

IFUSP/P 567
B.I.F. - USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PUBLICAÇÕES

INSTITUTO DE FÍSICA
CAIXA POSTAL 20516
01498 - SÃO PAULO - SP
BRASIL

IFUSP/P-567

S/SNO: 2133230



O MÉTODO PIXE COMO INSTRUMENTO MICROANALÍTICO

Manfredo Harri Tabacniks

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Fevereiro/1986

O METODO PIXE COMO INSTRUMENTO MICROANALITICO

Manfredo Harri Tabacniks
Grupo de Estudos de poluição do Ar
Instituto de Física da USP

O MÉTODO PIXE COMO INSTRUMENTO MICROANALÍTICO*

Manfredo Harri Tabacniks

Grupo de Estudos de Poluição do Ar

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

INTRODUÇÃO

O "PIXE" (Particle Induced X-Ray Emission) é um método de análise multielementar, não destrutivo, sensível e rápido. Em alguns minutos de irradiação, por exemplo, o PIXE-SP, operado pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar - GEPA, e instalado no acelerador Pelletron do IFUSP, mede até o limite de $0.1 \mu\text{g}$ (5 ppm), quaisquer elementos com $Z > 10$, contidos numa amostra.

Basicamente, no PIXE irradia-se um alvo constituído de uma amostra qualquer, com um feixe de prótons, alfas ou íons mais pesados, que lhe induzem a emissão de Raios-X característicos dos elementos constituintes por meio da promoção de elétrons de camadas mais internas. A análise da energia e do número de fótons característicos no espectro de Raios-X detectado, permite determinar quantitativamente os elementos constituintes da amostra. O PIXE por isso é insensível à especiação química, pois não mede o estado iônico dos elementos analisados.

A sensibilidade do PIXE é normalmente situada entre a da espectroscopia óptica e a da ativação por nêutrons. Tem a vantagem de ser relativamente constante ao longo da tabela periódica - do He ao U, em oposição à da ativação por nêutrons, que pode variar muito de um elemento para outro. Sua precisão varia de 5% a 30% dependendo do elemento analisado e do método numérico adotado na análise dos espectros de Raios-X. Sua acurácia depende essencialmente dos alvos padrões utilizados para a calibração. Como a maioria dos laboratórios, inclusive o GEPA, adquirem os padrões dos mesmos fornecedores (Micromatter), que garantem seus padrões em 5%, esta é também a acurácia média dos PIXE.

As amostras podem ser pequenas, da ordem de 0.1 mm . Para amostras menores, o PIXE pode evoluir para sondas, cuja dimensão limitada essencialmente pela óptica do feixe, situa-se atualmente em torno de $1 \mu\text{m}$ (Legge, 1984). Normalmente o PIXE funciona em vácuo (10^{-5} a 10^{-7} t), existindo entretanto cerca de 25 laboratórios com feixe externo (Williams, 1984) em que as amostras são irradiadas em pressão atmosférica.

O PIXE é internacionalmente reconhecido como um bom método analítico. Tem apresentado rápido desenvolvimento e inúmeras aplicações nos mais variados campos do conhecimento humano. Na última conferência trianual de PIXE por exemplo, promovida em Heidelberg, na Alemanha em 1983, (Martin, 1984), dos 140 trabalhos apresentados, contam-se 88 em áreas que vão desde ciências biomédicas, poluição do ar e estudos em aerossóis, até aplicações em arqueologia.

BREVE HISTORICO DO PIXE

Como sabemos, os Raios-X foram descobertos em 1895 por Roentgen, mas apenas em 1910 tem-se evidências de espectros

*Seminário apresentado na VIII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil, São Lourenço, MG, 31/08 a 04/09/1985.

A ser publicado nos Anais da VIII Reunião de Trabalho Sobre Física Nuclear no Brasil.

característicos elementares (Barkla, 1911). Moseley descobre a lei que leva seu nome, em 1912 (Moseley, 1912) e relaciona a frequência da radiação característica com o número atômico do elemento emissor. Inicia-se aí a possibilidade de identificar um elemento químico a partir de seu espectro de Raios-X. Essa técnica, denominada Fluorescência de Raios-X (XRF), é aplicada a partir de 1920 e se torna comercial em meados de 1950, utilizando detectores dispersivos em comprimento de onda (reflexão de Bragg em cristal móvel e detector proporcional). Em 1960 é desenvolvido o detector de Si(Li) e em 1970, Johansson sugere o método PIXE (Johansson, 1970), aliando a altíssima seção de choque de produção de Raios-X induzida por prótons, com a detecção dispersiva em energia permitida pelo novo detector de Si(Li). Em 1976 aproximada e simultaneamente, verificam-se a operação do PIXE no acelerador Van der Graaf na PUC-RJ (veja Montenegro, 1977) e a do PIXE-SP, instalado pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar - GEPA, no acelerador Pelletron do IFUSP (Orsini, 1977). Em 1981, o GEPA consegue aprovar junto à FINEP, com apoio da Secretaria Especial do Meio Ambiente - SEMA, um projeto para avaliação da qualidade do ar em vários locais no Brasil, calcado essencialmente no PIXE-SP, como principal método analítico, que então se encontrava instalado e operacional. Na figura 1 é apresentado um diagrama da câmara de irradiação do Sistema PIXE-SP.

