 41: Gráficos de variáveis latentes para a determinação de NC do Ti usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti.

Os gráficos resultantes “NC do Ti previsto” vs “NC do Ti medido” são mostrados na Figura 42. O PLS 1 realizado somente com o pico de absorção do Ti mostra um desempenho ruim (resultados na Tabela 22) para se montar os modelos de NC do Ti (validação e calibração), provavelmente pelos mesmos motivos apresentados na sessão V-2.1.3.1. As outras partes espectrais mostram bons coeficientes de calibração ($> 0,90$), baixos RMSEC (faixa: 0,12 - 0,21) e bias (de $2 \cdot 10^{-7}$ a $1,2 \cdot 10^{-6}$). No caso da validação cruzada para o NC do Ti, o uso de todo o espectro fornece o melhor resultado coeficiente de correlação (0,94) e RMSECV ($\sim 0,25$). Isto indica que informações importantes são perdidas ao se usar apenas uma fração do espectro.

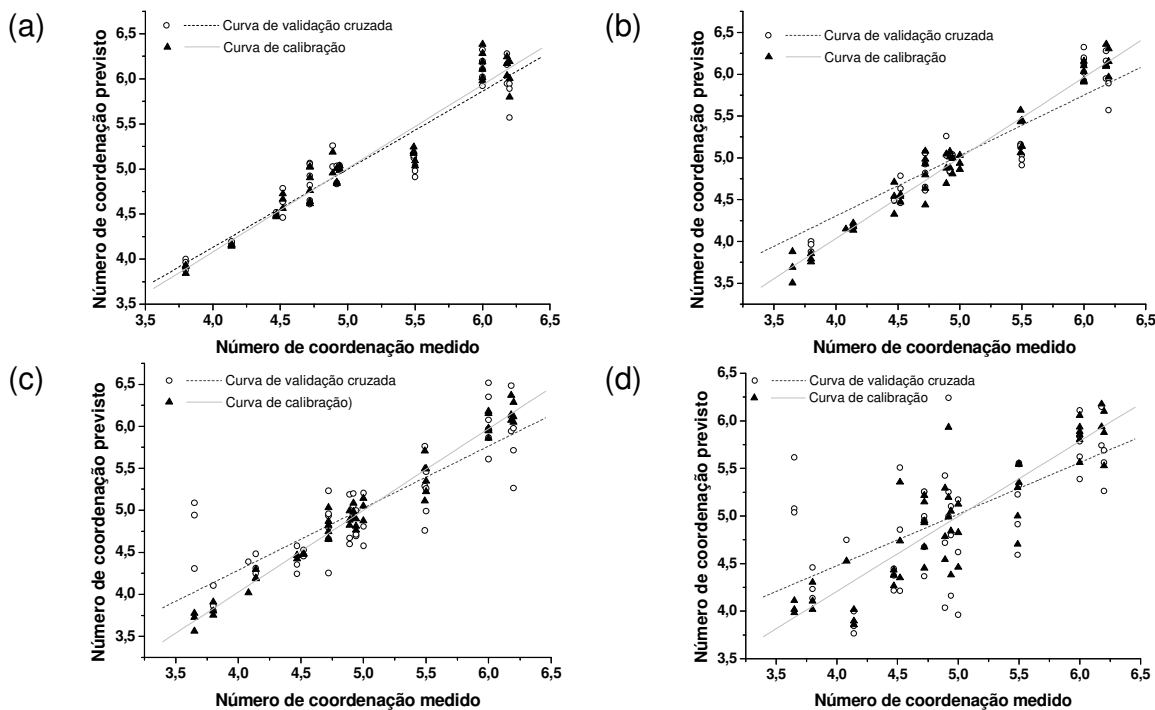


Figura 42: Gráficos de PLS 1 y -previstos vs y -medidos para a determinação de NC do Ti usando (a) todo o espectro, (b) a região XANES, (c) a região XANES, incluindo o pico de absorção do Ti e (d) somente o pico de absorção do Ti.

Tabela 22: Parâmetros obtidos a partir do PLS 1 para as análises de comprimento de ligação e NC do Ti.

Comprimento de ligação	Região	Espectro todo		Parte XANES + pico do Ti	
	Parâmetro	Calibração	Validação	Calibração	Validação
	Slope	0,877899	0,775834	0,949016	0,887524
	Offset	0,238051	0,437543	0,099399	0,219085
	Correlação	0,936962	0,866318	0,974174	0,943857
	RMSE	0,004222	0,006067	0,002728	0,003997
	Bias	$6,419 \cdot 10^{-8}$	0,000505	$4,814 \cdot 10^{-8}$	-0,000200
	Região	Parte XANES		Pico do Ti	
	Parâmetro	Calibração	Validação	Calibração	Validação
	Slope	0,942046	0,887082	0,705211	0,560955
	Offset	0,112988	0,219991	0,574725	0,855994
	Correlação	0,970591	0,939195	0,839769	0,682219
NC	RMSE	0,002909	0,004153	0,006561	0,008995
	Bias	$4,814 \cdot 10^{-8}$	-0,000155	$5,273 \cdot 10^{-8}$	$2,419 \cdot 10^{-5}$
	Região	Espectro todo		Parte XANES + pico do Ti	
	Parâmetro	Calibração	Validação	Calibração	Validação
	Slope	0,926919	0,866335	0,962442	0,722725
	Offset	0,373012	0,665700	0,187427	1,413586
	Correlação	0,962766	0,943129	0,981041	0,841167
	RMSE	0,200022	0,249484	0,149358	0,418070
	Bias	$2,330 \cdot 10^{-7}$	-0,016541	$3,989 \cdot 10^{-7}$	0,029887
	Região	Parte XANES		Pico do Ti	
	Parâmetro	Calibração	Validação	Calibração	Validação
	Slope	0,973688	0,738472	0,788756	0,542117
	Offset	0,131309	1,333965	1,054188	2,310053
	Correlação	0,986756	0,848153	0,888120	0,637424
	RMSE	0,125014	0,409659	0,354218	0,616618
	Bias	$4,493 \cdot 10^{-7}$	0,028840	$1,206 \cdot 10^{-6}$	0,025039

VI - 2.2) Sílica modificada com camada de Al_2O_3

Os espectros de XAS para SiO_2 aluminizadas (Figura 43) mostram que a amostra Al 0°C tem o perfil um pouco diferente das demais, apresentando um pico “negativo” na região XANES, ou seja, na qual se encontram os picos de absorção do Al ($K_{abs} = 1,56$ keV) e do Si ($K_{abs} = 1,84$ keV).

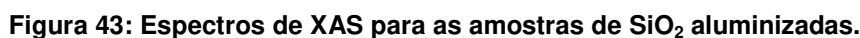


Figura 44: Resultados obtidos via PCA, onde em (a) se observa o gráfico de escores e em (b) o de loadings para a análise via PCA para os espectros de XAS das amostras aluminizadas.

90

Pelo gráfico de resíduos (Figura 45) usado para identificar amostras com alta influência no modelo fornecido pelo PCA, verifica-se que uma replicada da amostra “Al4h” tem alta influência no modelo, devido ao seu alto valor de “leverage”, enquanto que a amostra “Al 0°C” e uma replicata da “Al 30 min” tem alto valor de variância residual, podendo ser um “outlier” (ou amostra anômala). Estes “outliers” podem ter surgido devido ao fato de problemas ocorridos durante as análises de XAS, como queda súbita da intensidade do feixe fornecido ou falta de homogeneidade das amostras sob a fita de carbono. Assim, um novo PCA foi feito sem estas amostras.



91

região EXAFS, o que pode se explicar pela também acentuada inclinação desta região para o espectro de XAS para esta amostra.

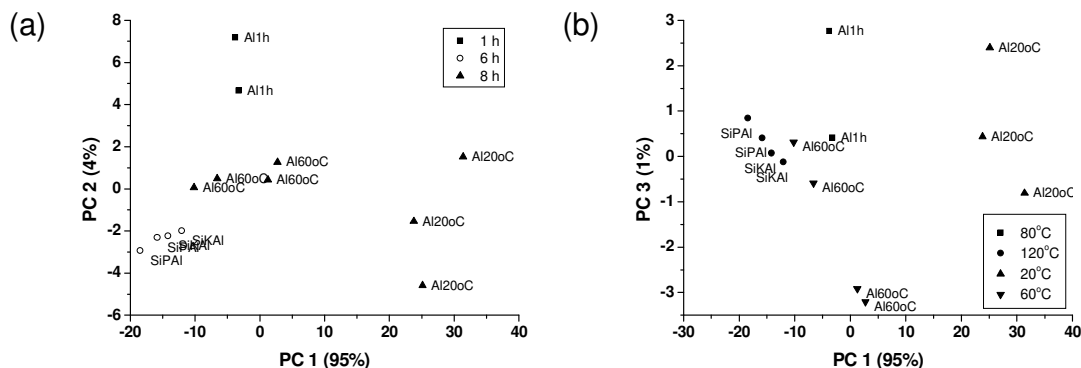


Figura 46: Novo PCA das amostras sem outliers, onde é possível verificar a classificação das amostras por (a) tempo e (b) temperatura de reação.

Infelizmente, por ter poucas amostras analisadas por XAS, um feixe de intensidade variável durante o período de análise e falta de homogeneidade superficial das amostras não foi possível uma boa análise classificatória, embora o objetivo tenha sido alcançado.

VI - 3) Amostras mais complexas

VI - 3.1) Amostras de cimento

Para as amostras de cimento, os espectros obtidos em ambos os canais de varredura (Figura 47) mostraram poucas diferenças entre eles e, a fim de se obterem informações relevantes do cimento, todos os espectros foram submetidos à análise quimiométrica (PCA e PLS 1).

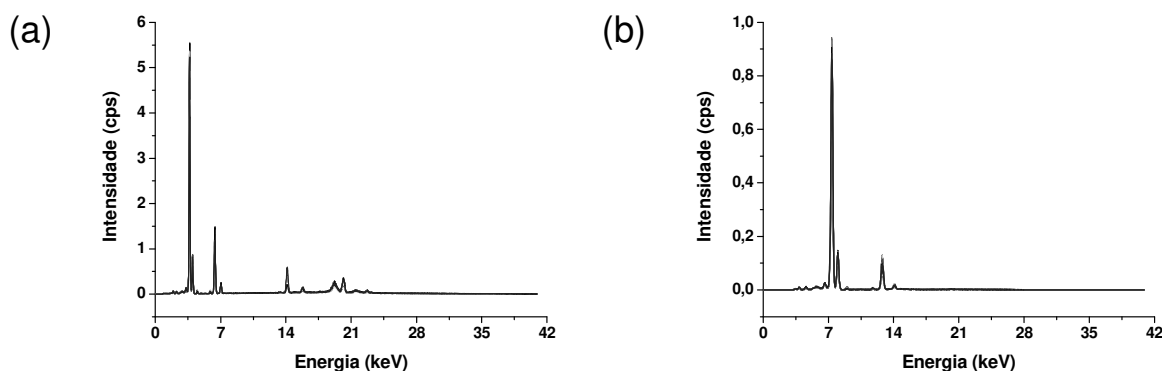


Figura 47: Espectros obtidos nas condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

VI - 3.1.1) Resultados obtidos com PCA

Utilizando-se PCA para os dados não alisados, observa-se pelos gráficos de escores da PC1 x PC2 para as análises em ar, tanto para as condições de Ti-U (Figura 48a) quanto de Na-Sc (Figura 48b), que há separação em 5 grupos de amostras. Verificou-se que esta separação corresponde a porcentagem de CaO presente na amostra, tanto com ambiente de ar quanto de vácuo. Começando-se da esquerda do eixo da PC1 os grupos são:

- Grupo 1: formado pelas amostras Cim 14 e Cim 15, possui %Ca < 30 %.
- Grupo 2: formado pelas amostras Cim 1 a Cim 5, possui entre 30 e 32 % de Ca.
- Grupo 3: formado pelas amostras Cim 11, Cim 12 e Cim 13, com 35 a 36% de Ca.
- Grupo 4: formado pelas amostras Cim Q2 e Cim Q4, que possuem 39 a 40% de Ca.
- Grupo 5: formado pelas amostras Cim 7, Cim 8, Cim 9 e Cim 10, com % Ca acima de 41%.

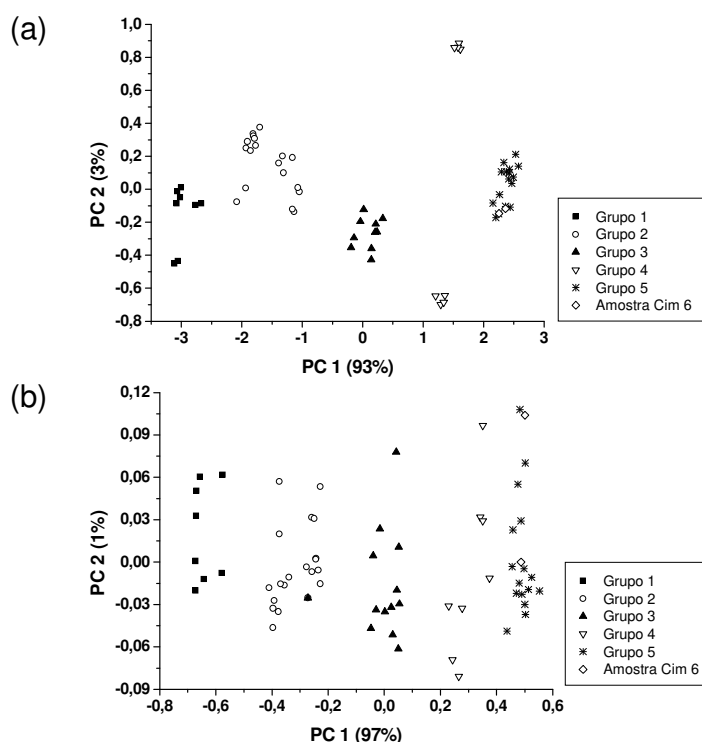


Figura 48: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 para as análises em ar sob condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

Pela Figura 48a observa-se que a amostra Cim 6 não está agrupada em nenhum dos grupos, indicando que esta apresenta anomalias, ou seja, é um “outlier”. Porém, a Figura 48b mostra que a Cim 6 está agrupada no grupo 5, que é o que possui uma maior concentração de CaO, existindo uma coerência com a %CaO presente em sua composição (de 59,73%).

A condição de Na-Sc utiliza uma voltagem mais baixa, excitando elementos que não necessitam de uma energia incidente alta para emitirem raios-X, sendo mais apropriada para a análise de elementos leves (com $Z \leq 22$) e provavelmente foi por este motivo que o PCA nesta condição mostrou uma melhor separação entre os grupos.

No caso dos escores da PC1 x PC3, observa-se que é feita a separação pela origem dos cimentos (se é Itambé ou Votoran) ao longo do eixo da PC3 para a condição Ti-U (Figura 49a), enquanto que o mesmo não é observado para a de Na-Sc (Figura 49b).

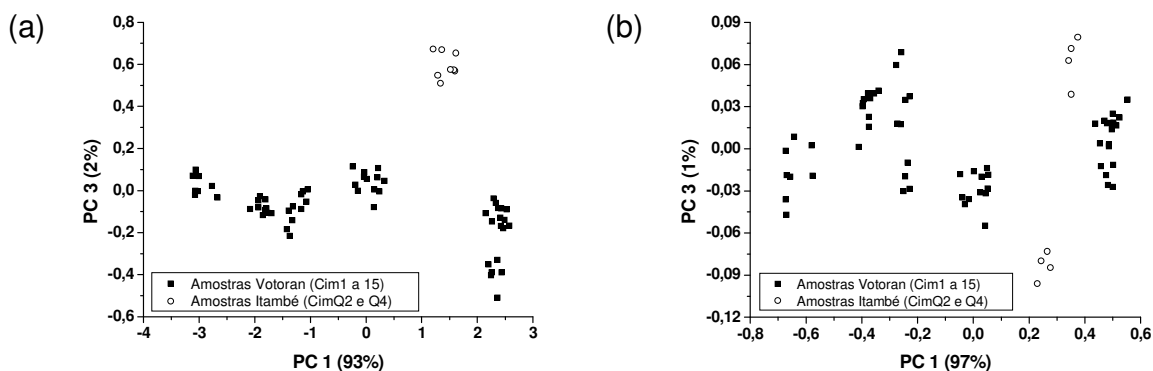


Figura 49: Gráficos de escores da PC1 vs PC3 para as análises em ar sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

Para verificar a razão desta separação na condição Ti-U, foi analisado o gráfico de pesos da PC3 (Figura 50) nesta condição, observando-se que dois picos com energia de 14,12 keV e 15,80 keV eram os que mais influenciavam nesta PC que são, respectivamente, as bordas $K\alpha$ e $K\beta$ do estrôncio (Sr). Pode-se afirmar que o que separa a origem das amostras é a concentração deste metal presente nelas (a concentração de Sr nas amostras Itambé Q2 e Q4 são maiores), como evidenciado pelas intensidades dos respectivos picos $K\alpha$ nos espectros de fluorescência de raios-X (Figura 51). O Sr (de $Z = 38$) não é um elemento leve e foi por este motivo que a separação pela origem das amostras só foi possível com a condição Ti-U, que tem maior voltagem e excita os elementos mais pesados, além dos elementos leves das presentes nas amostras. Já a condição Na-Sc, por ser própria para elementos leves, não conseguiu excitar os átomos de Sr presentes.

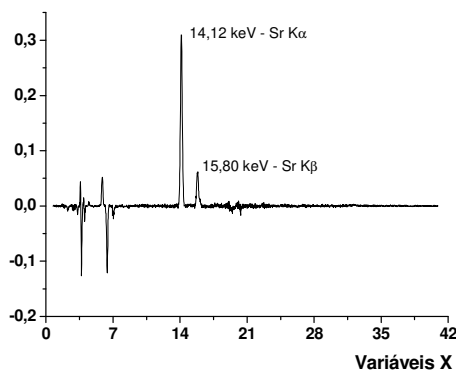


Figura 50: Gráfico de “loadings” da PC3 para as análises em ar sob a condição Ti-U.

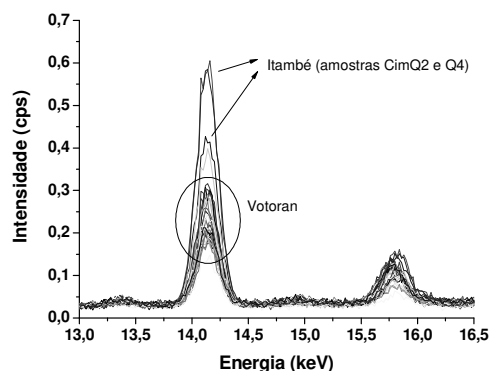


Figura 51: Picos K α e K β do Sr para as amostras de cimento Itambé e Votoran.

O Sr está presente como impureza minoritária com concentrações por volta de 1% m/m em cimento Portland [62] e o uso deste elemento para se determinar a origem de cimentos pode ser visto na literatura [63], onde Graham utilizou análise isotópica de estrôncio, analisando-se a razão entre $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ com espectrometria de massas. No caso do presente trabalho, a vantagem é que não é necessário um tempo de irradiação alto, o baixo custo do equipamento e a eliminação da etapa de preparação de amostra.

Com relação às análises realizadas a vácuo nestas duas condições, é possível verificar que há separação, também em 5 grupos, conforme a %Ca presente nas amostras (Figura 52). Com isso, pode se dizer que o uso de vácuo não é necessário para se classificar as amostras conforme a %Ca. Já no caso dos escores da PC 1 x PC 3, a classificação pela origem das amostras é possível somente com a condição Ti-U, o que já era esperado, embora a classificação entre os dois grupos seja ruim (Figura 53).

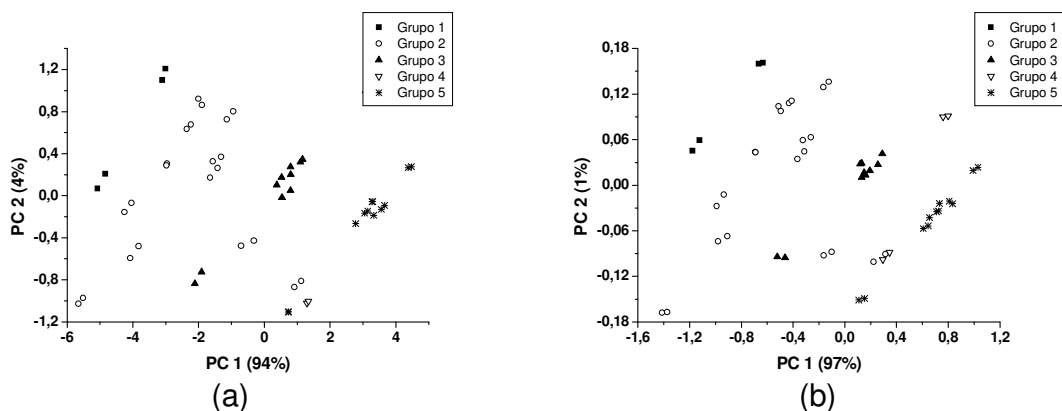


Figura 52: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 para as análises a vácuo sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

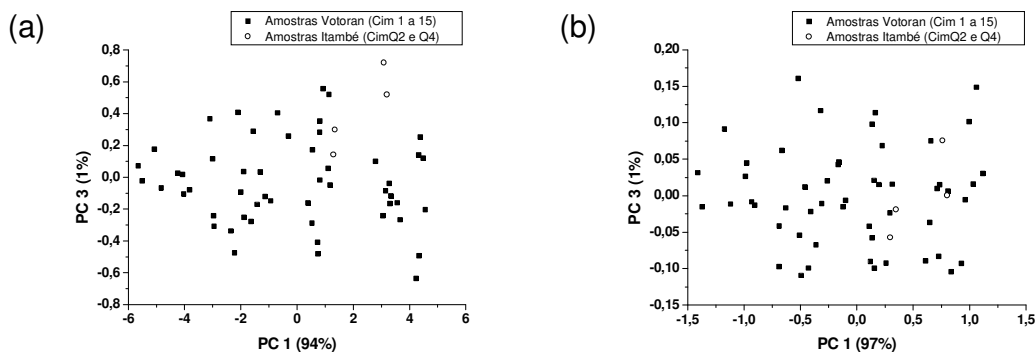


Figura 53: Gráficos de escores da PC1 vs PC3 para as análises a vácuo sob as condições (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

VI - 3.1.2) Resultados obtidos com PLS 1

Esta análise, que foi feita somente com amostras Votoran, possibilitou a construção dos modelos de calibração e de validação cruzada multivariados para o AI, mas também para os elementos majoritários presentes nas amostras de cimento em ambos os canais estudados. Os modelos de calibração e validação cruzada para o AI em ambos os canais são mostrados na Figura 54 e seus parâmetros quimiométricos obtidos estão listados na Tabela 23, na qual se observa que o canal de irradiação Na-Sc teve um resultado um pouco melhor que o apresentado pelo canal Ti-U.

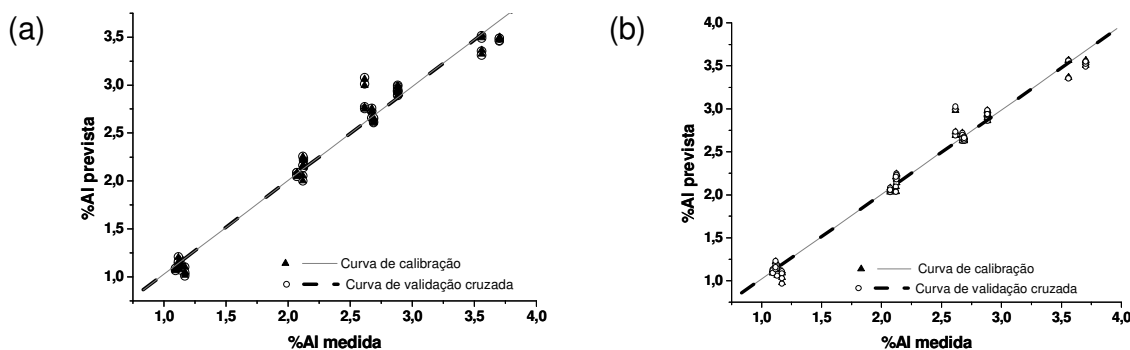


Figura 54: Modelos de calibração e de validação cruzada para o AI obtido via PLS 1 para os canais de irradiação (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

Tabela 23: Parâmetros obtidos a partir do PLS 1 para as curvas de calibração e validação cruzada do AI para as amostras de cimento.

Canal	Ti-U		Na-Sc	
Parâmetro	Calibração	Validação cruzada	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,978670	0,976367	0,983486	0,981960
Offset	0,048504	0,052766	0,037551	0,040378
Correlação	0,989277	0,988355	0,991709	0,991010
RMSE	0,124870	0,130104	0,119870	0,114391

Para os outros elementos majoritários presentes nas amostras, foram, de um modo geral, obtidos ótimos resultados tanto para a condição Na-Sc quanto para Ti-U, com bons valores de coeficiente de correlação para quase todos os elementos, exceto para o S. A Figura 55 apresenta a regressão linear para cada elemento para o canal Ti-U enquanto que a Figura 56 mostra as curvas obtidas com o canal Na-Sc. A Tabela 24 mostra os parâmetros quimiométricos obtidos para os dois canais, tanto para os modelos de calibração quanto os de validação cruzada.

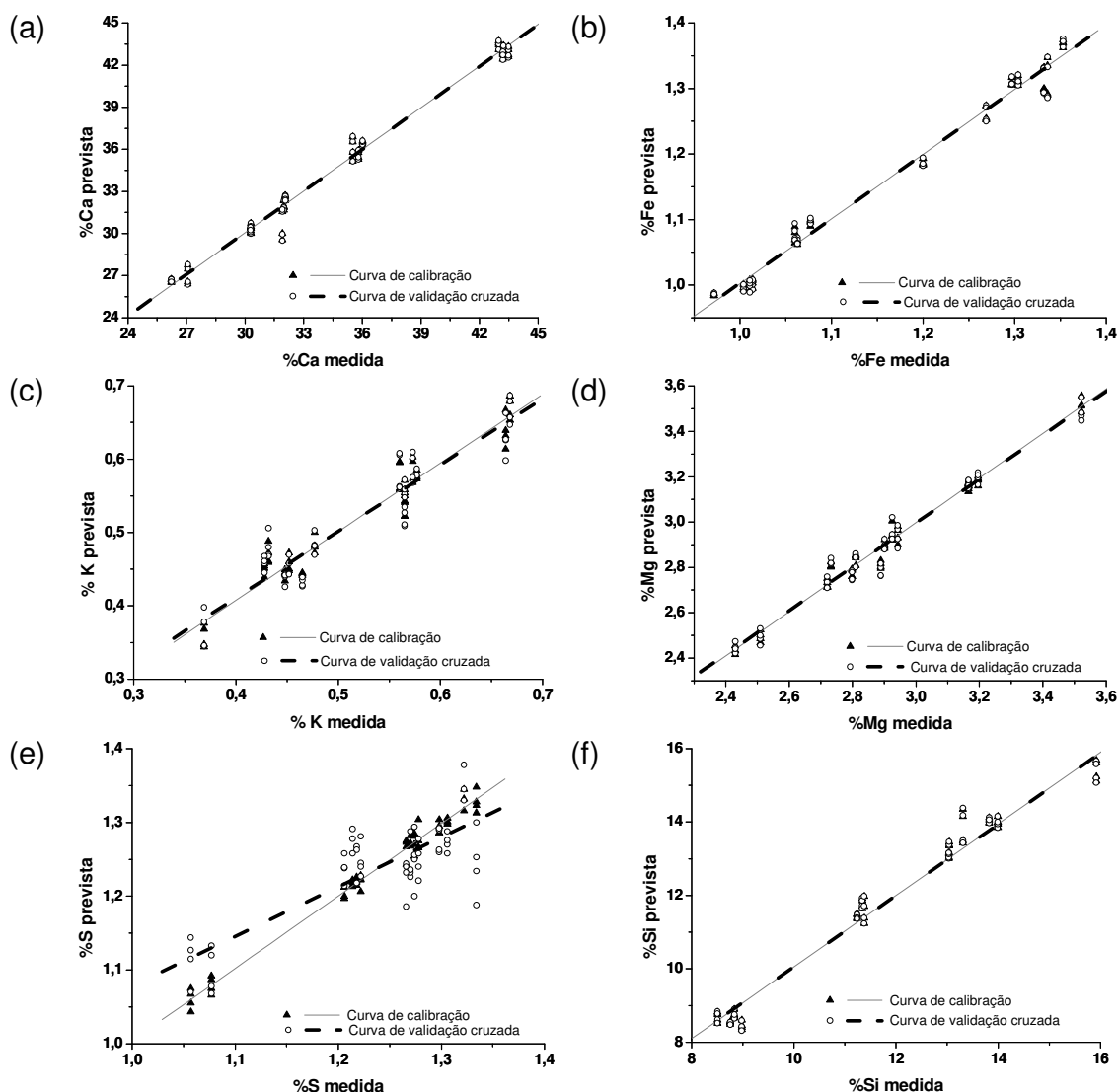


Figura 55: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados obtidos por PLS 1 para os elementos (a) Ca, (b) Fe, (c) K, (d) Mg, (e) S e (f) Si para a condição Ti-U.