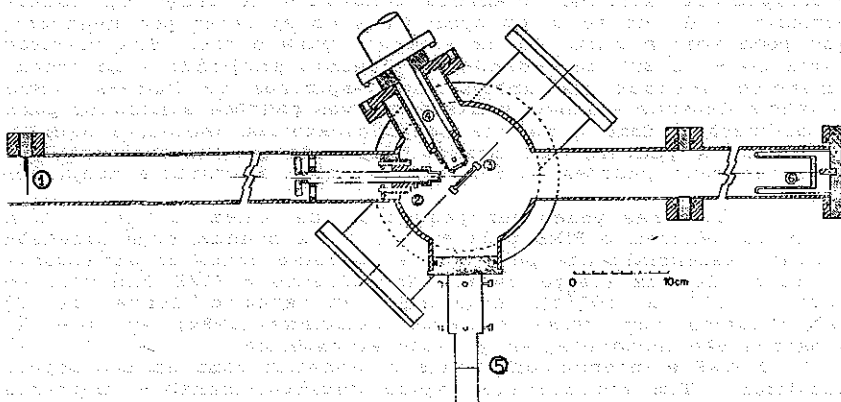


Figura 1. Diagrama da câmara PIXE-SP. 1) Folha difusora do feixe, 2) colimador do feixe, 3) porta alvos, 4) detector de Si(Li) com absorvedor de Raios-X em frente à janela, 5) luneta para observação, 6) copo de Faraday.

TEORIA DO METODO PIXE

A fórmula básica do PIXE dita que o número de Raios-X N_x , é proporcional ao produto dos seguintes fatores: A seção de choque de produção de Raios-X, σ_x ; o ângulo sólido de

deteção, Ω ; a transmitância dos Raios-X no alvo e no absorvedor de Raios-X colocado em frente ao detector, T_1 e T_2 ; a eficiência de detecção do Si(Li), ϵ ; o perfil transversal do feixe, $P(x,y)$ e a distribuição de massa no alvo, $M(x,y,z)$ (Johansson, 1976; Tabacniks 1983).

$$dN_x = \sigma_x \Omega T_1 T_2 \epsilon P(x,y) M(x,y,z) dx dy dz \quad (1)$$

A função assim escrita não estabelece uma relação única entre a massa irradiada e o número de Raios-X detectados. Para uma relação unívoca é necessário supor algumas condições de trabalho: Supõe-se Ω constante e igual ao valor médio; para alvos finos pode-se escrever $T_1=1$ e $\sigma_x(E) = \sigma_x(E_0)$ que passam a não depender da energia do feixe incidente (Tabacniks, 1983); o feixe é homogeneizado, o que permite escrever $P(x,y)=P$, de forma que a integral remanescente seja trivial resultando na massa total irradiada, m , independentemente de sua distribuição.

$$m = \int M(x,y,z) dx dy dz \quad (2)$$

Para homogeneizar o feixe, utiliza-se no PIXE-SP uma fina folha de Ni com 2,5µm de espessura montada a 74cm do alvo. Outros métodos podem ser utilizados: desfocalização no último quadrupolo e/ou varredura do feixe no alvo por meio de defletores magnéticos ou eletrostáticos.

Tabela 1. Definição e unidades dos símbolos nas fórmulas do PIXE

símbolo	definição	unidade
σ_x	seção de choque de produção de Raios-X	barn
Ω	ângulo sólido de detecção	sr
ϵ	eficiência de detecção do Si(Li)	
q	carga unitária da partícula incidente	
A	átomo grama do elemento alvo	g
T_2	transmitância do absorvedor de Raios-X	
s	área da seção transversal do feixe	cm ²
m	massa elementar na área irradiada	ng ⁻¹
R	fator de resposta do PIXE	ng ⁻¹ µC ⁻¹
Q	carga de feixe acumulada	µC

Com as condições acima e unidades definidas na Tabela 1, chega-se à fórmula de trabalho do PIXE em que o número de Raios-X detectados, N_x , é proporcional ao fator de resposta, R do sistema, à carga acumulada e à massa total irradiada:

$$N_x = R Q m \quad (3)$$

onde,

$$R = \frac{3761 \Omega \epsilon \sigma_x T_2}{4\pi q A s} \quad (4)$$

Na determinação de R podem-se utilizar valores da literatura para as seções de choque de produção de Raios-X e dados do arranjo experimental tais como: eficiência do detector, ângulo sólido de detecção etc. ou obtê-lo diretamente a partir de alvos padrões calibrados e elementares, semelhantes as amostras a serem analisadas. Este último procedimento, adotado pelo GEPA, tem a vantagem de evitar erros sistemáticos que venham comprometer a acurácia da calibração.

Para estabelecer o íon e a energia ideal de operação do PIXE pode-se utilizar a lei de escala que relaciona a seção de choque de produção de Raios-X (Merzbacher, 1958):

$$\sigma(Z, E, M) = Z^2 \sigma(Z=1, E', M') \quad \text{onde} \quad \frac{E}{M} = \frac{E'}{M'}$$

A energia do feixe deve ser baixa para não excitar reações nucleares e alta o suficiente para se obter alta produção de Raios-X, pois que sua seção de choque depende em primeira aproximação da quarta potência da energia (Merzbacher, 1958). 2MeV/uma é a energia que tem sido adotada internacionalmente como sendo um bom compromisso entre a sensibilidade e a produção de Raios-X.

O LIMITE DE DETECÇÃO DO PIXE

A medida de uma linha de Raios-X envolve sempre a integral de um pico sobre um fundo que deve ser descontado. O limite de detecção pode ser definido como a massa equivalente ao menor pico com N_p contagens que pode positivamente ser detectado sobre um fundo com N_b contagens (veja Figura 2a). O critério internacionalmente adotado: $N_p > 3 N_b$ corresponde a probabilidade de 0.13% de falsa detecção de um pico e define em função das contagens de fundo, o limite de detecção do sistema analítico.