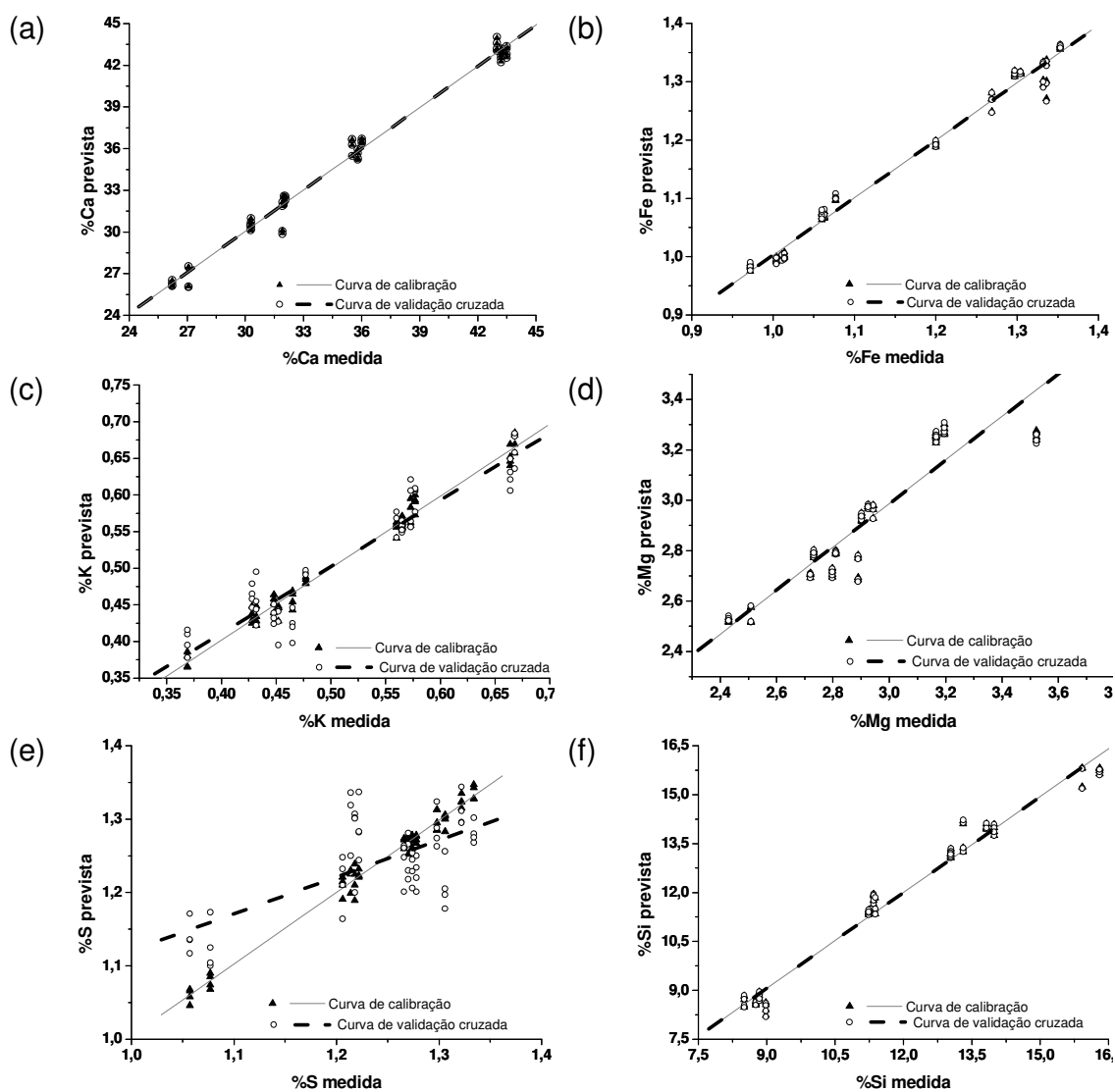


Figura 56: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados obtidos por PLS 1 para os elementos (a) Ca, (b) Fe, (c) K, (d) Mg, (e) S e (f) Si para a condição Na-Sc.

Com relação à validação cruzada do S, não se sabe o que está provocando resultados ruins em seus parâmetros quimiométricos, pois:

- Este elemento não possui borda de fluorescência de raios-X próxima a nenhum outro elemento da amostra ($K\alpha[S] = 2,38 \text{ keV}$)
- O fato do enxofre estar em baixa concentração nas amostras de cimento ($\sim 1,2\%$) não seria justificável, pois elementos com concentração próximas ou menores que este, tais como o Fe (concentração $\sim 1,1$) e o K

(concentração $\sim 0,5$) possuem bons valores em seus parâmetros quimiométricos de validação cruzada.

- a) O baixo valor de Z ($Z = 16$) do S, também não explicaria os resultados ruins, pois elementos com menores Z, tais como, Mg ($Z = 12$), Al Mg ($Z = 13$) e Si Mg ($Z = 13$), forneceram resultados de validação cruzada bastante bons.

Tabela 24: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada dos elementos majoritários presentes nas amostras de cimento usando-se todo o espectro.

Canal			Ti-U			
Elemento	Ca		Fe		K	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,989266	0,987869	0,987179	0,984188	0,937035	0,906734
Offset	0,375782	0,424492	0,014921	0,018426	0,032576	0,048141
Correlação	0,994618	0,994222	0,993569	0,991845	0,968006	0,944509
RMSE	0,609467	0,637153	0,016035	0,018049	0,022027	0,028867
Elemento	Mg		S		Si	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,981576	0,966965	0,983830	0,673738	0,974993	0,972670
Offset	0,053567	0,095685	0,020026	0,404336	0,300958	0,324246
Correlação	0,990745	0,984766	0,991882	0,794555	0,987487	0,986266
RMSE	0,037535	0,048092	0,010177	0,048784	0,396986	0,414653
Canal			Na-Sc			
Elemento	Ca		Fe		K	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,989393	0,988664	0,986956	0,982775	0,982265	0,908982
Offset	0,371317	0,393735	0,015181	0,019972	0,009175	0,047597
Correlação	0,994682	0,994282	0,993457	0,991661	0,991093	0,946173
RMSE	0,605836	0,628163	0,016174	0,018251	0,011690	0,028444
Elemento	Mg		S		Si	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,865266	0,857294	0,982792	0,500927	0,980619	0,979090
Offset	0,391741	0,415099	0,021311	0,620097	0,233243	0,247977
Correlação	0,930197	0,923188	0,991359	0,665549	0,990262	0,989396
RMSE	0,101505	0,106296	0,010498	0,060172	0,349482	0,364640

Para a construção dos modelos de calibração e de validação cruzada multivariados, observa-se que ambas as condições de irradiação fornecem resultados semelhantes (Tabela 24), com excelentes valores dos parâmetros para a calibração de todos os elementos majoritários e para a validação da maioria destes elementos (exceto para o S). Na tentativa de melhorar o coeficiente de correlação do enxofre, aplicou-se o PLS 1 à região de 2,1keV a 2,5 keV, que engloba o pico $K\alpha$ de fluorescência deste elemento (2.30keV) para cada canal de irradiação e seus modelos de calibração e validação cruzada são mostrados na Figura 57 e os valores do parâmetros quimiométricos desta análise estão listados na Tabela 25.

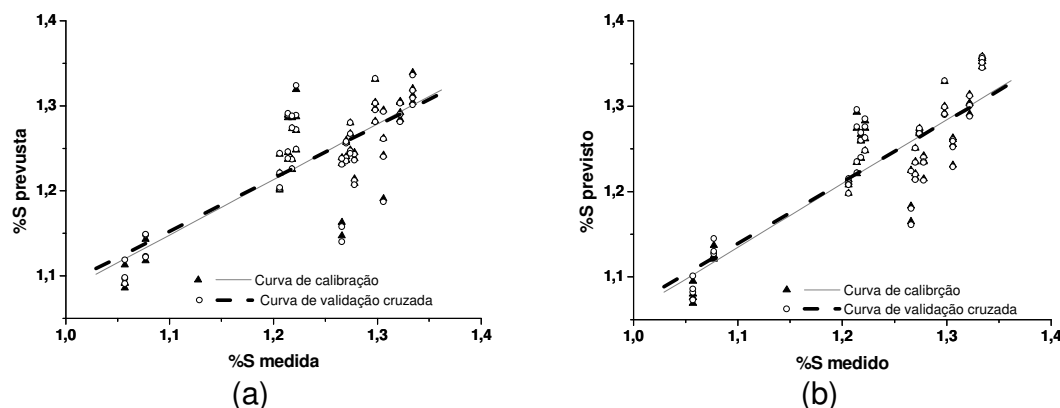


Figura 57: Regressão por PLS 1 para o pico $K\alpha$ do S para os canais de irradiação (a) Ti-U e (b) Na-Sc.

Tabela 25: Parâmetros obtidos via PLS 1 para o S usando-se o seu pico $K\alpha$ em ambos os canais de irradiação para os novos modelos de calibração e de validação cruzada.

Canal	Ti-U		Na-Sc	
	Calibração	Validação cruzada	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,654117	0,622617	0,748108	0,718689
Offset	0,428354	0,467542	0,311951	0,348627
Correlação	0,808775	0,785506	0,864933	0,843944
RMSE	0,047068	0,049532	0,040167	0,042170

Com o uso da região que engloba o pico do S, notou-se uma melhora nos valores de todos os parâmetros quimiométricos nos modelos de validação cruzada para ambos os canais (Tabela 25).

VI - 3.2) Amostras de zeólitos

Os espectros dos zeólitos são mostrados na Figura 58, onde se observa a presença de picos de fluorescência de raios-X de vários elementos constituintes das amostras.

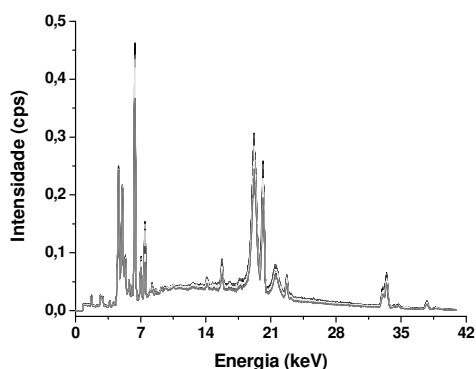


Figura 58: Espectros obtidos para as amostras de zeólito.

VI - 3.2.1) Resultados obtidos com PCA

A Figura 59a mostra que é possível separar as amostras analisadas conforme o seu estado de uso. Porém, a mesma figura mostra a presença de algumas replicatas problemáticas, as quais foram removidas e um novo PCA foi processado (Figura 59b).

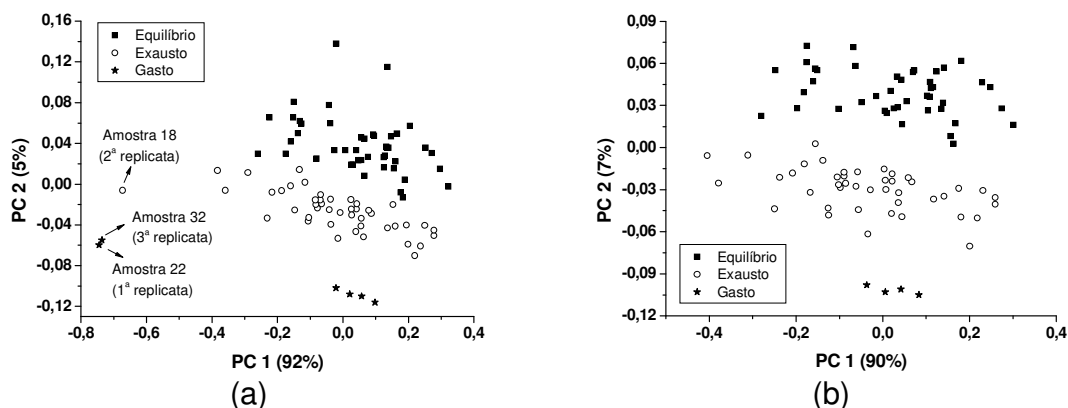


Figura 59: Gráficos de escores da PC1 vs PC2 com (a) todas as amostras e (b) sem a replicatas problemáticas.

As Figuras 59a e 59b mostram que a classificação conforme o estado de uso das amostras é feito pelo eixo da PC2, que é influenciada positivamente, em maior grau, pelos picos do vanádio ($K\alpha = 4,98$), Fe ($K\alpha = 6,36$) e Ni ($K\alpha = 7,48$ keV e $K\beta = 8,26$ keV) e, em menor grau, pelos picos do espalhamento Rayleigh ($K\alpha = 20,10$) e do lantânio ($K\alpha = 33,36$), conforme mostra a Figura 60. Esta PC também é influenciada pelo espalhamento Compton, porém negativamente.

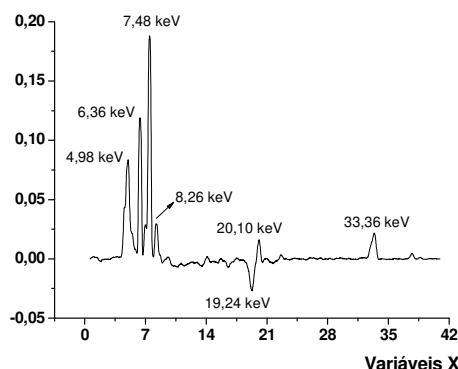


Figura 60: Gráficos de "loadings" da PC2 para as análises de zeólitos.

VI - 3.2.2) Resultados obtidos com PLS 1

Os modelos de calibração e validação cruzada para o Al são mostrados na Figura 61a. Para a construção dos modelos multivariados, são necessárias 3 LVs (Figura 61b), a fim de que não haja falta e nem sobreajuste nos mesmos. Os parâmetros quimiométricos obtidos para ambos os modelos forneceram resultados excelentes, os quais são mostrados na Tabela 26.

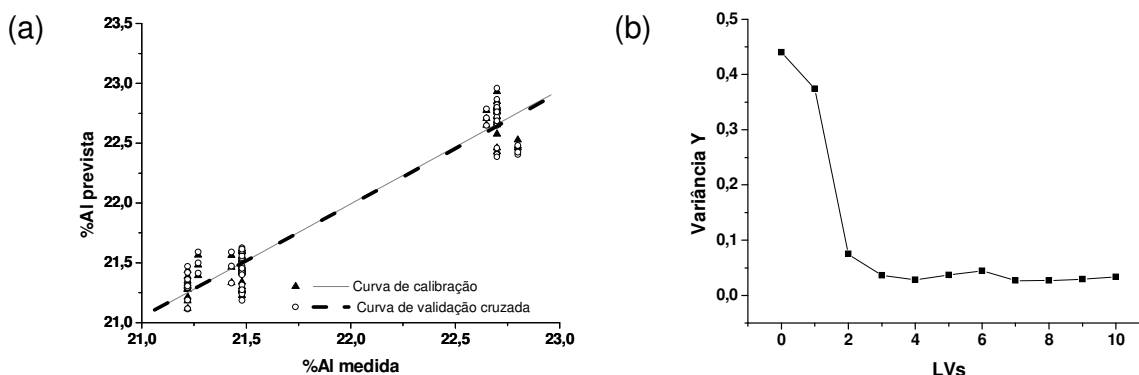


Figura 61: (a) Modelos de calibração e de validação cruzada para o Al e (b) gráfico de variáveis latentes obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados.

Tabela 26: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al nas amostras de zeólitos.

Parâmetro	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,950345	0,937176
Offset	1,085638	1,368085
Correlação	0,974856	0,966154
RMSE	0,145254	0,168263

Há também a possibilidade de estudar alguns dos outros constituintes presentes nas amostras. Os modelos de calibração e de validação cruzada dos constituintes estudados são mostrados na Figura 62. Os valores dos parâmetros quimiométricos (Tabela 27) mostram que é possível obter excelentes resultados de calibração e de validação cruzada para P_2O_5 , V, Fe e Ni. Também é possível obter modelos de calibração bons para o Cu, C e Na, porém, seus modelos de validação cruzada são satisfatórios. Resultados satisfatórios de calibração e de validação cruzada são obtidos para o Re_2O_3 enquanto o Sb não apresentou bons modelos de calibração e nem de validação.

Tabela 27: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada para C, Na, P_2O_5 , V, Fe, Ni, Cu, Sb e Re_2O_3 para os zeólitos estudados

Elemento	C		Na		P_2O_5	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,794673	0,509645	0,713646	0,506245	0,959260	0,913218
Offset	0,045600	0,111092	0,063780	0,109645	537,0446	1146,211
Correlação	0,891444	0,627173	0,844598	0,653297	0,979418	0,953524
RMSE	0,033934	0,059999	0,008068	0,011557	352,7274	526,6194
Elemento	V		Fe		Ni	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,951250	0,932863	0,892131	0,860767	0,933148	0,930572
Offset	61,00441	82,88918	0,035208	0,045419	49,79187	50,12358
Correlação	0,975321	0,965673	0,944527	0,926341	0,965996	0,953686
RMSE	25,11628	29,57025	0,003064	0,003514	33,34951	38,93537
Elemento	Cu		Sb		Re_2O_3	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,876601	0,623070	0,145447	0,088230	0,479192	0,424575
Offset	2,607961	8,035934	91,25919	97,42290	1,152939	1,273513
Correlação	0,936270	0,763324	0,381375	0,226817	0,692237	0,609345
RMSE	1,113991	2,056704	7,604163	8,121972	0,039954	0,044165

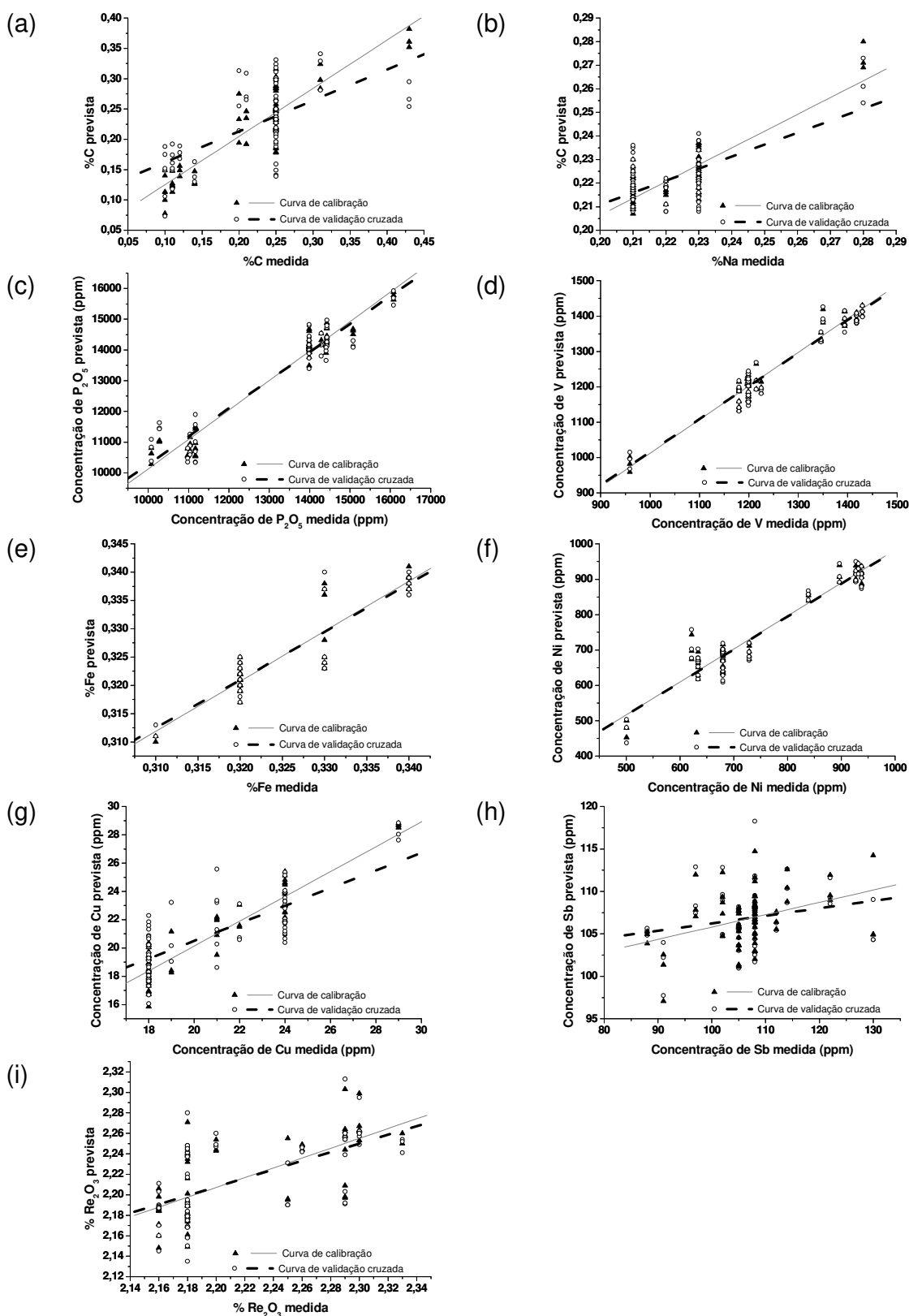


Figura 62: Modelos de calibração e de validação cruzada para (a) C, (b) Na, (c) P_2O_5 , (d) V, (e) Fe, (f) Ni, (g) Cu, (h) Sb e (i) Re_2O_3 obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados.

Também foram obtidos bons modelos de calibração e de validação cruzada para a maior parte dos aspectos físicos estudados (Figura 63). O aspecto físico AAI (índice de acessibilidade) apresentou valores razoáveis para os parâmetros quimiométricos de ambos seus modelos multivariados. Já no caso de FG (fator de gás) não é possível obter modelos de calibração e nem de validação cruzada com bons resultados. A Tabela 28 mostra os parâmetros quimiométricos obtidos para ambos os modelos multivariados para todos os aspectos físicos estudados.

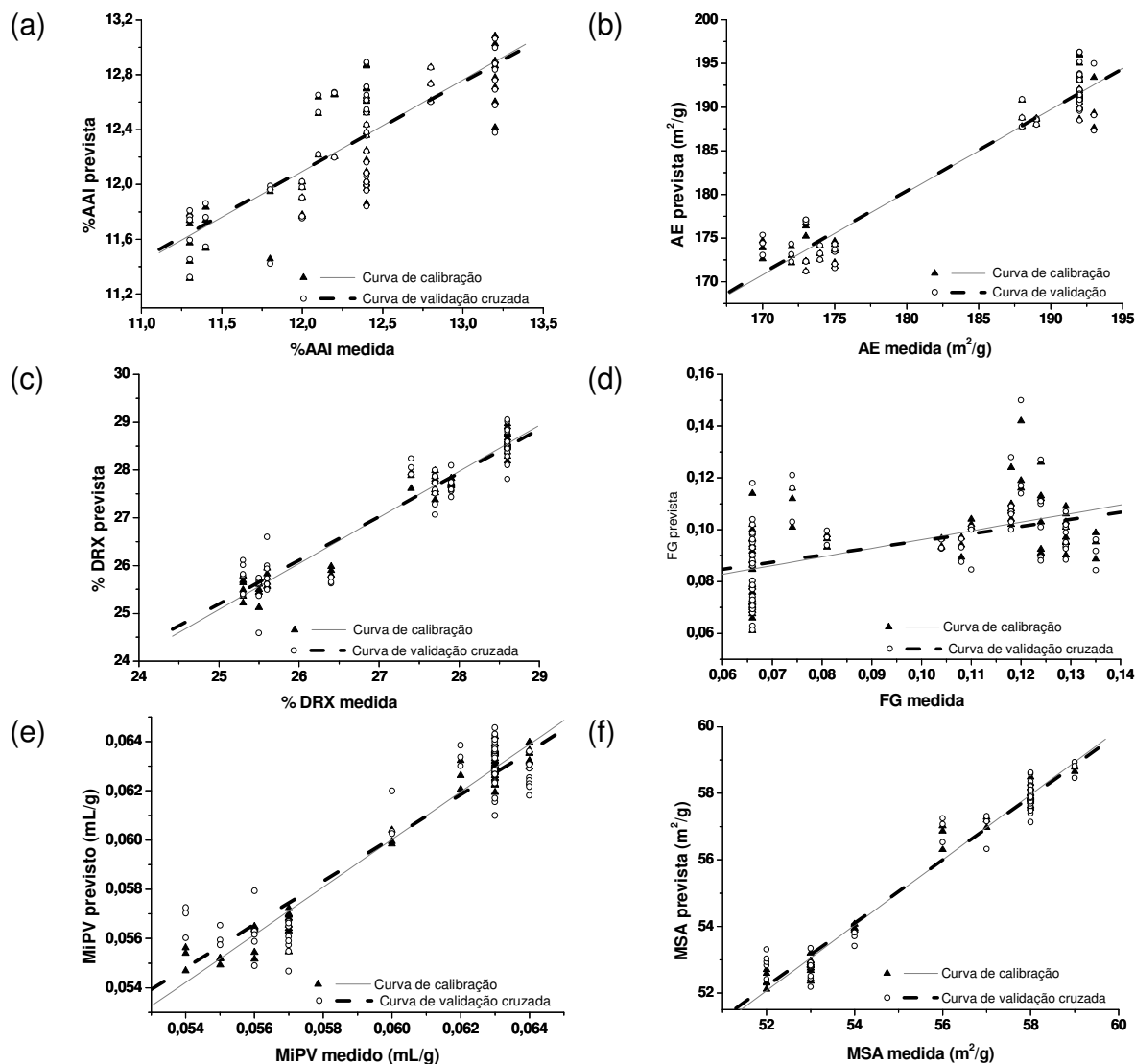


Figura 63: Modelos de calibração e de validação cruzada para (a) AAI, (b) AE, (c) DRX, (d) FG, (e) MiPV e (f) MSA obtidos via PLS 1 para os zeólitos analisados.

Tabela 28: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada para AAI, AE, DRX, FG, MiPV e MSA para os zeólitos estudados.