O fundo é geralmente composto pela adição de linhas discretas de contaminantes do substrato, com um fundo contínuo em todo o espectro, composto principalmente e na ordem de importância de:

1. Radiação de freamento de elétrons secundários;
2. Radiação de freamento dos íons incidentes;
3. Espalhamento Compton de raios gama de reações nucleares e
4. Radiação de freamento de elétrons acelerados por eletrização de alvo isolante.

Os tres primeiros são processos físicos inerentes ao método. Podem ser atenuados porém não evitados. O último pode ser evitado com um arranjo experimental adequado (Varier, 1985).

Os elétrons secundários, são gerados pelo mesmo processo que

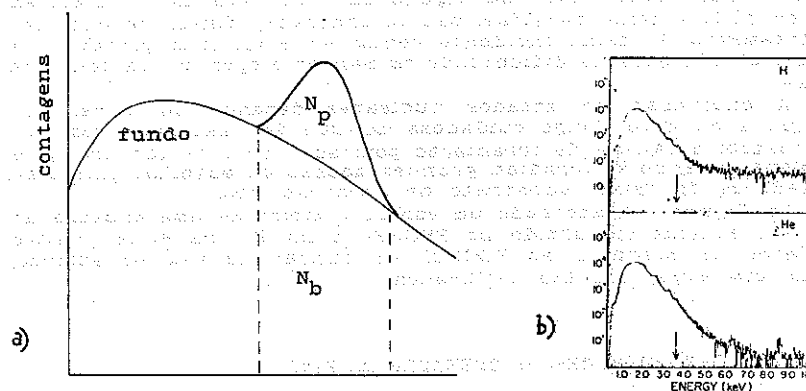


Figura 2. a) definição dos parâmetros para cálculo do limite de detecção. b) Espectros de fundo contínuo de Mylar irradiado por diferentes feixes, todos com 1.7MeV/uma. A seta marca T_m (de Watson, 1974).

ioniza os átomos cujos espectros se deseja observar. Sua inevitável radiação de freamento ocorre dentro do próprio alvo sendo impossível sua eliminação. Sua energia é limitada pela máxima energia transferível para um elétron livre $T_m = 4MmE/(M+m)^2 = 4mE/M$ que é da ordem de alguns KeV, justamente a energia de parte dos Raios-X observados. A montagem do detector em ângulos trazeiros, permite diminuir um pouco a radiação de fundo, devido a anisotropia da radiação de freamento dos elétrons secundários cujo máximo ocorre a 90 graus (Kaji, 1977) e, mais importante, diminui a probabilidade de espalhamento de partículas do feixe na direção do detector, que geram grandes pulsos eletrônicos instabilizando a linha de base, com conseqüente perda de resolução.

Na Figura 2b temos exemplos de um espectros de fundo obtidos irradiando Mylar ($C_{10}H_8O_4$) com $530\mu g/cm^2$ com feixes de prótons e alfas, ambos com 1.7MeV/uma. A seta marca T_m . A seção de choque de produção de radiação de freamento das partículas incidentes é proporcional a diferença entre as razões carga/massa do alvo e do feixe (Folkmann, 1974):

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto \left(\frac{Z_1}{A_1} - \frac{Z}{A} \right) \quad (5)$$

Para elementos leves, tais quais se analisam no PIXE-SP, a relação $Z/A \approx 1/2$ sugere a utilização de feixes com $Z_1/A_1 \approx 1/2$, de

forma a atenuar a radiação de freamento do feixe incidente, efeito também observável na figura 2b. De fato, no PIXE-SP, em que se utiliza feixe de alfas, não se observa o fundo de radiação de freamento do feixe incidente comum em PIXES com prótons. A contrapartida está na dificuldade em manter e operar uma fonte de alfas.

A excitação de estados nucleares depende do feixe, sua energia e do alvo. Exige cuidadosa seleção dos materiais com que se constrói a câmara de irradiação pois sua contribuição apenas é relevante quando se irradiam grandes massas de material tais como colimadores de feixe, substrato de amostras, etc.

Na Figura 3 é mostrado um espectro típico de uma amostra de aerossol atmosférico obtido no PIXE-SP e na Figura 4 um gráfico do Fator de Resposta do PIXE-SP em função do número atômico, obtido com alvos padrões calibrados.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PIXE

Até aqui se demonstrou a viabilidade técnica do PIXE, porém isso não basta para tê-lo como sistema analítico operacional e confiável capaz de concorrer em tempo, qualidade e custo com outros métodos similares.

O tempo de irradiação é definido numa solução de compromisso entre a estatística necessária no espectro e a máxima corrente de feixe permitida. Os fatores que limitam a corrente do feixe são a taxa de contagens no detector, que deve permanecer abaixo de no máximo 3 a 5kHz, definida essencialmente pela eletrônica de aquisição de dados (tempo morto, resolução e saturação), e o aquecimento do alvo, que pode até ser destruído, dependendo da intensidade do feixe.

É também necessário instalar um controle de qualidade que assegure a calibração do sistema, sua reprodutibilidade e acurácia, a homogeneidade do feixe, a correta centralização do alvo (a torre de alvos do PIXE-SP permite ajustes X-Y externos à câmara verificados por meio de uma luneta) e finalmente a anotação redundante de dados da irradiação, que garanta a correta associação do espectro armazenado com a amostra irradiada.