Elemento	AAI		AE		DRX	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,667013	0,645881	0,947160	0,935915	0,964111	0,913675
Offset	4,091720	4,350461	9,761484	11,90850	0,976757	2,355595
Correlação	0,816709	0,796389	0,973221	0,966686	0,981891	0,947025
RMSE	0,321837	0,337405	2,063902	2,299283	0,246949	0,419332
Elemento	FG		MiPV		MAS	
Parâmetro	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada	Calibração	Validação Cruzada
Slope	0,334026	0,274339	0,966813	0,878657	0,981792	0,949342
Offset	0,062796	0,068318	0,002051	0,007368	1,017007	2,835163
Correlação	0,577950	0,464569	0,982945	0,927039	0,990854	0,977350
RMSE	0,022314	0,024457	0,000631	0,001289	0,337333	0,529299

VI - 4) Fluorescência de raios-X com fonte radioisotópica

VI - 4.1) 1ª análise: Amostras na forma de pó solto

VI - 4.1.1) 75 s de irradiação

O perfil dos espectros obtidos (Figura 64a) mostra o deslocamento do pico de espalhamento Compton, ou seja, o Compton shift, para a direita conforme o aumento da concentração de alumínio presente nas amostras. O Compton Shift, que é claramente observável ao se selecionar o intervalo de 30 a 70 keV (Figura 64b), pode estar sendo provocado pelo fato dos óxidos de Al e Si terem estruturas diferentes e, por isso, vão espalhar o feixe de raios-X diferentemente e por isso haverá o deslocamento do pico Compton.

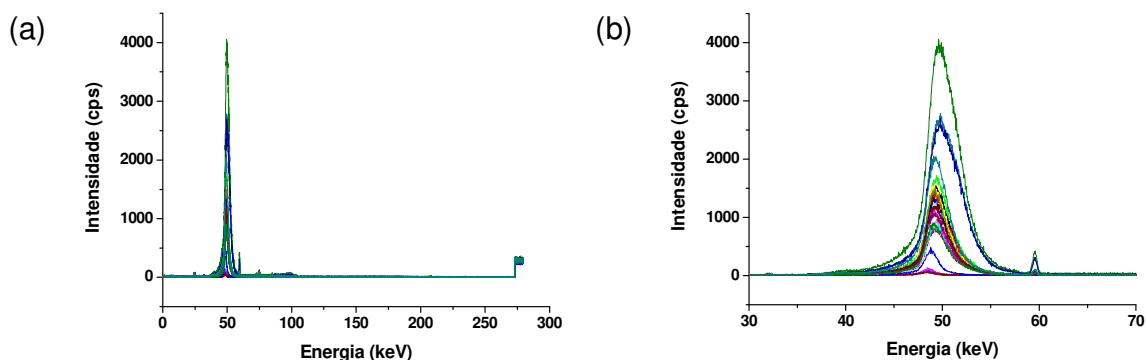


Figura 64: Espectros de raios-X com fonte radioisotópica de ^{241}Am mostrando (a) todo o intervalo espectral e (b) o intervalo de 30 a 70 keV para todas as amostras analisadas.

Através do gráfico de escores do PCA, é possível verificar que todas as replicatas das amostras 12 (15,5% de Al), 13 (17% de Al) e 14 (18,5% de Al) estão bem distante das demais (Figura 65a) e não é possível detectar a classificação dos 3 subgrupos de amostras-padrão (com alta, média e baixa porcentagem de Al). De acordo com o gráfico de resíduos, a amostra 12 é um “outlier”, pois possui alto valor de “leverage” e de variância residual (Figura 65b), enquanto que as amostras 13 e 14 podem ou não ser “outliers” pois só têm alto valor de “leverage”. Pelo fato da amostra 12 ser uma amostra anômala e das amostras 13 e 14 terem grande influência no modelo do PCA, estas foram removidas e um novo PCA foi feito (Figura 66a-c).

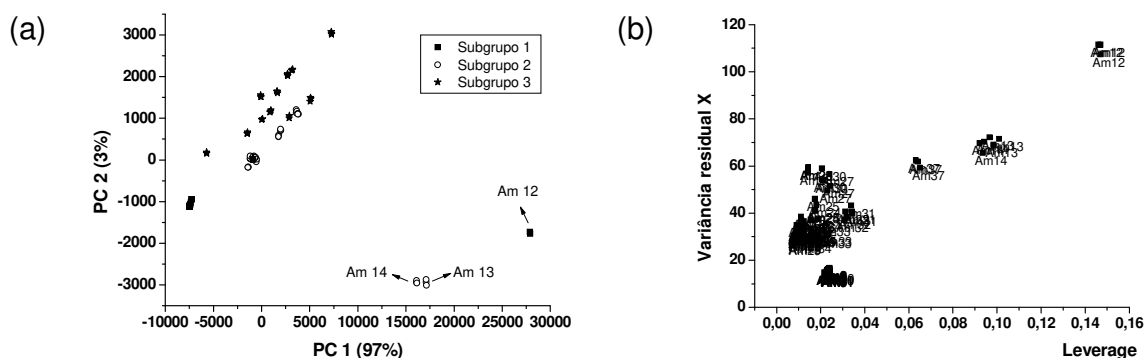


Figura 65: Gráficos (a) de escores do PCA e (b) de resíduos.

A Figura 66a mostra que é possível classificar os três subgrupos de amostras-padrão via PCA. O subgrupo 1 (de menor concentração de Al) é separado dos demais pelo eixo da PC1 enquanto que os subgrupos 2 e 3 estão separados entre si pelo eixo da PC2. Também se verifica que o subgrupo 1

praticamente não apresenta dispersão entre as suas amostras. O subgrupo 2, com concentração intermediária, tem dispersão intermediária entre suas amostras enquanto que o subgrupo 3, que tem a maior concentração de Al, tem alta dispersão entre as suas amostras. Outro fato importante é que as amostras mais diluídas do subgrupo 3 estão no subgrupo 2, talvez devido a similaridade dentre as suas composições. A PC1, que explica 98% da variância, é influenciada pelo espalhamento Compton (pico em 49,37 keV – Figura 66b) e muito provavelmente pela quantidade de oxigênio presente nas amostras. Isto explicaria o porquê da amostra 37 estar na extrema direita deste eixo. Já a PC2 também é influenciada pela região de espalhamento (Figura 66c), ou melhor, pelo Compton Shift, o qual, conforme a Figura 65b, varia entre 48 a 52 keV sendo influenciado pela geometria dos óxidos de Al e Si.

O gráfico de resíduos (Figura 66d) mostra uma menor dispersão das amostras, exceto pela amostra 37, que é a de óxido puro, que apresenta alto “leverage” e pode ser considerada como “outlier”, mas por esta ser um padrão importante por não ter SiO₂, decidiu-se deixá-la no modelo.

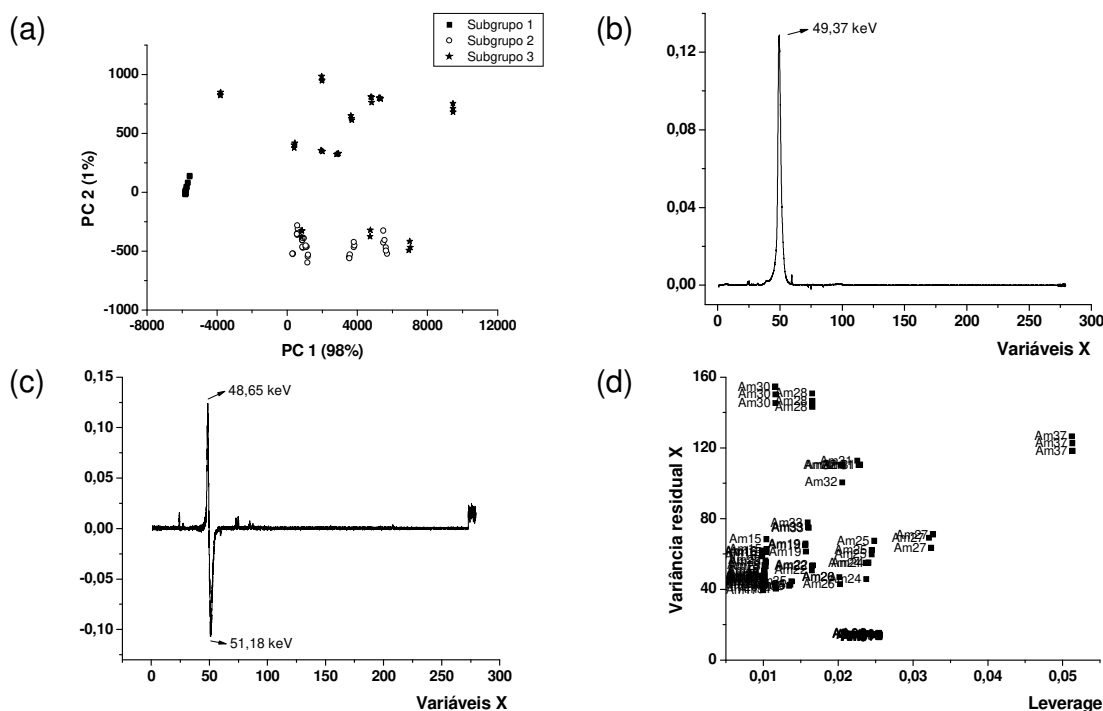


Figura 66: Gráficos (a) de escores do PCA, (b) de loadings para PC 1 (c) de loadings para PC 2 e (d) resíduos de variância explicada para as amostras 1 a 11 e 15 a 37, usando-se todo o espectro de XRF.

Devido ao fato do pico Compton responder por 98% da variância explicada, talvez não necessite usar todo o espectro para classificação multivariada via PCA. Por isso, um terceiro PCA foi feito com um do intervalo de energia bem menor, indo de 30 a 70 keV (Figura 67).

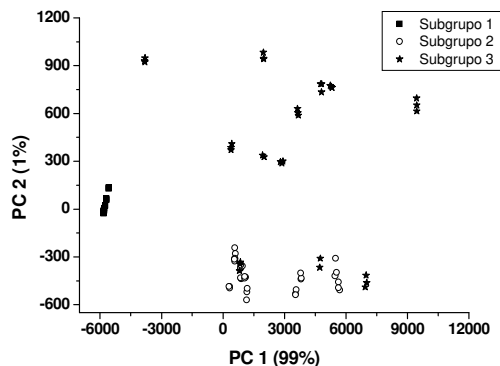


Figura 67: Gráficos de escores do PCA para a região de 30 a 70 keV.

A Figura 67 mostra que não há variação no resultado, utilizando-se somente esta região para o gráfico de escores, sendo a única diferença encontrada no valor da variância da PC1 (indo de 98 para 99%). Assim, pode se dizer que não é necessário utilizar todo o espectro para obter a classificação dos três subgrupos. Por isso, ao se construir os modelos de calibração e validação multivariadas para o AI (Figura 68a), utilizou-se somente o intervalo de 30 a 70 keV.

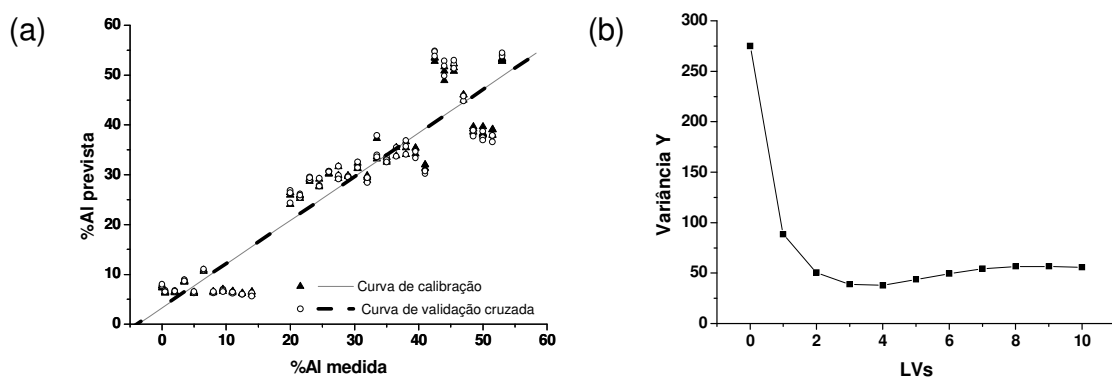


Figura 68: (a) Modelos de calibração e validação multivariadas para o AI e (b) gráfico de variáveis latentes obtidos via PLS 1 usando o intervalo de 30 a 70 keV.

A Figura 68a mostra que tanto a calibração quanto a validação cruzada multivariadas segue também uma divisão entre suas amostras, conforme os subgrupos que elas pertencem, o que provavelmente deve ser devido a diferença da geometria entre os óxidos de Si e Al constituintes nas amostras. A Figura 68b mostra que três LVs são necessárias para a construção dos modelos multivariados, sem sobreposição dos dados ou falta de ajuste. A Tabela 28 mostra os parâmetros quimiométricos para cada modelo multivariado construído para o Al.

Tabela 29: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do Al nas amostras-padrão irradiadas com fonte de raios-X de ^{241}Am por 75 s.

Parâmetro	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,877618	0,872648
Offset	3,282712	3,440373
Correlação	0,936813	0,925358
RMSE	5,744221	6,231547

VI - 4.1.2) 225 s de irradiação

A Figura 69a mostra os espectros de fluorescência de raios-X com fonte isotópica e na Figura 69b observa-se facilmente o deslocamento do pico Compton (Compton Shift).