Econveniente que a análise de espectros seja computadorizada e automatizada, considerando que numa seção de 24 horas de PIXE, podem-se obter até algumas centenas de espectros. Para isso utiliza-se no GEPA, o programa HEX (Kaufmann, 1977), desenvolvido na Universidade Estadual da Flórida que, a partir de condições iniciais e uma vasta biblioteca de dados com as energias, intensidades das linhas e coeficientes de absorção de Raios-X, determina automaticamente a composição elementar da amostra, descontando o fundo, interferências, superposição de picos e a autoabsorção de Raios-X no alvo. Apesar dos eventuais erros sistemáticos introduzidos na análise automática de espectros, esta reduz os erros aleatórios do tratamento manual, aumentando a reprodutibilidade do sistema.

Na Tabela 2 são listadas algumas características do Sistema PIXE-SP.

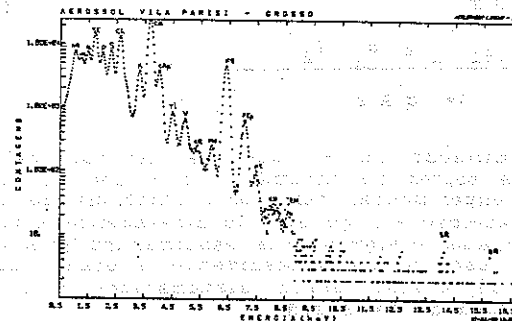


Figura 3. Espectro de uma amostra irradiada no PIXE-SP.

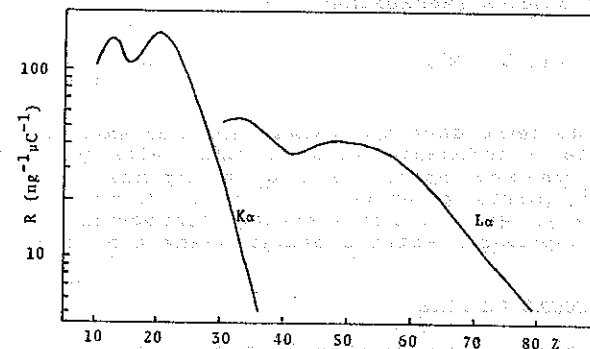


Figura 4. Fator de Resposta do PIXE-SP.

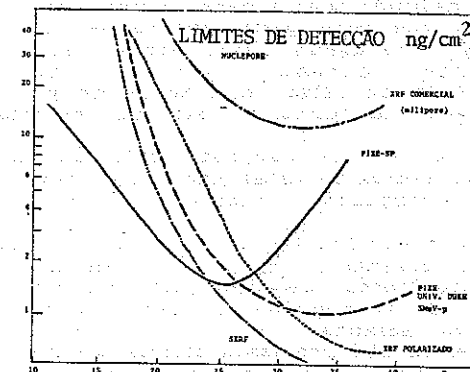


Figura 5. Limites de detecção do PIXE-SP e de outros sistemas analíticos.

Tabela 2. Principais características do PIXE-SP:

feixe	alfa 8MeV
corrente	1-10 nA
tempo médio de irradiação	10 minutos
taxa de contagens	3 KHz

OUTROS METODOS ANALITICOS

Dentre os vários métodos analíticos existentes a Fluorescência de Raios-X, XRF é bastante similar ao PIXE e seu mais forte concorrente. A começar pela sua simplicidade: Uma fonte de alta tensão (50kV, 20W) e um pequeno tubo de Raios-X fazem na XRF o que no PIXE é feito por um acelerador de partículas. Existem atualmente equipamentos de XRF do tamanho de uma escrivaninha que contem a fonte de Raios-X, um porta amostras, um detector de Si(Li), uma bomba de vácuo e um micro-computador para aquisição de dados e análise de espectros.

A diferença fundamental entre a XRF e o PIXE está no modo de excitação dos Raios-X, pois ambos utilizam o mesmo sistema de aquisição e análise de espectros. A excitação por ftons gera um grande fundo contínuo por espalhamento do feixe no alvo, tem baixa seção de choque para elementos leves (Na, Mg, Al, Si) e exige de 2 a 4 condições diferentes (ânodo e alta tensão) para cobrir todos os elementos da tabela periódica com limite de detecção aceitável. De forma geral a XRF tem limite de detecção cerca de 100 vezes o do PIXE, do Na ao Si, 10 vezes para elementos com $16 < Z < 40$ e da mesma ordem para elementos com $Z > 40$. Atualmente vem sendo estudado um aperfeiçoamento que praticamente iguala a XRF ao PIXE. É o feixe de Raios-X polarizado que diminui seu espalhamento no alvo, com conseqüente redução do fundo contínuo.

Uma nova e excelente fonte de Raios-X para XRF parece ser a radiação Synchrotron (veja Chen, 1984). É direcional, intensa, sintonizável e linearmente polarizada. A XRF com radiação Synchrotron, SXRF, tem limites de detecção parecidos, ou até melhores que os do PIXE, como se observa na Figura 4, onde se comparam os limites de detecção de amostras em Nuclepora no PIXE-SP, no PIXE da Universidade de Duque - EUA (prbtos com 3MeV), de um XRF comercial (Wheeler, 1979) de um XRF polarizado e de um SXRF (Chen, 1984). Note que o PIXE-SP foi otimizado para detectar elementos leves $Z < 30$ que são importantes traçadores em aerossóis atmosféricos.

APLICAÇÃO DO PIXE EM PESQUISA DE AEROSSÓIS ATMOSFERICOS

O aerossol atmosférico é o sistema composto pela mistura de pequenas partículas sólidas ou líquidas em suspensão numa fase gasosa, que neste caso é o ar. Na sua caracterização, que também contribui para a avaliação da qualidade do ar, o aerossol é encarado como um sistema qualquer, com propriedades físicas e químicas cujo comportamento se pretende determinar e prever,

através de modelamentos adequados.

O aerossol atmosférico é gerado majoritariamente, pelo menos por enquanto, por fonte naturais (Hidy, 1984): poeira do solo, incêndios florestais, vulcões, sal marinho etc. Atualmente a contaminação antropogênica por emissões diretas é estimada em 25% das emissões naturais. A Figura 6a ilustra genericamente os principais processos de produção e evolução do particulado. De forma geral processos químicos, de combustão e emissões gasosas com posterior conversão gás-partícula, geram preferencialmente partículas finas com $d < 2.5 \mu\text{m}$, enquanto que processos mecânicos tais como abrasão, vento e manipulação de materiais geram preferencialmente particulado grosso com $d > 2.5 \mu\text{m}$. A Figura 6b mostra uma distribuição típica de massa em função do diâmetro da partícula. São duas distribuições log-normais distintas e independentes, uma para a fração fina, e outra para a fração grossa do particulado.

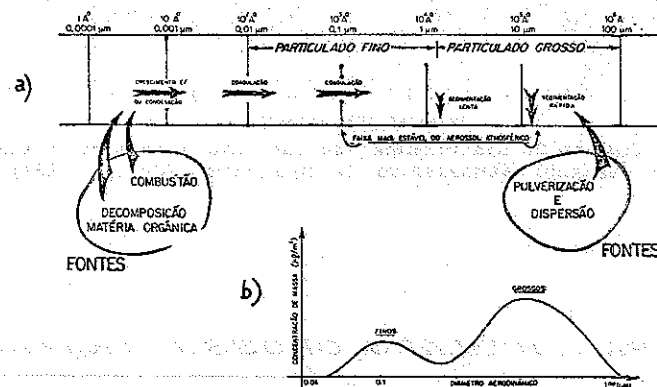


Figura 6. a) Fontes principais e dimensões da matéria particulada no aerossol atmosférico. b) Distribuição de massa em função do diâmetro aerodinâmico do particulado.

A determinação da concentração da matéria particulada no ar, sua distribuição de concentrações em função do tamanho da partícula e sua distribuição elementar (ou química) são parâmetros importantes na avaliação da qualidade do ar e ao mesmo tempo permitem o estudo de seu comportamento na atmosfera.

Nas Figuras 7 e 8 vemos alguns exemplos de parâmetros medidos em aerossóis atmosféricos. Na Figura 7 são mostradas curvas de distribuição de tamanho para alguns elementos medidos em São Paulo nos anos de 1976, 1977, 1978, 1980 e 1981. Chama atenção, inicialmente, a relativa estabilidade da estrutura do aerossol em função do tempo. Verifica-se também a preferência de alguns elementos pela moda fina tais como S, Zn e Pb, traçadores de processos de combustão, enquanto outros como Si, Ca e Fe,

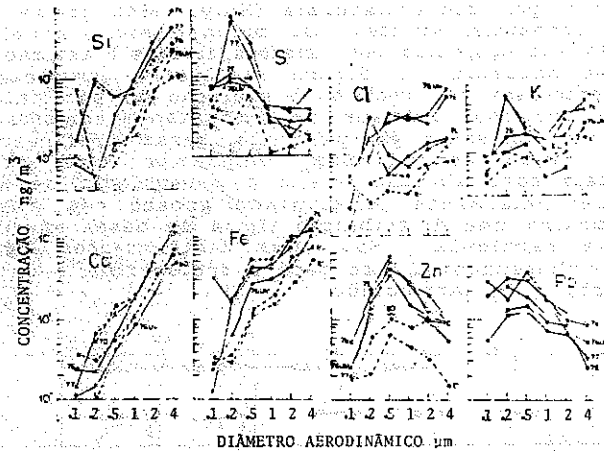


Figura 7. Curvas de distribuição de tamanho para alguns elementos traço no aerossol atmosférico de São Paulo (Orsini, 1984).

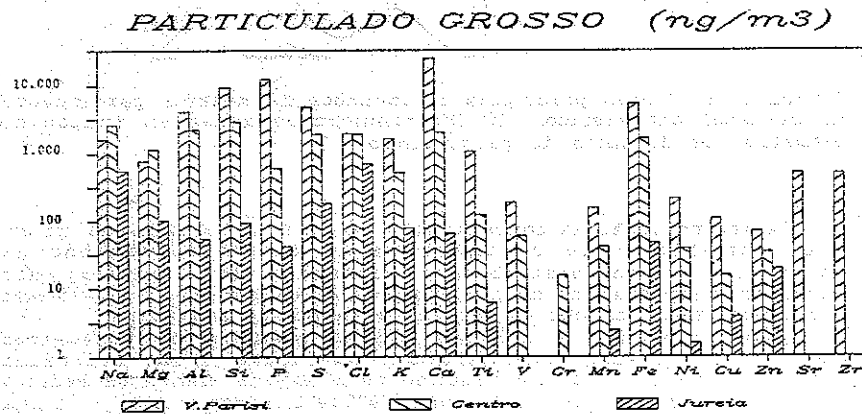


Figura 8. Concentração média de elementos-traço no particulado grosso do aerossol atmosférico de Vila Parisi, Centro de Cubatão 4/82 (Orsini, 1982) e em Juréia, 9/82-8/83 (Orsini, 1983).

traçadores de poeira do solo, aparecem na moda grossa. K e Cl tem comportamento bimodal indicando provavelmente mais de uma fonte principal. Na Figura 8 temos as concentrações elementares médias de particulado grosso medido em Vila Parisi e Centro de Cubatão em maio de 1982. A título de comparação mostram-se também dados da Estação Ecológica da Juréia (litoral sul de São Paulo), em que certamente o ar pode ser considerado limpo. O excesso de Si, P, Ca, Sr e Zr em Vila Parisi foi identificado como devido às emissões na manipulação de rocha fosfática pelas fábricas de fertilizante locais (Orsini, 1982).