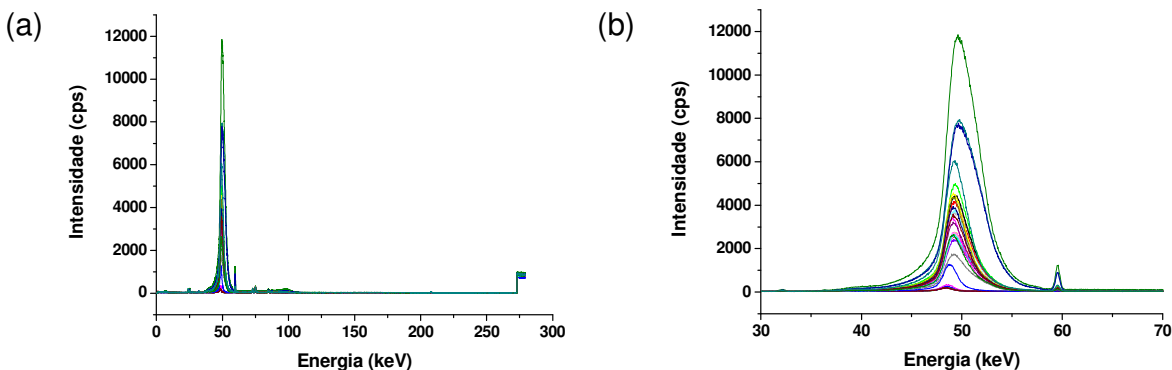


Figura 69: Espectros das amostras 1-11 e 15-37 englobando (a) a região de todo o espectro e (b) a região entre 30 e 70 keV.

Como só houve a variação no tempo de irradiação das amostras, utilizou-se o mesmo intervalo de energia (de 30 a 70 keV) para as análises quimiométricas.

Observa-se que, pela Figura 70a, tanto os resultados com 225 s de irradiação quanto os com 75 s são os mesmos, a classificação dos subgrupos via PCA é a mesma indicando que apenas 75 s de irradiação são suficientes. Com relação aos modelos multivariados (via PLS 1 - Figura 70b) para este tempo de irradiação, foi visto que 4 LVs são suficientes para a sua confecção. A Tabela 30 mostra os parâmetros quimiométricos para cada modelo multivariado construído para o AI.

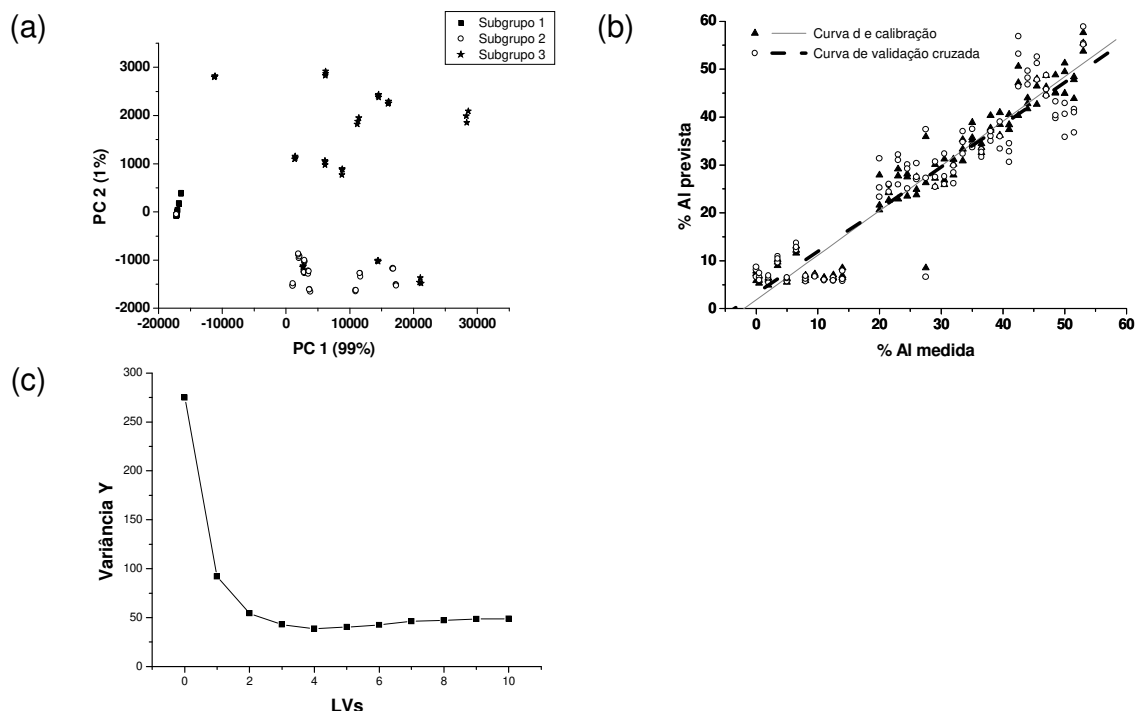


Figura 70: Gráficos de (a) escores do PCA, (b) das curvas de calibração e validação multivariadas para a %AI e (c) de variáveis latentes obtidos via PLS 1 usando-se o intervalo de energia de 30 a 70 keV.

Tabela 30: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do AI nas amostras-padrão irradiadas com fonte de raios-X de ^{241}Am por 225 s.

Parâmetro	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,931288	0,881732
Offset	1,843085	3,131076
Correlação	0,965033	0,926075
RMSE	4,304152	6,210764

A Tabela 30 mostra que há uma melhora nos parâmetros quimiométricos slope, offset e coeficiente de correlação obtidos no modelo de calibração do AI

com o aumento do tempo de irradiação. Já os parâmetros quimiométricos do modelo de validação cruzada obtido para 225s de irradiação praticamente permaneceram inalterados quando se comparado com aqueles obtidos com 75 s de irradiação. Assim, 75 s são suficientes tanto para modelos com PCA quanto com PLS 1 para este tipo de fonte.

VI - 4.2) 2ª Análise: Amostras pastilhadas

Com as amostras pastilhadas objetivou-se diminuir a dispersão das amostras presentes nos subgrupos 2 e 3. Pelos espectros das amostras-padrão pastilhadas, verifica-se que há uma diminuição da intensidade do espalhamento Compton (Figura 71a) devido a maior uniformidade da superfície. Também se observa que o Compton shift já não é tão claro após pastilhadas as amostras (Figura 71b).

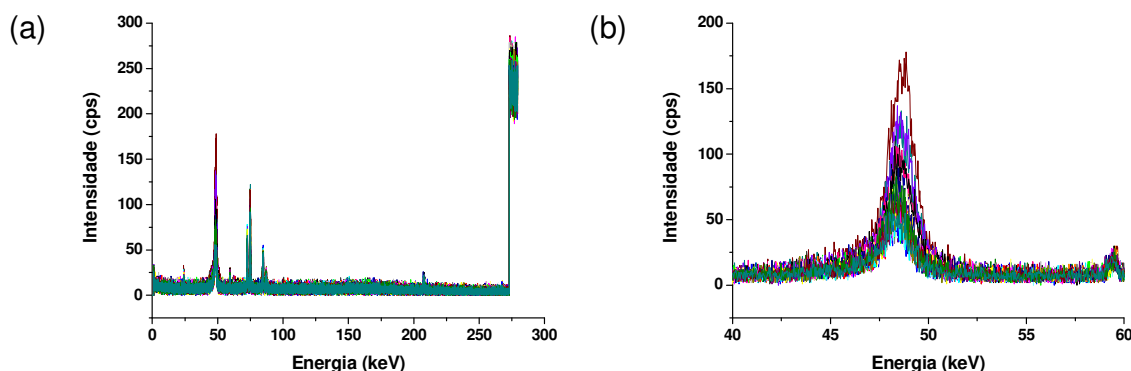


Figura 71: Espectros de raios-X com fonte radioisotópica mostrando (a) todo o intervalo espectral e (b) o intervalo de 40 a 60 keV para todas as amostras-padrão pastilhadas.

Com as amostras pastilhadas (a uma pressão de $2500 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$), é possível verificar pelo PCA (Figura 72) que há uma tendência em classificar os três subgrupos de Al, conforme o eixo da PC2 (onde a concentração deste metal diminui da esquerda para a direita). Porém, as amostras dos subgrupos 1 e 2 estão muito misturados entre si, o que pode ser devido a dois fatores: (a) diminuição da intensidade do espalhamento Compton o qual corrigiria o efeito de auto-absorção entre os picos $K\alpha$ do Al e do Si e (b) fragilidade das pastilhas que,

simplesmente ao serem colocadas no porta-amostras já quebravam. Esta fragilidade das pastilhas aumenta conforme aumenta a quantidade de SiO_2 presente em sua composição.

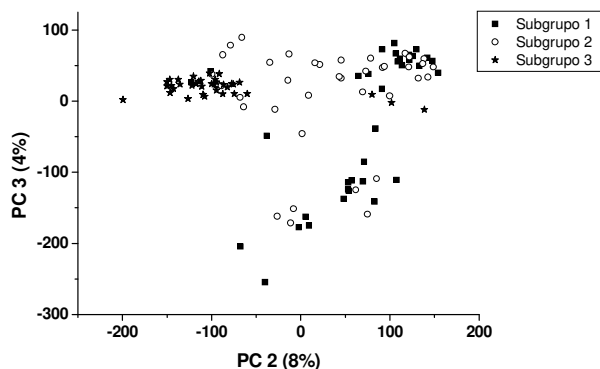


Figura 72: Gráfico de escores do PCA para as amostras padrão pastilhadas, usando-se todo o espectro com fonte de raios-X de ^{241}Am .

Também foi feito PCA para a região do Espalhamento Compton (de 30 a 70 keV) e verificou-se que a quantidade de dados fornecidos por esta região está muito aquém da necessária para a classificação dos 3 subgrupos, conforme mostra a Figura 73.

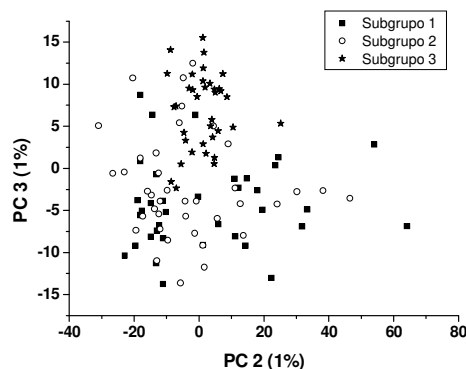


Figura 73: Gráfico de escores do PCA para as amostras-padrão pastilhadas, usando-se somente a região do espalhamento para a fonte de ^{241}Am .

Assim conclui-se que, pastilhando-se as amostras há uma piora no resultado do PCA, pelos seguintes motivos: (a) queda da intensidade do pico Compton, (b) o Compton shift já não é tão claro de ser visto e (c) fragilidade das

amostras, sendo neste último caso necessário o uso de um aglutinante (por exemplo: amido de milho) para dar maior resistência à pastilha; entretanto, um novo modelo quimiométrico considerando a proporção do aglutinante deveria ser feito.

VI - 4.3) Testes de previsão para as amostras-padrão com XRF com fonte de raios-X radioisotópica (^{241}Am)

Estes testes foram realizados com as amostras na sua forma *in natura* com espectros adquiridos durante 75 s usando-se a região de espalhamento (30 a 70 keV), onde os resultados de previsão estão na Tabela 31. Não se obteve uma previsão adequada para a maioria das amostras analisadas e isso pode estar relacionado com a divisão das amostras em grupos ao se construir o modelo de treino. Por isso, mais estudos com fonte de raios-X radioisotópica serão necessários, a fim de se encontrar um modo apropriado para a calibração e a previsão da concentração de Al em amostras-padrão, para posteriormente realizar as análises de amostras reais e mais complexas.

Tabela 31: Análise de previsão multivariada para as amostras-padrão

Amostra	%Al verdadeira	%Al de referência	%Al prevista	Erro*
4	3,62	3,5	9,14	1,52
15	19,94	20,0	27,02	0,35
17	23,10	23,0	30,31	0,31
24	33,52	33,5	35,87	0,07
33	47,07	47,0	45,35	-0,04

* foi calculado da seguinte forma: $(\%Al \text{ prevista} - \%Al \text{ verdadeira})/\%Al \text{ verdadeira}$

VI - 5) Análise por ativação com nêutrons

VI - 5.1) Amostras de fases estacionárias usadas em cromatografia líquida de alta eficiência

Os espectros de NAA das fases estacionárias (Figura 74) foram arranjados numa matriz de dados. Os dados foram centrados na média e submetidos ao PCA para uma análise exploratória inicial.

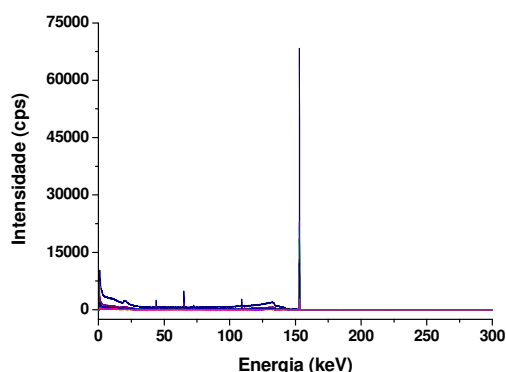


Figura 74: Espectros de NAA para todas as fases estacionárias estudadas.

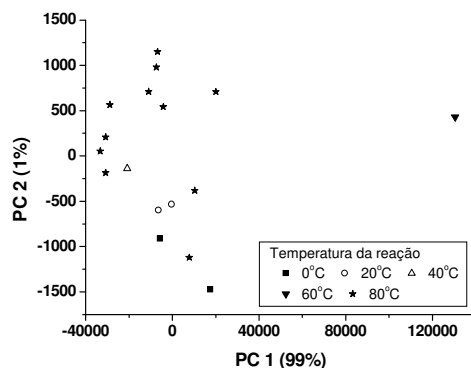
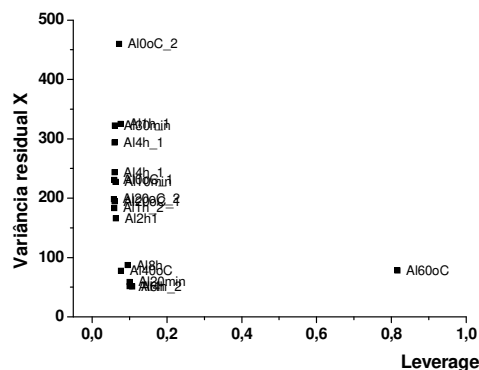


Figura 75: Gráfico de escores do PCA para os espectros de NAA obtidos para todas as fases estacionárias cromatográficas.