Os dados apresentados nas Figuras 7 e 8 são o ponto de partida para a análise de um aerossol. Tem-se indicações de fontes majoritárias, níveis de concentração e qualidade do ar. Uma análise mais aprofundada exige métodos mais elaborados. Utilizam-se para isso os chamados modelos de dispersão e de receptores. Modelos de dispersão são modelos preditivos em que a partir da taxa de emissão e condições atmosféricas tenta-se prever as concentrações em torno da fonte. Aplicações desse modelo podem ser encontradas nas referências (Orsini, 1980; Kerr, 1984). Modelos receptores, pelo contrário, partem das concentrações medidas num receptor (qualquer sorvedouro de aerossol) e procuram determinar o rateio de fontes que contribuíram na formação desse aerossol. Tais modelos fazem uso intensivo da estrutura interna do aerossol sendo particularmente adequados a dados de concentrações elementares tais como os obtidos em análises de PIXE e XRF.

MODELOS RECEPTORES APLICADOS AO ESTUDO DE AEROSSOIS ATMOSFÉRICOS

Como se pode ver na Figura 9 a emissão de cada fonte carrega consigo uma estrutura definida de elementos-traço denominada assinatura da fonte. Sendo assim, pode-se modelar o aerossol de uma região, como sendo uma mistura (combinação linear) das emissões dessas fontes, para então determinar a estrutura e o rateio das fontes e estudar o comportamento desse aerossol, quanto às suas distribuições, estabilidade, coeficientes de difusão, etc. Esse modelamento, supõe implicitamente a conservação da massa e despreza possíveis modificações das assinaturas no transporte da fonte ao receptor.

Os principais modelos receptores atualmente em uso no GEPA que se aproveitam da enorme quantidade de informações obtidas na análise elementar de um aerossol são: O Modelo de Balanço de Massa, MBM, (veja Gordon, 1980) e a Análise de Fatores Principais, AFP (veja Thurston, 1985).

No MBM decompõem-se um aerossol em uma combinação linear de várias fontes visando ratear a massa amostrada. Utiliza-se para isso a composição elementar do aerossol medido (pode ser de uma única amostra) e as assinaturas de categorias de fontes (medidas ou da literatura). Um programa de computador executa uma regressão por mínimos quadrados, pois que normalmente um sistema com cerca de 4 a 10 fontes e 20 elementos-traço encontra-se superestimado, e fornece a estrutura de fontes local. Na realidade o processo é bem mais complexo, pois envolve a manipulação de erros experimentais, tanto nos elementos-traço

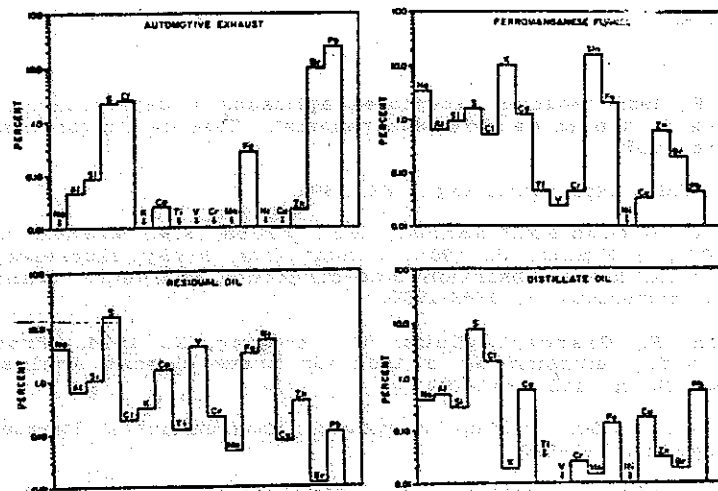


Figura 9. Assinaturas de algumas fontes de material particulado.

medidos, como nas assinaturas fornecidas e depende muito do pesquisador na escolha adequada das categorias de fontes sobre as quais se realiza a regressão. Em regiões remotas, com poucas fontes o trabalho é mais simples, como se vê na Tabela 3, em que se determina a estrutura da média do particulado grosso, amostrado na Reserva Ecológica da Juréia, onde apenas 4 fontes foram detectadas (SO₄ é uma fonte "artificial" que dá conta do processo de conversão gas-partícula dos gases SO₂ e H₂S) e 70% da massa do aerossol explicada (Artaxo, 1985).