A Figura 75 mostra uma tendência em separar as amostras conforme a temperatura do banho termostático usado durante o processo de preparação das fases estacionárias ao longo do eixo da PC2. A amostra “aluminizada” a 60 °C (Al60°C2), embora esteja apresentando o mesmo comportamento das demais,

está muito distante das demais amostras (a extrema direita da PC1) e pelo gráfico de resíduos (Figura 76), percebe-se que esta amostra não é propriamente um “outlier”, mas sim, uma amostra com muita influência no modelo quimiométrico por possuir um alto valor de “leverage”.



VI - 5.2) Amostras de zeólitos

A Figura 78 mostra os espectros obtidos para os zeólitos estudados. É possível, pela Figura 79 notar que há uma tendência em separar as amostras por este parâmetro ao longo do eixo da PC4, onde as amostras U220 tendem a ficar na parte inferior desta PC, enquanto que as U220A tenderem a ficar na parte superior.

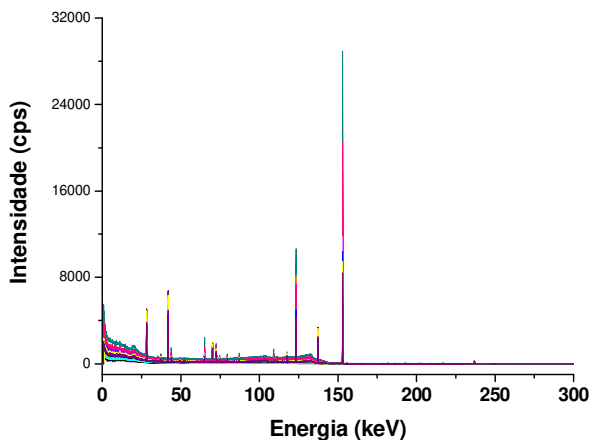


Figura 78: Espectros de NAA para todos os zeólitos estudados.

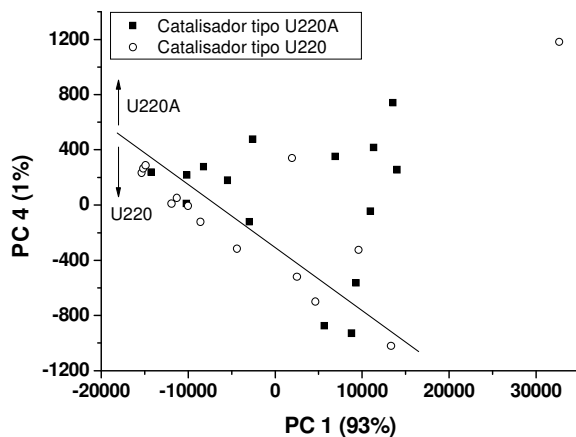


Figura 79: Gráfico de escores para o PCA para o parâmetro “tipo de zeólito” obtido usando-se todo o espectro de NAA.

Devido a proximidade muito grande da %Al presente nas amostras (diferença entre a menor e a maior concentração é de apenas 1,6%), não foi

possível observar nenhuma tendência na separação das amostras conforme o teor de Al (Figura 80).

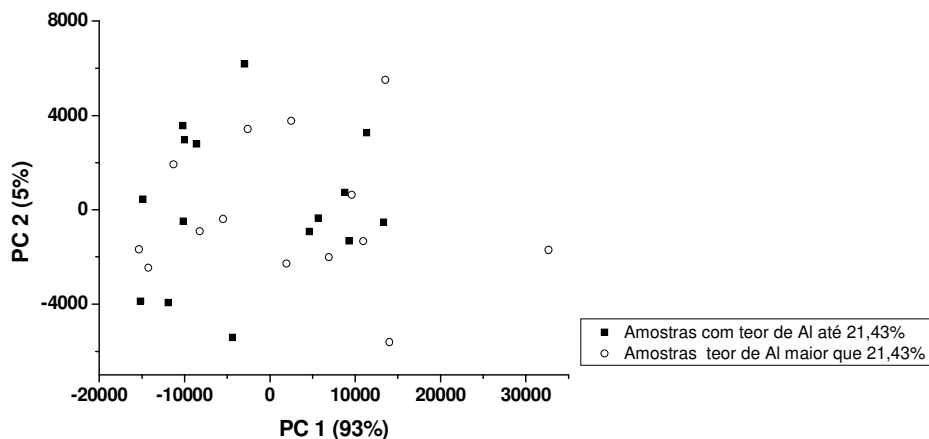


Figura 80: Gráfico de escores para o PCA para o parâmetro "teor de Al" obtido usando-se todo o espectro de NAA.

Os modelos de calibração e de validação cruzada multivariados do Al são apresentados na Figura 81 enquanto que os parâmetros quimiométricos para ambos os modelos são listados na Tabela 32.

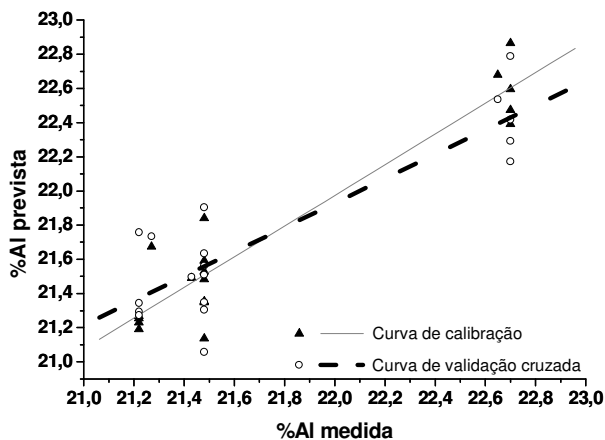


Figura 81: Modelos de calibração e de validação cruzada multivariados para o Al obtidos via PLS 1.

Tabela 32: Parâmetros obtidos via PLS 1 para os modelos de calibração e de validação cruzada do AI para as amostras de zeólito analisadas com NAA.

Parâmetro	Calibração	Validação cruzada
Slope	0,897949	0,713750
Offset	2,218981	6,226796
Correlação	0,947602	0,875400
RMSE	0,190277	0,290154

Capítulo VII – Conclusão

No caso das análises por XRF com fonte de Rh, verifica-se que apenas 75 s de irradiação são suficientes para classificar os 3 subgrupos de amostras (com baixa, média e alta quantidade de Al em amostras com alto teor de SiO₂). Aplicando-se alisamento com média móvel aos espectros há uma melhora no valor da variância explicada, indicando que a influência de ruídos nas análises foi completamente removida, obtendo-se o melhor valor com alisamento por média móvel com segmentos de 29 pontos. Porém, se estes espectros forem alisados excessivamente (neste caso, com segmentos maiores de 29 pontos), pode ocorrer perda de informação relevante, levando a falta de ajuste do modelo. Já para as calibrações via PLS 1, foi possível verificar que o método, além de ser capaz de montar modelos de calibração e validação para Al, consegue o mesmo para Si e O. Porém, para se ter uma boa calibração é necessário 225 s de irradiação/amostra no caso do Al e Si (para o oxigênio, 175 s é suficiente para irradiação/amostra), o que provavelmente se deve ao fato destes elementos serem próximos na Tabela Periódica e possuírem picos de XRF bastante semelhantes. Assim, escolheu-se 225 s como tempo de irradiação ótimo para as finalidades de calibração, validação e testes de previsão (por este ser dependente do PLS 1 para a construção de seus modelos) multivariados.

Os testes de previsão para amostras-padrão forneceram bons valores dos parâmetros %Al, juntamente com a diminuição do desvio entre os valores reais e previstos, indicando que a otimização foi útil para obtenção de bons resultados. Porém para se obter melhores valores de erro seria necessário aumentar o número de amostras-padrão e diminuir o intervalo de concentração de Al entre cada um deles (por exemplo: aumentar de 37 amostras-padrão para 60, diminuindo o intervalo de 1,5 % de Al m/m para 0,5 % de Al m/m). A análise de classificação das amostras-padrão com SIMCA mostrou resultados insatisfatórios, nos quais a maioria das amostras dos 3 conjuntos de previsão estudados foram classificadas em dois subgrupos (ou classes) devido a sobreposição dos

classes, pois o SIMCA (que é baseado no PCA) modela conforme as semelhanças entre os membros da mesma classe. Assim, a amostra a ser analisada será atribuída a uma determinada classe se esta for semelhante o suficiente aos outros membros, se não, será rejeitada. Como havia sobreposição das classes, uma amostra poderia ter características suficientes para ser encaixada em 2 classes.

É importante mencionar que todo o espectro fornece mais informações e melhor separação entre as amostras na análise por PLS 1, pois corrige os problemas (i) da influência do oxigênio da matriz e (ii) o efeito de auto-absorção provocado pelo silício, o qual intensifica o sinal do alumínio devido ao fato do Si emitir fótons característicos além daqueles já produzidos pelo feixe de raios-X da fonte, excitando também o Al ^[1]. Para exemplificar melhor este problema, a Figura 82 mostra a curva univariada de intensidade de silício na presença de concentrações crescentes de Al, onde o efeito de auto-absorção fica claro.

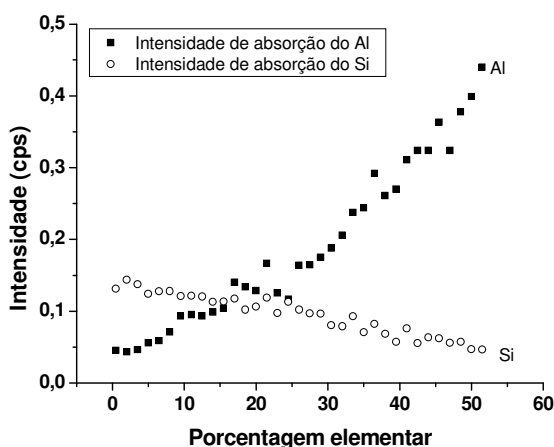


Figura 82: Decréscimo na intensidade de absorção do pico $K\alpha$ do silício (1,74 keV), provocado pela auto-absorção da linha $K\alpha$ do Al (1,48 keV).

Já os testes de previsão de amostras de fases estacionárias usadas em cromatografia mostraram que o tipo de sílica utilizado nas reações de “aluminização” influencia em muito os resultados de previsão para o Al devido a variações em suas próprias características morfológicas, como área superficial, pureza da sílica, estrutura cristalina, tamanho de poros, se é irregular ou não, etc. Esta hipótese é confirmada ao se utilizar uma nova curva com sílica Rainin (tipo de sílica utilizada nas aplicações cromatográficas), nas quais as amostras com

este tipo de sílica mostraram bons resultados. Assim, dependendo do tipo de sílica de interesse, um modelo deve ser confeccionado, evitando desta forma previsão com valores bastante ruins.

Comparando-se os resultados obtidos com o PCA para os espectros obtidos com XRF com fonte de Rh para todas as amostras de aluminossilicatos estudadas (amostras-padrão, fase estacionária, cimento e zeólito), observa-se que é possível classificar as amostras-padrão conforme o teor de Al (alto, médio e baixo) presente nelas, porém, o mesmo não é possível com as amostras mais complexas. Ou seja, quanto mais complexa é a matriz, mais difícil é a sua classificação conforme o teor de Al presente.

O PLS 1 forneceu bons resultados para os modelos de calibração e validação cruzada para o Al para as amostras-padrão, cimento e zeólito. Como os resultados foram bastante promissores para a determinação deste metal, o método proposto por este projeto se mostrou como uma alternativa viável (simples e eficiente) para laboratórios de rotina.

Todos esses aspectos mostram novamente a simplicidade e a eficiência da nova abordagem proposta por este trabalho, além da versatilidade, que também pode ser um ponto chave de uma técnica que está surgindo.

Dessa forma, de acordo com a descrição acima, pode-se ressaltar que o método de quantificação de alumínio em sílica, através da espectroscopia de raios-X e do uso de ferramentas quimiométricas, permite quantificar, com alta detectabilidade (em atmosfera de ar), as diferentes concentrações de Al nas amostras-padrão estudadas. As vantagens do método proposto para a quantificação de Al em matrizes de Si através do uso da XRF com fonte de raios-X de Rh com quimiometria são:

- ✓ Não destruir a amostra.
- ✓ Simplicidade de análise, pois requer mínima ou nenhuma preparação da amostra.
- ✓ Rapidez na obtenção dos espectros.
- ✓ Alta eficiência em se obter resultados.

- ✓ Baixo custo, principalmente operacional quando comparado, por exemplo, com ICP, PIXE e NAA.
- ✓ Não gera resíduos.
- ✓ Corrige os problemas de auto-absorção provocados pelo Si.

Uma desvantagem do método proposto é que a análise, desde a obtenção dos espectros até o seu tratamento de dados com a subsequente obtenção de resultados, é que todo o processo de análise demoraria cerca de uma semana.

Aliando-se XAS as ferramentas quimiométricas (PCA e PLS 1), verifica-se que é possível caracterizar amostras de acordo com o tempo e a temperatura das reações de aluminização. Porém, para se conseguir resultados melhores, seria necessário um maior número de amostras, um feixe de intensidade constante e um melhor modo de se preparar as amostras, a fim de que estas tenham uma superfície mais homogênea. Um número maior de amostras proporcionaria inúmeras vantagens, tais como: uma melhor caracterização para amostras de SiO_2 com camada de Al_2O_3 , diferenciação da SiO_2 empregada nas reações, tendências em separar amostras com maior %Al daquelas com menor concentração e modelos mais adequados de calibração multivariada, conforme mostraram os resultados obtidos com sílicas com camada de TiO_2 usadas em cromatografia.