Tabela 3. Análise por Modelo de Balanço de Massa do particulado grosso amostrado em Juréia. Valores em ng/m³. IN=O indica elemento excluído da regressão. LV são elementos leves não medidos pelo PIXE mas citados nas assinaturas.(Artaxo, 1985)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	382.5	---	4867.1	443.1	388.9	3883.9	223.2
NA	1	386.3	559.8	397.9	376.1	15.8	6.0	---
MG	1	35.4	122.8	53.8	49.4	12.8	7.7	---
AL	0	39.4	54.9	91.1	33.5	55.4	2.1	---
SI	1	66.1	93.3	155.6	21.8	194.8	0.9	---
P	0	16.6	42.1	18.4	---	0.6	8.9	---
S	1	76.2	185.8	185.8	58.8	0.2	14.5	111.3
CL	1	71.8	711.2	722.2	713.5	0.2	8.5	---
K	1	32.5	76.6	88.5	14.9	6.8	59.8	---
CA	1	42.7	85.7	65.1	25.1	12.3	27.7	---
TI	0	4.6	8.1	4.6	0.6	3.4	---	---
MN	0	1.9	2.4	3.3	---	0.6	2.7	---
FE	1	15.3	47.4	34.6	4.1	29.9	0.6	---
NI	0	0.9	1.5	0.1	---	0.1	0.1	---
CU	0	4.2	3.8	0.1	---	0.1	0.4	---
ZN	0	24.9	19.8	0.5	---	0.1	0.4	---
BR	0	6.3	15.9	2.6	---	0.1	---	---
MASSA=		13582.	8691.	1743.	668.	3944.	335.	
ERRO =			2078.	172.	235.	2845.	291.	
FRAÇÃO=			188.8%	26.1%	10.8%	58.8%	5.8%	

Na análise de fatores principais, AFP, procura-se extrair informações sobre a estrutura interna da matriz de variância-covariância de uma coleção de dados multivariados. No nosso caso, parte-se de um conjunto de medidas (20 a 40 amostras) todas submetidas à análise elementar, que fornece cerca de 20 atributos (composição elementar) para cada amostra. A técnica básica da AFP consiste na extração de autovalores e autovetores da matriz de correlação, retendo apenas aqueles estatisticamente significantes e truncando a solução obtida, a seguir roda-se ortogonalmente esse conjunto de soluções, maximizando os fatores principais retidos, para finalmente interpretar esses fatores como fontes de aerossol. O método é poderoso e matematicamente complexo. Fornece como saída a qualificação das fontes dominantes através de suas correlações com cada elemento amostrado. Sua principal desvantagem está em não fornecer o rateio de fontes, ou seja quantificar a participação de cada fonte no aerossol, pois que os dados elementares de entrada são normalizados para média zero e desvio padrão unitário. Na tabela 4 vê-se o resultado de uma análise por AFP realizada nos mesmos dados de Juréia para a qual se aplicou o MBM (Artaxo, 1985). As fontes F1 a F4 (note que não se utiliza nenhuma assinatura nem informação sobre as fontes) foram posteriormente identificadas como sendo plantas, solo, mar e calcário. Os valores entre parentesis são a variância explicada de cada elemento ou fonte. As plantas explicam 39.3% da variância dos dados, o solo 25%, o mar 11.2% e o calcário 10.2%, sendo que esse conjunto de fontes explicou 86% da variabilidade dos dados amostrados em Juréia. A comunalidade é a soma das variâncias elementares (para maior clareza somente os elementos majoritários aparecem na tabela) e mostra o quanto da variância de cada elemento foi explicada.

Tabela 4. Análise por AFP do particulado grosso de Juréia.

	FATOR FONTE AUTOVALOR % VARIANCIA	F1 PLANTAS 5.10 (39.31)	F2 SOLO 3.24 (25.01)	F3 MAR 1.45 (11.21)	F4 CALCAREO 1.33 (10.21)
	COMUNAL.				
NA	0.94				NA(0.93)
MG	0.71				MG(0.81)
AL	1.00				AL(0.91)
SI	0.85				SI(0.90)
P	0.70				P(0.70)
S	0.89				S(0.83)
CL	0.82				CL(0.85)
K	0.88				K(0.91)
CA	0.85				CA(0.57)
TI	0.89				TI(0.79)
MN	0.94				MN(0.91)
FE	0.88				FE(0.91)

CONCLUSOES

O método PIXE tem sido valioso e insubstituível em estudos de poluição do ar. Pode-se afirmar sem erro que o grande avanço do GEPA nessa área no Brasil, deve-se muito à sua capacidade analítica, permitindo-lhe executar projeto introduzindo no País avançada tecnologia de controle de poluição do ar baseada nos modelos acima descritos. A conveniente integração entre amostradores, o método PIXE e modelos de análise - MBM, AFP, etc, tem se mostrado operacional mesmo nas duras condições por que tem passado a Universidade Brasileira e proporcionado novos e interessantes resultados. Devido a alta sensibilidade do PIXE os amostradores utilizados pelo GEPA podem ser leves e pequenos, podendo facilmente amostrar aerossóis em locais com pouquíssima infraestrutura e até mesmo sem energia elétrica tais como na Antártica, Amazônia, Jureia e outros.

Pouco se pode fazer para aperfeiçoar o PIXE. Do ponto de vista técnico a criação de vacâncias em camadas internas e a emissão de Raios-X está bem compreendida com boa concordância das seções de choque teóricas e experimentais. Atualmente tem havido algum interesse em estudar a criação e ionização de orbitais moleculares no PIXE. Procuram-se efeitos que possam ser utilizados na especificação química dos elementos detectados, por enquanto, com poucos resultados práticos. Tecnicamente alguns avanços podem ser de interesse: Uma eletrônica mais rápida poderia diminuir o tempo de irradiação por amostra e aumentar o rendimento do PIXE; Detectores com melhor resolução e sensíveis aos Raios-X de elementos com $Z < 11$ são certamente bem-vindos; Os programas de análise de espectros de Raios-X poderiam ser melhorados e ter sua execução acelerada. A microsonda de PIXE é um método poderoso que poderia analisar as partículas individualmente quanto ao tamanho e composição elementar. E porém um método extremamente caro, provavelmente não acessível a países e laboratórios "pobres".