Empregando a XRF com fonte de radioisotópica de ^{241}Am para as amostras-padrão na forma de pó-solto verificou-se que não há diferenças entre os espectros obtidos nos dois tempos de irradiação. Os resultados obtidos com PCA para os dois tempos de irradiação (75 s e 225 s) são os mesmos para o intervalo de energia de 30 a 70 keV, indicando que não é necessário o uso de um tempo de irradiação maior que 75 s para classificar as amostras conforme o seu teor de Al e para a construção dos modelos multivariados (calibração e validação) para o Al com PLS 1. Com relação ao PCA, deve se mencionar que a separação dos três subgrupos de amostras-padrão é feita provavelmente pela geometria das partículas de SiO_2 (tetraédrica) e Al_2O_3 (octaédrica), as quais irão espalhar a luz da fonte de modo diferente. Como a fonte de ^{241}Am fornece uma região de

espalhamento mais intensa que a da fonte de Rh, foi possível observar este fato somente para a fonte radioisotópica. É interessante observar que o uso de todo espectro neste caso não adiciona nenhuma informação importante para a análise de Al (incluindo o pico $K\alpha$ do Al) devido a grande intensidade da região de espalhamento para esta fonte de raios-X, sendo apenas a região do espalhamento o suficiente para conseguir bons resultados.

Ao se pastilhar as amostras-padrão para irradiação destas com fonte de ^{241}Am , observou-se uma queda no desempenho em se classificar as amostras conforme a quantidade de Al presente, devido ao fato da intensidade de luz espalhada ter sido diminuída e, como a região de espalhamento era quem promovia as “separações” e o restante do intervalo espectral praticamente não influenciava no PCA, com a diminuição da sua intensidade, houve a diminuição da qualidade dos resultados. Assim, no caso desta fonte (de ^{241}Am), determinou-se que as amostras devem estar na forma de pó antes de realizar os testes de previsão do Al presente nelas. A previsão de Al para esta fonte de raios-X mostrou resultados aquém do esperado, sendo que o valor previsto de %Al para três das cinco amostras do conjunto de previsão estavam bastante distantes do valor real. Assim, conclui-se que mais estudos são necessários acerca da previsão de Al para fontes radioisotópicas.

Comparando-se as duas fontes de raios-X estudadas, pode se dizer que ambas podem ser usadas para gerar espectros para análise de Al tanto por PCA quanto por PLS 1, sendo que a de Rh apresenta melhores resultados de PCA, PLS 1 e de previsão para o Al.

Quanto ao estudo feito com NAA (que é uma técnica da espectroscopia gama) aliado a quimiometria, não se obtiveram resultados satisfatórios para todas as análises de PCA, a fim de se verificar uma relação entre “teor de Al” e “espectro”. Isto pode estar relacionado à proximidade da concentração de Al em cada grupo de amostra. Mais estudos relacionando a quimiometria com a espectroscopia gama seriam necessários para preparar um modelo robusto para cada tipo de amostra de aluminossilicatos.

Outro fator importante a destacar é que o método desenvolvido também se mostra capaz de analisar outras propriedades nas amostras estudadas, como:

- ✓ Cimentos: Classificação das amostras em grupos conforme o teor de Ca presente e a origem (Itambé e Votoran) com o PCA.
- ✓ Zeólitos: Classificação do estado de uso do catalisador via PCA.
- ✓ Com o PLS 1, há possibilidade de se construir modelos multivariados para outros elementos presentes tanto para as amostras de cimento quanto nas de zeólito, sendo que, para estes últimos, também é possível determinar alguns parâmetros físicos.

Capítulo VIII – Bibliografia

- [1] Jenkins, R.. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [2] Salvador, V.L.R.. **Introdução a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X**. São Paulo: Shimadzu, 2000.
- [3] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. e Crouch, S.R.. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Philadelphia: Saunders College, 2004.
- [4] Suzuki, T.. X-ray Raman Scattering. Experiment I. **Journal of the Physical Society of Japan**. 22:1139-1150, 1967.
- [5] Mizuno, Y. e Ohmura, Y.. Theory of the X-ray Raman Scattering. **Journal of the Physical Society of Japan**. 22:445-449, 1967.
- [6] Suzuki, T., Kishimoto, T., Kaji, T. e Suzuki, T.. X-ray Raman Scattering. II. Experiment with Cr K α radiation. **Journal of the Physical Society of Japan**. 29: 730-736, 1970.
- [7] Suzuki, T., e Nagasawa, H.. X-ray Raman Scattering. III. The Angular Dependence of the Scattering Intensity. **Journal of the Physical Society of Japan**. 39:1579-1585, 1975.
- [8] Kazuyuki, T., e Udagawa, Y.. X-ray Raman-scattering as a substitute for soft-x-ray extended x-ray-absorption fine-structure. **Physical Review B**. 39:7590-7594, 1989.
- [9] Bueno, M.I.M.S, Castro, M.T.P.O., Souza, A.M., Oliveira, E.B.S., e Teixeira, A.P.. X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. 78: 96-102, 2005.
- [10] Bortoleto, G.C., Pataca, L.C.M. e Bueno, M.I.M.S.. A new application of X-ray scattering using principal component analysis – classification of vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**. 539: 283-287, 2005.
- [11] Verbi, F.M., Pereira-Filho, E.R. e Bueno, M.I.M.S.. Use of X-ray scattering for studies with organic compounds: a case study using paints. **Microchimica Acta**. 150: 131-136, 2005.
- [12] Goraieb, K., Alexandre, T.L. e Bueno, M.I.M.S.. Sucrose inversion monitored by X-ray scattering and chemometrics. **X-Ray Spectrometry**. 36: 241-246, 2007.
- [13] Goraieb, K., Alexandre, T.L. e Bueno, M.I.M.S.. X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light. **Analytica Chimica Acta**. 595: 170-175, 2007.
- [14] Atkins, P. (tradução de Paula, J.). **Atkins: Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- [15] <http://www.lnls.br>, acessado em 03/02/2009
- [16] <http://web.ccr.jussieu.fr/cim2/activites/sax/Yesa.pdf>, acessado em 12/02/2004.
- [17] <http://srs.dl.ac.uk/SXR/technique/NEXAFS>, acessado em 03/02/2009
- [18] http://www-ssrl.slac.stanford.edu/mes/XAFS/XAS_INTRO.htm3, acessado em 03/02/2009
- [19] <http://xafs.org/>, acessado em 03/02/2009.
- [20] Tavares, C.J.M.; **Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo**. Braga: Universidade do Minho (Portugal), tese de doutorado, 2002.
- [21] <http://laqqa.igmm.unicamp.br/Quimiometria.html> acessado em 18/06/2007.
- [22] Ferreira, M.M.C, Antunes, A.M., Melgo, M.S. e Volpe, P.L.O.. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. 22: 724-731, 1999.
- [23] Martens, H. e Naes, T.. **Multivariate Calibration**. Chichester: Wiley, 1980.
- [24] Faber, K. e Kowalski B.R.. Improved prediction error estimates for multivariate calibration by correcting for the measurement error in the reference values. **Applied Spectroscopy**. 51: 660-665, 1997.
- [25] Wold, S., Esbensen, K. e Geladi, P.. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. 2: 37-52, 1987.
- [26] Geladi P, Kowalski B.R.. Partial-least squares regression – A tutorial. **Analytica Chimica Acta** 185: 1-17, 1986.
- [27] Malinowski, E.R. e Howery, D.G.. **Factor Analysis in Chemistry**. New York: Wiley, 1980.

- [28] Brereton, R.G.. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**. 125: 2125-2154, 2000.
- [29] Sjöström, M. e Kowalski, B.R.. A comparison of five pattern recognition methods based on the classification results from six real data bases. **Analytica Chimica Acta**. 112: 11-30, 1979.
- [30] Wold, S., Albano, C., Dun, III, W.J., Esbenson, K., Hellberg, S., Johansson, E. e Sjöström, M.. **Pattern Recognition: Finding and using regularities in multivariate data**. In **Food Research and Data Analysis**. Martens, H. e Russwurm, H., Editores. Essex: Applied Science Publishers, 1983.
- [31] Barros-Neto, B., Scarminio, I.S. e Bruns, R.E.. 25 years of chemometrics in Brazil. **Química Nova**. 29: 1401-1406, 2006.
- [32] Collins, C.H., Braga, G.L. e Bonato P.S.. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.
- [33] Poole, C.H., e Schuette, S.A.. **Contemporary Practice of Chromatography**. New York: Elsevier, 1984.
- [34] Snyder, L.R., Glajch, J.L. e Kirkland, J.J.. **Practical HPLC Method Development**. Chichester: Wiley, 1988.
- [35] Silva, R.B., Collins, K.E. e Collins, C.H.. Effects in high-performance liquid chromatography of a high pH in the mobile phase on poly(methyloctylsiloxane) immobilized by γ -radiation on titanium-grafted silica. **Journal of Chromatography A**. 869: 137-141, 2000.
- [36] Melo, L.F.C. e Jardim, I.C.S.F.. Development of C8 stationary phases immobilized by γ radiation on zirconized silica for high-performance liquid chromatographic applications. **Journal of Chromatography A**. 845: 423-431, 1999.
- [37] Chiaradia, M.C.; **Fases Estacionárias Reversas a Base de Sílica Aluminizada com Poli(metiloctilsiloxano) Imobilizado Térmicamente**. Campinas: IQ/Unicamp, dissertação de mestrado, 2005
- [38] Gushikem, Y., Castro, S.C., Prado, L.L.L. e Nascente, P.A.P.. Aluminum oxide grafted on silica gel surface: study of thermal stability, structure and surface acidity. **Journal of Materials Science**. 35: 449-453, 2000.
- [39] Kubota, L.T., Gushikem, Y. e Moreira, J.C.. Adsorption of chromium(VI) by titanium(IV) oxide coated on a silica gel surface. **Analyst**. 116: 281-283, 1991.
- [40] <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/silicatos2.html>, acessado última vez em 03/02/2009.
- [41] Shriver, D.F., Atkins, P.W. e Langford, C.H.. **Inorganic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [42] http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/aeds_7/extras/lolly-pen-mol.pdf, acessado última vez em 03/02/2009.
- [43] da Luz A.B.. **Zéolitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), 1995.
- [44] Fraile, J.M., García, J.I., Mayoral, J.A., Pires, E., Salvatella, L. e Ten, M.. On the nature of the lewis acid sites of aluminum-modified silica. a theoretical and experimental study. **Journal of Physical Chemistry B**. 103: 1664-1670, 1999.
- [45] http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml, acessado última vez em 03/02/2009.
- [46] <http://www.cimentoitambe.com.br/>, acessado em 03/02/2009.
- [47] Goraieb, K., Lopes, A.S., Sato, C.A., Segatelli, M.G., Silva, V.P., Verzoto J.C. e Bueno, M.I.M.S.. Characterization of Portland cements by x-ray spectrometry allied to chemometrics. **Journal of chemometrics**. 20:455-463, 2006.
- [48] Robson, H., Thompson, R.W. e Franklin, K.C.. **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. London: Elsevier, 2001.

-
- [49] Weast, C.W., Selby, S.M. e Hodgman C.D. (editores) **Handbook of Chemistry and Physics**, 45^a ed., Cleveland: The Chemical Rubber Co, 1965, p. B-148
- [50] Skoog, D.A., Holler, F.J. e Nieman, T.A.. **Principles of Instrumental Analysis**. Philadelphia: Saunders College, 1998.
- [51] Peisach, M., Pillay, A.E., Pineda, C.A.. e Themistocleus, T.. Determination of aluminum and silicon in zeolites by PIXE. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 159: 71-76, 1992.
- [52] Williams, K.R.. Neutron activation analysis of zeolite catalysts. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 212: 361-371, 1996.
- [53] Zhang, B., Yao, S.D., Wang, K., Ding, Z.B., Chen, Z.T., Su, Y.Y., Zhang, G.Y., Ma, H.J., Nie, R. e Zhang Y.W.. PIXE analysis of the Mn-doped content in Ga_{1-x}Mn_xN film grown by LP-MOVPE. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 269: 9-13, 2006.
- [54] <http://www.if.ufrgs.br/pixe/index.htm>, acessado em 03/02/2009.
- [55] Gushikem, Y.. Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ e ZnCl₂ sobre silsesquioxane 3-n-propylpiridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated silica gel. **Colloids and Surface A**. 178: 135-141, 2001.
- [56] Morais, L.S.R. e Jardim, I.C.S.F.. Characterization of a new stationary phase based on microwave immobilized polybutadiene on titanium oxide-modified silica. **Journal of Chromatography A**. 1073: 127-135, 2005.
- [57] Silva, C.R., Airoidi, C., Collins, K.E. e Collins, C.H.. Titanized silica, modified by C18, as promising stationary phases for high pH separations. **Journal of Chromatography A**. 1073: 155-162, 2005.
- [58] Fonseca, D.A., Collins, K.E. e Collins, C.H.. Titanized silica-based stationary phases prepared with thermally and microwave-immobilized poly(methyloctylsiloxane). **Journal of Chromatography A**. 1030: 209-215, 2004.
- [59] Goraieb, K., Bueno, M.I.M.S., Collins, C.H. e Collins, K.E.. X-ray absorption and X-ray fluorescence for the characterization of titanium oxide-modified HPLC silicas. **X-Ray Spectrometry**. 35: 101-105, 2006.
- [60] Silva, R.B. e Collins, C.H.. Chromatographic evaluation of radiation-immobilized poly(methyloctylsiloxane) on titanium-grafted silica. **Journal of Chromatography A**. 845: 417-422, 1999.
- [61] Ruiz-Lopes, M.F. e Muños-Paez, A. A theoretical study of the XANES spectra of rutile and anatase. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 3: 8981-8990, 1991.
- [62] Atkins, M., Glasser, F.P. e Jack, J.J. Zeolite P in cements: Its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species. **Waste Management**. 15: 127-135, 1995.
- [63] Graham, L.J., Goguel, R.L. e St John, D.A.. Use of strontium isotopes to determine the origin of cement in concretes. Case examples from New Zealand. **Cement and Concrete Research**. 30: 1105-1111, 2000.