A XRF é um forte concorrente para análise de grandes massas "bulk", principalmente quando se usa feixe polarizado que apresenta essencialmente os mesmos limites de detecção que o PIXE. Entretanto ainda não existe nenhum equipamento comercial que adote essa solução.

De forma geral, o PIXE é um método consolidado e conhecido. Seu custo, quando se inclui o acelerador de partículas, não permite sua instalação per se, exceto nos casos em que há grande demanda, mas é sempre possível instalá-lo em laboratórios que já disponham de um acelerador e que desejam dedicar algum tempo de máquina à pesquisas em física aplicada.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Poluição do Ar a cujos integrantes devo, além do apoio diário, os dados e tabelas sobre aerossóis atmosféricos ora apresentados. O apoio institucional que o grupo tem recebido no IFUSP, particularmente no Departamento de Física Experimental e no Laboratório Pelletron, transparece no avanço e no trabalho que o GEPA tem apresentado.

REFERENCIAS

Artaxo, P.; 1985. "Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos". Tese de Doutorado, Inst. Fis. USP.

Barkla, C.G.; 1911. Phil.Mag., 22, 396.

Chen J.R., Gordon, B.M., Hanson, A.L., Jones, K.W., Kraner, H.W., Chao, E.C.T., e Minkin, J.; 1984. "Synchrotron x-ray fluorescence and extended x-ray absorption fine structure analysis". Scanning Electron Microscopy 4, 1483-1500.

Folkmann, F., Gaarde, C., Huus, T. e Kemp, K.; 1974. "Proton induced x-ray emission as a tool for trace element analysis". Nucl.Instr.Meth. 116, 487-499.

Gordon, G.E.; 1980. "Receptor Models". Environmental Science & Technology 14, 792-800.

Hidy, P.K.; 1980. "Aerosols - An Industrial and Environmental Science". Academic Press, New York.

Johansson, T.B., Akselsson, R. and Johansson, S.A.; 1970. "X-Ray analysis: elemental trace analysis at the 10-12g level". Nucl.Instr.Meth. 84, 141.

Johansson, S.A.E. and Johansson, T.B.; 1976. "Analytical application of Particle Induced X-Ray Emission". Nucl.Instr.Meth. 137, 473-516.

Legge, G.J.F.; 1984. "Microprobes and their application to PIXE analysis". Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 231-B3, 561-571.

Kaufmann H.C., Akselsson K.R. and Courtney W.J.; 1977. "REX, a computer programme for PIXE analysis". Nucl.Instr.Meth. 142, 251-257.

Kerr, A.A.F.S.; 1983. "Caracterização física do aerossol atmosférico de Cubatão e uma experiência de aplicação de modelos de dispersão por pluma gaussiana". Dissertação de Mestrado, Inst. Fis. USP.

Martin, B.; 1984. "Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications" - Proceedings da "Third International Conference on PIXE and its Analytical Applications". Heidelberg, Julho 18-22 (1983) - Nucl.Instr.Meth. 231-B3

Merzbacher, E., e Lewis, H.W.; 1958. "X-Ray production by heavy charged particles". Handbuch de Physik 34, 166-192.

Micromatter Co. Rt 1 Box 72B, Eastsound, Washington 98245

Montenegro, E.C., 1977. "Contribuição ao método de análise de elementos por espectroscopia de raios-X induzidos por prótons". Dissertação de mestrado - Departamento de Física da PUC - Rio de Janeiro (fevereiro de 1977).

Moseley, H.G.J.; 1912. "High-frequency spectra of the elements". Phil.Mag. 26, 1024.

Orsini, C.Q. e Bouères L.C.; 1977. "A PIXE system for air pollution studies in South America". Nucl.Instr.Meth. 142, 27-32.

Orsini, C.M.Q., Rodrigues, D., Barolli, E., Feitosa, M.I., Artaxo, P., Germano, T.G., Souza, V.; 1980. "Impactos atmosféricos de usinas termoeletricas a resíduos sólidos". Preprint IFUSP/P-234.

Orsini, C.M.Q., Artaxo, P., Tabacniks, M.H., Soares, V.L. e Germano, T.G.; 1982. "Avaliação preliminar da qualidade do ar de Cubatão". Relatório final da experiência SEMA/IFUSP. Inst.Fis. USP.

Orsini, C.M.Q., Kerr, A.A.F.S., Andrade, F., Tabacniks, M.H., Artaxo, P., Germano, T.G. e Soares, V.L.; 1983. "Relatório anual do projeto: Avaliação da qualidade do ar de áreas críticas e naturais brasileiras". Inst. Fis. USP.

Orsini, C.Q., Artaxo, P., e Tabacniks, M.H.; 1984. "Trace elements in the urban aerosol of Sao Paulo". Ciência e Cultura 36-5, 823-827.

Tabacniks M.H.; 1983. "Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar". Dissertação de mestrado, Inst. Fis. USP.

Thurston, G.D., Spengler, J.D.; 1985. "A quantitative assesment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston". Atmospheric Environment 19-1, 9-25.

Varier, K.M., Nayak, A.K., Mehta, G.K.; 1985. "On the bremsstrahlung background in the PIXE spectra of thick non-conducting targets". Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. B10/11, 671-673.

Wheeler, D.; 1979. "Accuracy in x-ray spectrochemical analysis as related to sample preparation". Simpósio: X-Ray Fluorescence Analysis in Agrochemistry; Tzinao Institute, Moscou, Rússia. em EG&G ORTEC TEF4111 operating manual.

Williams, E.T.; 1984. "PIXE analysis with external beams: Systems and applications". Nucl.Instr.Meth. in Phys.Res. 231-B3, 211-219.